



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

**Influência da biota na acumulação de metais
pesados nos sedimentos superficiais do estuário do
rio Jaguaribe, praia de Ponta Grossa e praia de
Arpoeira, Ceará.**

TIAGO FARIAS PERES

FORTALEZA - CE

2012

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

**Influência da biota na acumulação de metais
pesados nos sedimentos superficiais do estuário do
rio Jaguaribe, praia de Ponta Grossa e praia de
Arpoeira, Ceará.**

TIAGO FARIAS PERES

ORIENTADORA: Dra. ROZANE VALENTE MARINS

FORTALEZA - CE

2012

Influência da biota na acumulação de metais pesados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe , praia de Ponta Grossa e praia de Arpoeira, Ceará.

TIAGO FARIAS PERES

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

Orientadora: Profa. Dra. Rozane Valente Marins

FORTALEZA - CE

2012

“Dedico aos meus pais Tadeu e Maria pelo amor, dedicação, confiança e apoio em todas as fases de minha vida”.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos é uma das partes mais agradável de escrever em uma dissertação. É quando se recordam os bons momentos vividos e as dificuldades superadas. Foram muitas as pessoas que ajudaram a manter o equilíbrio necessário, entre razão e emoção, para desenvolver esse trabalho. E com isso faço questão em agradecer. Talvez não tenha qualquer significado para muitos, mas todos foram muito importantes um dia.

A professora Dr. Rozane Valente Marins pela orientação, paciência, dedicação e por ter-me abrido às portas do laboratório de Biogeoquímica Costeira da UFC;

Ao professor Luiz Drude de Lacerda pela contribuição na definição das linhas do trabalho e pelas críticas construtivas;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de Materiais Continente-Oceano (INCT-TMCOcean) pelo apoio financeiro;

Ao Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR - UFC pelo curso de mestrado em Ciências Marinhas Tropicais, oferecido;

A todos os funcionários e professores do LABOMAR pelo convívio, amizade e auxílio durante todos estes anos;

Aos meus companheiros e colegas de turma (Mestrado 2010) pelo auxílio, apoio, e amizade durante o dia a dia do trabalho;

Aos membros da banca examinadora, Professora Dr. Rozane Valente Marins, Dr. Francisco José da Silva Dias e Dr. Luiz Drude de Lacerda, pelas críticas e colaborações;

Aos meus amigos e colegas de trabalho que tornaram estes dias menos cansativos e mais prazerosos, pois sem eles não teria conseguido. José Edvar (Zé Bigode), Moisés Bezerra (mano), Breno Costa, Talita Maia, Janaína Santos, Francisco José de Paula F. (Junior Piauí), Luiz Bezerra (Buda), Louize Fonseca, Andreia da Consolação, Isabel (banda), Franzé, Lincoln, Marcia Vanessa, Mario, Regina Celia, Isabelle Caracas, Beatriz França, Ingra, Karla, Mariany, Pedro, Roseline torres, Victor, Milena, Izadora, Beatriz lima e Caio (Calça coladinha);

Em especial a Karen Oliveira que esteve do meu lado nos momentos mais difíceis e angustiantes, que passou por várias provas de paciência e sempre esteve ali me ajudando;

Aos meus pais que sempre me apoiaram por mais que não concordassem, sempre estavam ali para dar apoio. Sem dúvida, foram o combustível para minha caminhada;
A Deus, pela vida, força, saúde, pelas oportunidades, pelas conquistas, pelas derrotas e dificuldades e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais, sem as quais nada disso teria acontecido.

Os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

Em ambientes aquáticos, a distribuição de elementos e compostos químicos é controlada por processos químicos, físicos e biológicos que determinam seus teores na coluna de água, sólidos suspensos e nos sedimentos. Metais-traço como o de chumbo, cobre e zinco são grande relevância ambiental e podem ser retidos em sedimentos estuarino e costeiros. Porém, a presença de organismos colonizadores dos sedimentos superficiais pode alterar o seu tempo de residência e disponibilidade em sedimentos. Este trabalho objetivou quantificar a acumulação dos metais cobre, zinco e chumbo nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe e região costeira de Icapuí e Acaraú e avaliar a capacidade de alteração de organismos colonizadores (*Mytella* sp., *Avicennia* sp., *Uca* sp. e *Halodule* sp.) na retenção de elementos traços. Foram coletados perfis de sedimento sem cobertura, com *Mytella* sp., *Avicennia* sp., *Uca* sp. e *Halodule* sp. utilizando amostrador de tubo de PVC de 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. Os perfis foram seccionados em camadas de 5 em 5 cm, com exceção dos perfis colonizados por *Halodule* sp., que foram seccionados de 1 em 1 cm. A matéria orgânica (MO%) foi determinada por gravimetria. Foi realizada caracterização granulométrica. A quantificação dos metais em sedimento realizada por espectrofotometria de absorção atômica de chama a partir dos extratos obtidos da digestão de 1g de amostra da fração total de sedimento (em duplicata), digeridas em micro-ondas, com 12 mL de água régia (100%) (3HCl: 1HNO₃). Para o tratamento estatístico das variáveis analisadas foi empregada análises de Correlação de Pearson (r). Os resultados encontrados nas concentrações de metais traço apontaram variações significativas nos sedimentos superficiais na planície de maré na região de Icapuí e Acaraú (CE) e no estuário do rio Jaguaribe (CE). O substrato colonizado por *Mytella* sp. apresentou maiores concentrações de sedimentos finos, MO, Fe, Mn e Al quando comparados com sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. e caranguejos (*Uca* sp.). Os substratos colonizados por *Mytella* sp. competiram entre os carreadores geoquímicos, onde o Fe e o Mn predominaram como carreadores. O comportamento dos metais no sedimento colonizado por Caranguejos (*Uca* sp.) não está associado aos principais carreadores geoquímico, indicando que este tipo de colonização altera a capacidade retentora deste substrato. Já os sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. apresentaram forte associação com os principais carreadores geoquímico, teores de finos, MO, Fe, Mn e Al, porém a retenção para os metais-traço Cu, Zn e Pb foram menores que em sedimentos sem cobertura. Os sedimentos colonizados por *Halodule* sp., na praia de ponta grossa apresentaram maiores teores de finos, MO, Zn, Cu, Pb, Fe e Mn, quando comparados com a praia de Arpoeira. Os resultados indicam que provavelmente as maiores deposições de Fe e Mn assim como de metais – traço (Cu, Zn e Pb) na praia de Ponta grossa são decorrentes dos maiores teores de finos e MO. Os principais carreadores geoquímicos nestes ambientes foram: Mn, Al, MO (%) e Finos (%). Na praia de Arpoeira – Acaraú (CE) as deposições sedimentares dos perfis colonizados por *Halodule* sp. não sofreram influência dos organismos.

Palavras-chave: Rio Jaguaribe, *Halodule* sp., *Mytella* sp., bioturbação, metais-traço.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1.2 Metais em Sedimentos Costeiros.....	13
1.3 Processos Físicos e Químicos em Sedimentos que Afetam Retenção de Elementos Químicos	16
1.3.1 Zonação Química em Sedimentos	16
1.3.2 Matéria Orgânica em Sedimentos e sua Degradação	17
1.3.4 A Presença de Ferro, Manganês e Enxofre nos Sedimentos	19
1.4 Breve Histórico do Desenvolvimento da região do Baixo Jaguaribe	21
2. OBJETIVO	27
2.1 Objetivo Geral	27
2.2 Objetivos Específicos	27
3. ÁREA DE ESTUDO	28
3.1 A bacia de drenagem do rio Jaguaribe e sua região de estuarina	28
3.1.1 Pontos Amostrados no estuário do rio Jaguaribe.....	29
3.2 Áreas Costeiras	30
3.2.1 Ponta Grossa – Icapuí-CE.....	30
3.4 Praia de Arpoeira - Acaraú – CE	32
4. METODOLOGIA	33
4.1 Amostragem	33
4.1.1 Distribuição espacial dos pontos de amostragem.....	33
4.1.2 Amostragem no estuário do rio Jaguaribe	34
4.2 Metodologia analítica	35
4.2.1 Determinação dos teores de metais em sedimentos.....	35
4.2.2 Determinação do teor de matéria orgânica (MO).....	39
4.2.3 Caracterização Granulométrica	39
4.2.4 Análise estatística	40
4.3 Fator de Enriquecimento Específico	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Influência da cobertura biótica sobre a acumulação de metais sem sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe (CE)	43
5.1.1 Distribuição Granulométrica dos Sedimentos.....	43
5.1.2 Distribuição espacial dos percentuais de matéria orgânica (MO) em perfis sedimentares colonizados por organismos e sem cobertura.....	45
5.1.3 Distribuição de Al, Fe e Mn em Perfis Sedimentares Coletados no Estuário do rio Jaguaribe (CE)	47
5.1.4 Caracterização da Influência dos Substratos não Colonizados e Colonizados Sobre a Distribuição Geoquímica de Cu, Zn e Pb.....	51
5.1.4.1 Distribuição dos metais e correlações geoquímicas nos perfis não colonizados.	51
5.1.4.2 Distribuição dos metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por <i>Mytella</i> sp.....	54

5.1.4.3 Distribuição de metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por caranguejos (<i>Uca</i> sp.).	56
5.1.4.4 Distribuição de metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por <i>Avicennia</i> sp..	57
5.2 Influência da Biota (<i>Halodule</i> Sp.) Sobre a Acumulação de Metais em Sedimentos Costeiros Superficiais em Duas Áreas da Costa Cearense	60
5.2.1 Praia de Ponta Grossa – Icapuí (CE)	60
5.2.2 Praia de Arpoeira – Acaraú (CE)	68
6. CONCLUSÕES	76
7. REFERÊNCIAS	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb na bacia do Rio Jaguaribe (CE)(t.ano ⁻¹) (ZEE, 2005). _____	23
Tabela 2 - Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano ⁻¹) e contribuições relativas (%) de metais pesados, para bacia do rio Jaguaribe (CE) (ZEE, 2005). _____	24
Tabela 3: Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano ⁻¹) de metais pesados, para a bacia inferior do rio Icapuí (CE) (ZEE, 2005). _____	24
Tabela 4: Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb para a bacia inferior do rio Icapuí (CE)(t.ano ⁻¹) (ZEE, 2005). _____	25
Tabela 5: Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano ⁻¹) de metais pesados, para a bacia inferior do rio Acaraú (CE) (ZEE, 2005). _____	25
Tabela 6: Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb na bacia inferior do rio Acaraú (CE) (t.ano ⁻¹) (ZEE, 2005). _____	25
Tabela 7: Programa de aquecimento em forno de microondas com frascos fechados. Temperatura máxima de trabalho: 175 ± 5 °C _____	36
Tabela 8: Resultado da avaliação do método EPA 3051A segundo proposta de Oliveira (2012 in press) usando mistura de água-régia (n=4). _____	36
Tabela 9: Parâmetros instrumentais para determinação por absorção atômica com chama dos elementos estudados. _____	37
Tabela 10: Faixa de concentração das diferentes curvas de calibração do equipamento de FAAS para os diferentes metais analisados, adaptado de (MARINS et al., 2005) _____	37
Tabela 11: Valores obtidos dos padrões certificado (NIST 1646a): valores médios, desvio padrão e a recuperação para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada. As concentrações estão expressas em percentual para Al e em (µg/g) para Cu, Fe, Mn, Zn _____	39
Tabela 12: Valores limites dos coeficientes de correlação. _____	41
Tabela 13: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis não colonizados (n = 12; α = 0,99) do estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	53
Tabela 14: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por <i>Mytella</i> charruana (n = 24; α = 0,99) no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	55
Tabela 15: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por <i>Mytella</i> charruana em relação a área não colonizada no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	55
Tabela 16: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por caranguejos (n = 12; α = 0,99) no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	57
Tabela 17: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por <i>Avicennia</i> sp. no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	57
Tabela 18: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por <i>Avicennia</i> sp (n = 12; α = 0,99) no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	59
Tabela 19: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por <i>Avicennia</i> sp. no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	59
Tabela 20: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis sem cobertura (n = 12; α = 0,99) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____	65

Tabela 21: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por Halodule sp. (n = 26; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____ 67

Tabela 22: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por Halodule sp. coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____ 68

Tabela 23: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis sem cobertura (n = 16; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____ 72

Tabela 24: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por Halodule sp. (n = 60; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____ 74

Tabela 25: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por Halodule sp. coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____ 75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da área de estudo, região de Acaraú (praia de Arpoeira) e Icapuí (Ponta Grossa) (CE). _____	31
Figura 2: Identificação dos pontos de amostragem coletados no estuário do rio Jaguaribe (CE). Os perfis estão identificados com o nome da espécie colonizadora dos sedimentos. Em cada ponto de amostragem foram coletados dois perfis de 20 cm de profundidade. _____	34
Figura 3: Distribuição média do percentual de finos com a profundidade nos perfis sedimentares colonizados por <i>Avicennia</i> sp., <i>Caranguejo</i> (<i>Uca</i> sp.), <i>Mytella</i> <i>charruana</i> e sem cobertura. _____	44
Figura 4: Distribuição do teor de matéria orgânica com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados por <i>Avicennia</i> sp., <i>Caranguejo</i> (<i>Uca</i> sp.), <i>Mytella</i> <i>charruana</i> e sem cobertura. _____	46
Figura 5: Distribuição das concentrações de Fe, Al e Mn nos perfis sem cobertura e colonizados no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	48
Figura 6: Distribuição das concentrações de Cu, Zn e Pb nos perfis sem cobertura e colonizados no estuário do rio Jaguaribe (CE). _____	52
Figura 7: Comparação do comportamento dos carreadores geoquímico (Fe, Mn, Al e MO) em sedimentos de uma mesma região sobre diferentes secções destes perfis. _____	61
Figura 8: Distribuição do percentual de finos com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados <i>Halodule</i> sp. e sem cobertura. _____	62
Figura 9: Distribuição do percentual de MO com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados <i>Halodule</i> sp. e sem cobertura coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____	63
Figura 10: Distribuição das concentrações dos metais Fe, Mn e Al nos perfis sedimentares colonizados por <i>Halodule</i> sp. (n = 26) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____	64
Figura 11: Distribuição das concentrações dos metais traços Cu, Zn e Pb nos perfis sedimentares Colonizados por <i>Halodule</i> sp. (n = 26) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). _____	66
Figura 12: Distribuição do percentual de finos com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados <i>Halodule</i> sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____	69
Figura 13: Distribuição do percentual MO com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados <i>Halodule</i> sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 12), coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____	70
Figura 14: Distribuição das concentrações dos metais Fe, Mn e Al nos perfis sedimentares colonizados por <i>Halodule</i> sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 16), coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____	71
Figura 15: Distribuição das concentrações dos metais traços Cu, Zn e Pb nos perfis sedimentares sem cobertura e com <i>Halodule</i> sp. (n = 16) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE). _____	73

Introdução

1.2 Metais em Sedimentos Costeiros

Os sedimentos são constituídos por água, minerais, matéria orgânica, partículas de origem geológica, gases gerados em reações no seu interior e organismos vivos, sendo um importante compartimento dos sistemas estuarinos, que interatuam com a coluna de água. O compartimento sedimentar dos ecossistemas aquáticos desempenha múltiplas funções essenciais, tais como armazenamento e transformação de compostos naturais e contaminantes, regeneração de nutrientes, habitat para fauna e flora, etc. Esse compartimento é essencialmente constituído por uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo os seus principais constituintes: argilas, quartzo, feldspatos, carbonatos de origem biogênica e geogênica e oxi-hidroxidos de ferro e manganês e matéria orgânica de origem terrestre e marinha (LAVRADO, 2003; CESÁRIO, 2007).

O sedimento é um compartimento muito dinâmico onde ocorre uma grande diversidade de processos químicos, físicos e biológicos que provocam complexas alterações designadas de processos diagenéticos ou diagénese. São exemplos a cimentação, a compactação, a difusão (molecular, dispersão, mistura e bioturbação), a degradação da matéria orgânica e as reações de oxidação – redução (BERNER, 1980). Este substrato é um compartimento onde uma variedade de organismos vive, seja em seu interior ou na interface sedimento-água e, deste modo, a proteção da qualidade dos sedimentos já é vista como uma extensão necessária para a proteção da qualidade aquática e dos organismos (ADAMS *et al.*, 1992).

A determinação da fase em que os elementos-traço estão ligados é um tópico-chave na classificação de seu potencial tóxico, aliado às propriedades físicas e biogeoquímicas dos diferentes tipos de sedimentos. Segundo Förstner (1981) e Salomons e Förstner (1984), os principais processos físicos e químicos predominantes na interação dos metais com os diferentes constituintes dos sedimentos são:

- Precipitação dos carbonatos, sulfetos e hidróxidos dos metais por se atingirem os produtos iónicos correspondentes. A precipitação dos sulfetos com Fe,

Cu, Zn, Pb, entre outros são precipitados pela redução de águas oxidadas sulfatadas, usualmente pela ação de bactérias redutoras de sulfato.

- Adsorção física (força de atracção electrostática) e adsorção química (troca de H^+ em camadas de SiOH, AlOH e Al(OH)₂) dos metais nos minerais argilosos.

- Adsorção física e química (grupos –COOH e –OH) e complexação dos metais com substâncias húmicas e resíduos orgânicos.

- Adsorção física, química e co-precipitação dos metais em óxidos de ferro e manganês, argilas e matéria orgânica. Os cátions dos metais de transição e aqueles com altas valências tendem a ser mais fortemente adsorvidos que os ânions e cátions de baixa valência.

Um fator muito importante nos sedimentos diz respeito ao tamanho dos grãos, pois a área de superfície específica das partículas controla a capacidade de adsorção de metais. Essa capacidade é inversamente proporcional ao tamanho do grão e decresce mais de três ordens de grandeza do tamanho de partícula de argila para a de areia (THOMAS e MAYBECK, 1992). Um exemplo muito interessante do efeito da granulometria na biodisponibilidade de metais foi um trabalho realizado por Luoma (1989), no qual utilizando-se de bivalves e poliquetas observou uma maior bioacumulação quando expostos à água adicionada de metais e misturada com sedimentos arenosos do que quando expostos à água misturada com sedimentos de grãos finos. Neste sentido, quanto menor a partícula maior a capacidade de adsorção de metais. Segundo Lanno *et al.* (2003), a granulometria, o conteúdo de carbono orgânico e o pH são as propriedades dos sedimentos que determinam a biodisponibilidade de substâncias tóxicas para organismos terrestres, juntamente com os elementos fisiológicos e comportamentais da biota.

Os sedimentos caracterizados como finos (silte + argila), partículas menores que 63 μ m, tendem a ser mais contaminados em uma região do que sedimentos mais grosseiros, devido à maior área superficial e maior número de sítios de ligação. Um contaminante em uma dada concentração de massa em um sedimento arenoso é, geralmente, mais tóxico do que a mesma concentração em um sedimento siltoso, porque a mobilização para água é maior (SIMPSON *et al.*, 2005).

Nos ambientes aquáticos sem ação antrópica, os metais traço estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários, possuindo baixa

mobilidade, enquanto que, aqueles elementos químicos incorporados a partir de atividades antropogênicas apresentam maior mobilidade e estão ligados preferencialmente a outras fases dos sedimentos, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (SAHUQUILLO *et al.* 2002).

Os metais pesados presentes em sedimentos de ecossistemas costeiros são classificados de acordo com sua origem, podem ser tanto litogênicos como antrópico. Uma atividade bastante utilizada na disposição de efluentes urbanos e industriais é o lançamentos destes rejeitos em estuários e em regiões costeiras, com isso acarretando a contaminação das águas e da biota por diversos contaminantes.

Das características presentes em ecossistemas de manguezal que favorecem a acumulação de metais nestes ambientes destacam-se primeiramente a localização destas florestas de mangue em áreas abrigadas que favorece assim a deposição de partículas finas, matéria orgânica e conseqüentemente metais pesados associados a estas partículas. Com a degradação da matéria orgânica e conseqüentemente o consumo de oxigênio pelo processo de degradação geralmente os sedimentos são anóxicos. O processo de degradação da matéria orgânica nos mangues esta baseado na sulfato-redução (LACERDA, 1998; MARINS *et al* 1997). Neste processo ocorre a liberação de íons sulfetos promovendo a precipitação de metais pesados nos sedimentos nas mais diversas formas de compostos de enxofre (LACERDA, 1998).

Em ecossistemas de manguezal o comportamento dos metais pesados é altamente dependente das características físico-químicas dos sedimentos. A biota exerce um papel fundamental no comportamento dos metais nestes ambientes, devido à capacidade de exercer forte influência sobre os parâmetros físicos e químicos destes ambientes, com isso alterando a mobilidades dos metais e outros contaminantes. Sendo assim favorecendo ou não a biodisponibilidade destes contaminantes para a cadeia alimentar.

Por outro lado, organismos e cobertura vegetal podem alterar as condições geoquímicas destes sedimentos.

1.3 Processos Físicos e Químicos em Sedimentos que Afetam Retenção de Elementos Químicos

Em ambientes aquáticos, os sedimentos subjacentes ou ao redor são importantes para determinar qual animal ou vegetal pode prosperar ou sobreviver. Embora possam não ser evidentes, os sedimentos são ambientes químicos altamente estruturados. Na ausência de perturbação física, a estrutura química pode ser considerada envolvendo duas dimensões constituídas por camadas de composição paralelas mudando gradualmente para a interface água-sedimento. Animais bentônicos rompem esta estrutura simples por se esconder debaixo do sedimento ou simplesmente por misturarem as partículas dos sedimentos de diferentes camadas. As raízes das plantas causam bioturbação semelhante nos sedimentos, embora seus movimentos físicos sejam muito menores. Isso afeta as taxas de transporte de gases, solutos e partículas dentro do sedimento entre os sedimentos e a água sobrejacente. Reconhecimento da importância destes aspectos é fundamental para uma melhor interpretação dos resultados de experimentos e observações envolvendo exposição de organismos a sedimentos contaminados (DEVALLS *et al.*, 2007).

1.3.1 Zonação Química em Sedimentos

O conceito de zonação química refere-se à diferença na composição química entre o interior do sedimento e a interface entre o sedimento e a água sobrenadante ou o ar. Para além das clássicas interfaces será também de considerar a interface raiz – sedimento ou a parede de uma cavidade criada por um animal bentônico e preenchida por água ou ar. Em cada caso é criada uma zonação química através do fluxo de solutos e gases dissolvidos ao longo da interface e o seu consumo no interior do sedimento (DEVALLS *et al.*, 2007). O zoneamento químico afeta a solubilidade, a distribuição e os fluxos de várias espécies de metal. As mudanças mais importantes nestes compartimentos refletem nas diferentes solubilidades das espécies reduzidas e oxidadas, como no caso do manganês e do ferro, e à insolubilidade dos sulfetos e de outros metais.

Os receptores de elétrons que são transportados para dentro do sedimento por difusão ou advecção criado pelos animais bentônicos (oxigênio, nitrato, Fe (III), Mn (IV), sulfato) são consumidos em uma seqüência determinada pelo rendimento de energia livre de Gibbs (ΔG°) da reação entre a matéria orgânica e os receptores de elétrons em particular. À medida que a concentração de oxigênio (O_2) diminui outros

oxidantes são utilizados na degradação do material orgânico depositado. Na área mais superficial predomina a redução de nitrato, Mn (II), Fe (II), sulfato e CO₂. Os limites entre essas zonas não estão em uma distância fixa a partir da interface, mas variam espacialmente e temporalmente devido a variações de temperatura e de insumos orgânicos. Zoneamento químico afeta a solubilidade e, portanto, as distribuições e os fluxos de espécies reduzidas e oxidadas de metais, por exemplo, ferro e manganês e sulfetos de metais em geral. Íons de ferro e manganês dissolvidos migram para a interface, e se há oxigênio presente de difusão ou transportados pela irrigação causados por animais, irão precipitar como óxidos. O resultado global é que o sedimento será enriquecido em ferro e óxidos de manganês, perto da interface e esgotados longe dele (DEVALLS *et al.*, 2007).

1.3.2 Matéria Orgânica em Sedimentos e sua Degradação

As principais fontes de matéria orgânica presentes nos sedimentos são originadas da contribuição das margens dos corpos d'água, de atividades antrópicas como o lançamento de efluentes e, também, pela sedimentação e decomposição de resíduos orgânicos. O teor orgânico pode influenciar na biodisponibilidade de metais no sedimento, uma vez que a matéria orgânica apresenta capacidade de formar complexos, diminuindo a toxicidade dessas substâncias (RODRÍGUEZ, 2001).

A presença de espécies aceitadoras de elétrons no sedimento é determinante para as reações de degradação da matéria orgânica. A sequência das espécies oxidantes utilizadas (O₂, NO₃⁻, óxidos de metais (Fe (III) e Mn (IV)), SO₄²⁻) que são consumidos em uma sequência determinada pelo rendimento de energia livre de Gibbs (ΔG°) da reação entre a matéria orgânica e os receptores de elétrons em particular. Sendo a oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio mais favorável termodinamicamente, e estando esse elemento presente abundantemente à superfície do sedimento, esta espécie química é a primeira a ser utilizada. A diminuição da sua concentração, com a profundidade, leva a que sejam utilizados sequencialmente outros oxidantes, ex.: nitrato (NO₃⁻), manganês (Mn⁴⁺), ferro (Fe³⁺) e sulfato (SO₄²⁻). Segundo Cesário (2007), as principais reações de oxidação da matéria orgânica, por diferentes aceitadores de elétrons ocorrem em sedimentos superficiais pela seguinte ordem:

1- Consumo de O₂



$$\Delta G^\circ = -3190 \text{ KJmol}^{-1}$$

2- Redução de NO₃⁻



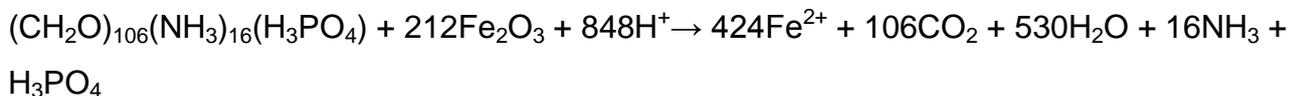
$$\Delta G^\circ = -2750 \text{ KJmol}^{-1}$$

3- Redução de Mn (IV)



$$\Delta G^\circ = -3090 \text{ KJmol}^{-1}$$

4- Redução de Fe (III)



$$\Delta G^\circ = -1410 \text{ KJmol}^{-1}$$

5 - Redução de SO₄²⁻



$$\Delta G^\circ = -380 \text{ KJmol}^{-1}$$

A sucessão destas reações permite classificar o sedimento em três zonas, óxica, subóxica e anóxica tendo cada uma delas diferentes potenciais redoxes e composição química. A zona óxica do sedimento é definida como a zona onde ocorre a oxidação da matéria orgânica por redução do oxigênio dissolvido. Na zona subsequente, subóxica, ocorrem as reações de redução dos óxidos de manganês, nitrato e óxidos de ferro e na zona anóxica ocorrem as reações de oxidação da matéria orgânica por redução do sulfato e metanogênese (LAVRADO, 2003 *apud* SCHULZ, 2000).

Em virtude de seu baixo peso molecular, grande área superficial e elevada quantidade de cargas negativas superficiais, a matéria orgânica possui papel importante na troca de cátions, assim como, na formação complexos com poluentes (POLETO e MERTEN, 2006).

Segundo Lemes (2001) *apud* FÖRSTNER e WITTMANN, (1983), as substâncias orgânicas dissolvidas são capazes de:

(1) Complexar metais e aumentar a solubilidade destes;

(2) Alterar a distribuição entre as formas oxidadas e reduzidas dos metais;

(3) Reduzir a toxicidade do metal e alterar a disponibilidade para a vida aquática;

(4) Influenciar a extensão para o qual os metais são adsorvidos na matéria suspensa;

(5) Afetar a estabilidade do metal contaminante coloidal.

A quantidade de matéria orgânica e a presença de partículas finas são os dois principais mecanismos de controle da distribuição dos metais entre o sedimento e a água intersticial (JOHANNESSON *et al.*, 2001).

1.3.4 A Presença de Ferro, Manganês e Enxofre nos Sedimentos

Devido à grande capacidade dos metais formarem complexos com óxidos de ferro e manganês, mesmos ambientes que apresentam teores baixos destes elementos podem sofrer influência significativa na distribuição de metais. Estes óxidos são caracterizados por possuírem uma elevada área superficial, permitindo assim adsorção de metais na sua estrutura (FÖRSTNER, 1981).

A adsorção de metais por óxidos de ferro e manganês ocorre a partir da formação de complexos na superfície destes óxidos, ou devido à troca iônica de íons H^+ , ou de outros cátions. Förstner (1981) verificou que, em ambientes estuarinos, os sedimentos em condições oxidantes tem uma capacidade de adsorção melhor do que em ambientes redutores, por consequência da redução do Fe e Mn presentes nos óxidos hidratados provocando liberação instantânea dos metais adsorvidos. Estes fatos fortalecem a hipótese do Fe e do Mn poderem influenciar a distribuição e transporte de contaminantes em sistemas aquáticos.

Nas águas subterrâneas os íons de Fe e Mn ocorrem no estado de oxidação reduzido, na forma de Fe (II) e Mn (II). Porém, em águas superficiais, na presença de oxigênio dissolvido e pH neutro ou levemente alcalino, o Fe (II) e Mn (II) são oxidados para as formas insolúveis $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_x$ e MnO_x (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983).

Os íons de Mn^{+4} e Fe^{+3} ao serem reduzidos para Mn^{+2} e Fe^{+2} , em sedimentos com características redutoras, migram através de águas intersticiais para o meio aquático. Caso as condições ali encontradas sejam também redutoras, eles

permanecem, caso contrário tornam a oxidar, precipitando na camada superior do sedimento, ou permanecem em solução associados a partículas, principalmente nas frações correspondentes aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983).

Segundo Pereira (2001), no ciclo do Fe e do Mn as bactérias participam de duas maneiras: 1º) oxidando estes elementos e 2º) metabolizando a matéria orgânica complexada ao ferro e ao manganês, precipitando-os. Essas bactérias são muito freqüentes em ambientes ricos em compostos húmicos.

Os sedimentos de mangue estão sofrendo constantemente com a frequência e duração das inundações da maré, as entradas de água doce, a sazonalidade da precipitação e das atividades da flora e da fauna, com isso as condições geoquímicas estão sujeitos a variações constantes. Podendo oscilar em ambientes anóxicos a óxicos. Onde geralmente são anaeróbicos caracterizados por solos encharcados (CLARK *et al*, 1998) possuindo auto teor de matéria orgânica e elevados teores de enxofre (MACHADO *et al*, 2002).

Diferentes processos redox podem estar envolvidos na mineralização da matéria orgânica em manguezais, incluindo respiração aeróbica (ALONGI *et al*, 2001), anaeróbica (ALONGI *et al*, 1996) e subóxicas ao qual esta última pode usar óxidos de ferro amorfo como aceptores finais de elétrons (KRISTENSEN *et al.*, 2000).

Kristensen *et al.* (2000) enfatiza que a participação de cada um desses processos na ciclagem de matéria orgânica pode variar devido às variações sazonais e da atividade da comunidade bentônica. De fato, a atividades da flora e da fauna em ambientes costeiros sedimentares tem sido apontado como um dos principais fatores na determinação das condições biogeoquímicas dos solos e sedimentos (KOSTKA *et al*, 2002;. OTERO; MACIAS, 2002).

Assim, a dinâmica do Fe e S, que são sensíveis a mudanças nas condições redox, são alteradas em resposta à atividade biológica e as concentrações desses elementos pode aumentar ou diminuir na água intersticial e em outras fases do solo (HINES *et al*, 1984;. OTERO; MACIAS, 2002).

Na presença de ferro livre, a maioria das formas reduzidas de enxofre (H₂S) se precipitam como sulfetos de ferro (FeS e FeS₂) (MOESLUND *et al.*, 1994). A pirita é a forma reduzida do enxofre inorgânico mais abundante nos solos de manguezais, já que é o produto final dos processos de sulfato redução termodinamicamente mais estável (BERNER, 1984). É formada em ambientes redutores com presença de

matéria orgânica, Fe^{3+} e atividade de microrganismos. O enxofre provém da água do mar, que via de regra, periodicamente, encobre esses solos. As bactérias decompõem a matéria orgânica sob condições anaeróbicas, reduzindo os óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} a Fe^{2+} e íons sulfato a sulfeto e, levando a formação da pirita (FeS_2).

Em sedimentos de leitos de rios e lagos sob condições redutoras, há formação de sulfetos a partir da conversão de sulfatos (SO_4^{2-}), promovendo o sequestro e imobilização de diversos metais (Zn, Pb e Cu) na forma de sulfetos secundários, diminuindo, assim, a sua biodisponibilidade. Estudos demonstram que os sulfetos de Cu, Pb e Zn são cineticamente mais estáveis do que os sulfetos de Fe e Mn (DITORO *et al.*, 1996, *apud* ICMM, 2007).

1.4 Breve Histórico do Desenvolvimento da região do Baixo Jaguaribe

Os sistemas sedimentares naturais sofrem constantemente com diversos fenômenos, tanto de natureza litogênica como antropogênica, sendo de fundamental importância conhecer o processo histórico da evolução destes ambientes, onde as informações ficam gravadas nas camadas que o formam. É, normalmente, nas camadas mais superficiais desses sedimentos que se encontram as informações sobre a influência do grande aumento da atividade humana e industrial (DAMATTO, 2010).

O uso de isótopos radiativos, para a determinação de taxas de sedimentação e idade de sedimentos, é uma eficiente ferramenta em estudos geoquímicos, hidrológicos e limnológicos, pois estabelece escalas cronológicas para diferentes acontecimentos, permitindo seguir o traçado de processos naturais e artificiais e uma avaliação do impacto antrópico sob o meio ambiente (ROBBINS, 1989 *apud* DAMATTO, 2010).

Tendo em vista da necessidade de se fazer um breve levantamento histórico da região do estuário do rio Jaguaribe e das regiões avaliadas neste estudo, em termos de contribuição antrópica para a área. Na região do estuário do rio Jaguaribe um trabalho realizado por Marins e colaboradores (2007) realizou a datação com ^{210}Pb onde utilizando dez perfis sedimentares localizados na interface zona de maré/zona de mistura do estuário sem cobertura biótica, obteve-se a taxa de sedimentação de 0,31 cm/ano. Considerada essa taxa e calculando o período

histórico de deposição do sedimento para a área de estudo, para perfis de 20 cm de profundidade, obtém-se um período de acumulação em torno de 64 anos. O tamanho dos perfis desse perfil foi padronizado para 20 cm de profundidade levando em consideração a atividade dos organismos colonizadores, que estão presente nas camadas mais superficiais.

Consideradas estas seis décadas, observa-se que a partir da segunda metade do século XX iniciou-se um progressivo desenvolvimento regional do baixo Jaguaribe. Com a desvalorização da carnaúba na década de 50, estas áreas passaram a ser ocupadas por pomares, que tiveram sua produção e a expansão dessa atividade ocorreu para áreas não ribeirinhas do Vale Jaguaribano, o que ocasionou a abertura de novas estradas permitindo a ligação dos principais centros produtores com seus mercados próximos (plano de desenvolvimento regional – rio Jaguaribe). Do ponto de vista demográfico, a população regional registrou expressivos índices de expansão durante a segunda metade do século XX, apresentando taxa média anual de crescimento de 44,41%, no período de 1970 a 2000).

A carcinicultura começou a ser instalada na região, no final da década de 80 e cresceu muito desde então. Num primeiro momento, a carcinicultura ocupa as áreas estuarianas dos municípios de Aracati, Fortim, Icapuí. Com o crescimento demasiado da atividade, a partir do ano de 2000, esta se espalha pela planície aluvial do rio Jaguaribe incorporando áreas dos municípios de Limoeiro do Norte, Quixeré, Russas, Jaguaruana e Itaiçaba. Em doze anos (1996 -2008) essa mancha passa ser composta por oito municípios que respondem por 48% de toda área cultivada e por mais de 80% de toda produção de camarão em cativeiro do Estado do Ceará. De um total de 6.000 hectares, a região do baixo Jaguaribe detêm 3.300 hectares (ARAÚJO, 2009).

De acordo com um levantamento realizado em 1989, dos 560 hectares de tanques de carcinicultura existentes no estado, 263 estavam localizados no Jaguaribe (FUNCEME, 1989). Atualmente, a área das fazendas é de aproximadamente 2.060 hectares (GODOY, 2011). Entre os anos de 2002 a 2005 foi observado um aumento de aproximadamente 84% das fazendas de camarão no estuário do rio Jaguaribe, saindo de 910 hectares para 1.677 hectares. Outro mapeamento para o ano de 2008 indicou uma área de 2.061 hectares de tanques de carcinicultura (SOARES, *et al* 2007).

As águas dos viveiros de camarão são renovadas frequentemente e tem acesso direto ao estuário através de gamboas. Tal mecanismo lança no estuário os efluentes destes viveiros. Estes são ricos em nutrientes e aceleram a poluição do rio. As fazendas localizadas no estuário do rio Jaguaribe são classificadas como intensivas e utilizam uma grande quantidade de rações, fertilizantes e corretivos de solo. O uso de insumos durante o cultivo faz com que não seja possível aumentar a produtividade sem que haja um acúmulo de rações, fezes e metabolitos no fundo dos tanques (GODOY, 2011). Outras fontes difusas e pontuais de poluição foram identificadas na área, tais como: lixão, matadouros, rejeitos industriais, dentre outros (PAULA, *et al* 2006).

A tabela 1 apresenta a importância relativa das emissões naturais e antrópicas dos metais (Cu, Zn e Pb) para a bacia do rio Jaguaribe (CE) (ZEE, 2005). De acordo com o ZEE (2005) 75% da emissão de cobre para a bacia em estudo é predominantemente de origem antrópica, diferentemente dos metais Zn e Pb onde 38% e 12% respectivamente são de origem antrópica, e, assim, prevalecem para estes metais as contribuições naturais.

Tabela 1 - Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb na bacia do Rio Jaguaribe (CE)(t.ano⁻¹) (ZEE, 2005).

Fonte	Cu	Zn	Pb
Natural	3,05	7,89	3,33
Antrópica	9,2	4,79	0,45
Total	12,2	12,61	3,78

A tabela 2 compara as estimativas das emissões antrópicas pelas diferentes fontes incluídas na área de estudo e permitem analisar comparativamente as principais fontes antrópicas dos metais pesados (Cu, Zn e Pb) para a bacia do rio Jaguaribe (CE) (ZEE, 2005).

Todas estas atividades geram tensores de origem antrópica que são: descarga de efluentes domésticos, deposição de resíduos sólidos e escoamento superficial de áreas agrícolas, conseqüentemente, contaminando a fauna, comprometendo a produtividade do sistema e a paisagem, favorecendo, portanto ao desequilíbrio ambiental do ecossistema estuarino do Rio Jaguaribe.

Tabela 2 - Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano⁻¹) e contribuições relativas (%) de metais pesados, para bacia do rio Jaguaribe (CE) (ZEE, 2005).

Fonte antrópica	Cu	Zn	Pb
Águas servidas	0,43	0,73	0,18
Pecuária	0,25	1,49	0,02
Agricultura	7,9	0,07	0,004
Runoff urbano	0,02	0,13	<0,001
Resíduos sólidos	0,55	2,22	0,25
Carcinicultura	0,05	0,15	<0,001
Total	9,2	4,79	0,45

De acordo com ZEE (2005) (tabela 2) as principais fontes de metais pesados para região do Jaguaribe vêm das águas servidas, pecuária e das exposição inadequada de resíduos sólidos.

Nas tabelas 3, 4, 5 e 6 estão expressas as principais contribuições dos metais traço Cu, Zn e Pb para a bacia inferior do rio Icapuí e Acaraú, e conseqüentemente a influência dos processo naturais na contribuição significativas destes metais para zona costeira, levando em consideração contribuições naturais e antrópicas (ZEE, 2005).

Tabela 3: Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano⁻¹) de metais pesados, para a bacia inferior do rio Icapuí (CE) (ZEE, 2005).

Fonte antrópica	Cu	Zn	Pb
Águas servidas	0,08	0,13	0,03
Pecuária	0,09	0,51	0,01
Agricultura	6,53	0,05	0,003
Runoff urbano	<0,001	0,02	<0,001
Resíduos sólidos	0,12	0,4	0,25
Carcinicultura	0,02	0,06	<0,001
Total	6,84	1,17	0,29

Tabela 4: Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb para a bacia inferior do rio Icapuí (CE)(t.ano⁻¹) (ZEE, 2005).

Fonte	Cu	Zn	Pb
Natural	0,61	1,37	0,43
Antrópica	6,84	1,17	0,29
Total	7,45	2,54	0,72

Tabela 5: Emissões antrópicas discriminadas por fonte (t.ano⁻¹) de metais pesados, para a bacia inferior do rio Acaraú (CE) (ZEE, 2005).

Fonte antrópica	Cu	Zn	Pb
Águas servidas	0,67	1,15	0,29
Pecuária	1,11	6,96	0,07
Agricultura	26,4	0,36	0,002
Runoff urbano	0,03	0,25	<0,001
Resíduos sólidos	0,98	3,27	1,56
Carcinicultura	0,3	0,9	<0,001
Total	29,5	12,9	1,92

Tabela 6: Comparação entre as emissões naturais e antrópicas de Cu, Zn e Pb na bacia inferior do rio Acaraú (CE) (t.ano⁻¹) (ZEE, 2005).

Fonte	Cu	Zn	Pb
Natural	7,08	12,87	9,18
Antrópica	29,5	12,9	1,92
Total	36,58	27,77	11,1

Lacerda *et al.* (2004), ressaltam que as fontes (pontuais) de contaminantes que ocorrem ao longo do rio Jaguaribe controlam a distribuição de metais caracterizada por sua grande capacidade de acumulação de materiais transportados. A hidrogeoquímica dos estuários e regiões costeiras favorece a

deposição e acumulação de metais resultando em concentrações elevadas, mesmo em áreas sem fontes pontuais significativas (LACERDA, 1998).

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho objetivou quantificar a acumulação de metais nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Jaguaribe e praias de Ponto Grossa (Icapuí) e Arpoeira (Acaraú) associados com a presença de diferentes organismos colonizadores de sedimento, particularmente a *Mytella* sp. , *Avicennia* sp., *Uca* sp. e *Halodule* sp. avaliando a capacidade de alteração desses colonizadores na retenção de metais em sedimentos costeiros.

2.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar o efeito da colonização biológica sobre a alteração granulométrica dos sedimentos;
2. Avaliar o efeito da colonização dos diferentes grupos de organismos estudados sob a geoquímica dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e matéria orgânica;
3. Caracterizar a influência dos substratos colonizados sobre a distribuição geoquímica dos elementos-traços (Cu, Zn e Pb).

3. Área de Estudo

3.1 A bacia de drenagem do rio Jaguaribe e sua região de estuarina

O rio Jaguaribe é um dos principais corpos fluviais do Estado do Ceará, com uma bacia de drenagem estimada em 72.645 km², abrangendo 48% da área, sendo importante na disponibilidade de água para várias regiões do estado, através de sistema de canais e de transposição de bacia. O Rio Jaguaribe divide-se em três sub-bacias: Alto, Médio e Baixo Jaguaribe (Fig. 1), com uma extensão de cerca de 633 km, desde as nascentes a sudoeste até o litoral a nordeste. Na sua porção inferior o Jaguaribe (o Baixo Jaguaribe) apresenta 137 km de extensão e deságua no Oceano Atlântico, no município de Fortim - CE. A foz do Rio Jaguaribe apresenta uma extensa zona estuarina, sofrendo em períodos de seca a invasão das águas do mar até a barragem de Itaiçaba, cerca de 34 Km acima da sua desembocadura (MARINS *et al.*, 2003).

O estuário do rio Jaguaribe, tem seu limite inferior no município de Fortim, e o limite superior no município de Itaiçaba. Os solos encontrados na bacia de drenagem do Rio Jaguaribe, e em grande parte da região do baixo Jaguaribe, podem ser classificados como: areias quartzosas distróficas e marinhas, solonchack, aluviais, solonetz solodizado e vertissolo (ANDRADE, 1991; DIAS, 2005). O rio Jaguaribe e seus tributários percorrem uma região dominada, basicamente, pelas formações vegetais da Savana Estépica (Caatinga) e do contato Savana-Estepe na região da Serra do Pereiro e Estepe-Floresta Estacional no setor extremo sul. A temperatura média anual na região varia entre 24 e 27°C.

A bacia do rio Jaguaribe é caracterizada pela presença de quatro feições morfológicas distintas: O relevo litorâneo, a superfície aplainada das coberturas Cenozóicas, a borda norte ocidental da Chapada do Apodi e o extenso Pediplano de Rochas Cristalinas (MAIA, 1993). A mineralogia da região é composta basicamente por Silicatos de potássio, magnésio e ferro (Biotita), potássio e alumínio (Ortoclasio), cálcio, alumínio e ferro (Epidoto), Argilas (Ilita, Caolinita, Caolim), Siltitos, Concreções Ferruginosas e Óxidos de Ferro, que no período chuvoso podem ser carregados ao rio devido à lavagem dos solos existentes no entorno da bacia de drenagem.

O rio Jaguaribe vem sofrendo constantemente alterações como consequência do processo de açudagem. Esse processo afeta não apenas a dinâmica fluvial, mas influencia de forma mais intensa e de ampla abrangência vários ecossistemas costeiros (MARINS, 2003). A vazão de sua bacia é regulada, nos dias de hoje, pela operação de 87 açudes públicos, entre eles Orós e Castanhão, ambos de grande porte, que são responsáveis por 80% do volume total represado de suas águas, mas existem em toda essa bacia milhares de outros pequenos reservatórios. Segundo dados do Programa Estadual de Recursos Hídricos (PERH) no início da década de 1990, a bacia do Jaguaribe já apresentava cerca de 4.712 reservatórios.

As consequências da retenção hídrica na bacia do Jaguaribe pela construção de açudes é a formação de ilhas ocasionadas pela deposição de sedimentos. Segundo Lacerda (2010), o processo de formação destas ilhas é intensificado pela ausência das fortes vazões na estação chuvosa, que se concentra nos meses de janeiro a março, onde são retirados e transportados os sedimentos depositados durante a longa estação seca na parte inferior das bacias fluviais e em seus estuários, o que forma bancos de areia e ilhas fluviais alargando as praias e as margens de ilhas. Estas ilhas acabam sendo de grande importância ecológica por servirem de substrato para colonização de organismos.

3.1.1 Pontos Amostrados no estuário do rio Jaguaribe

Neste estudo os pontos amostrados colonizados por organismos localizados no estuário do rio Jaguaribe estão situados na Ilha do Caldereiro, da qual faz parte um conjunto de ilhas, que se encontram relativamente próximas uma das outras. Segundo Lacerda (2010), esta ilha encontra-se em processo acelerado de expansão, apresentando um aumento perceptível no seu tamanho nos últimos 10 anos. A nova margem da ilha formada preteritamente por manguezais é rapidamente colonizada por novas plantas de mangue, o que dificultará sua erosão mesmo durante eventuais períodos de elevada vazão do rio. Assim, muito provavelmente a área de estudo apresenta uma deposição de material recente podendo ser considerada uma área de mangue novo. As amostragens foram realizadas na borda desta ilha.

3.2 Áreas Costeiras

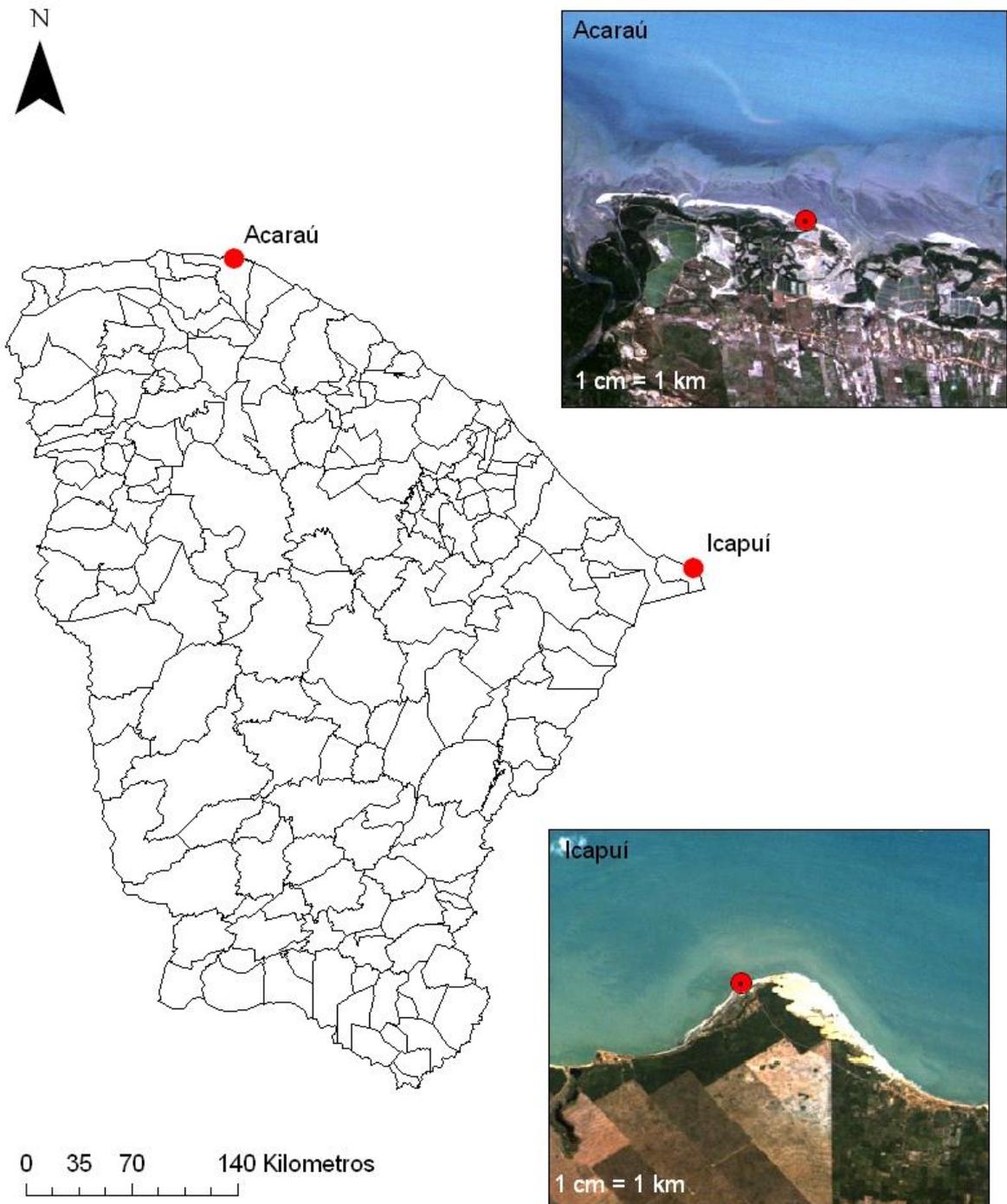
3.2.1 Ponta Grossa – Icapuí-CE

Icapuí está localizado no litoral leste do estado do Ceará, na divisa dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte, na micro-região do baixo Jaguaribe (BRASIL, 2000). Limita-se ao norte com o Oceano Atlântico, ao sul e a oeste com o município de Aracati e ao leste com o estado do Rio Grande do Norte. Dentre as várias praias, destaca-se a de Ponta Grossa que é reconhecida pela sua inestimável beleza natural (Fig. 2), possui cerca de 700 m de extensão, formada por pequenas enseadas cercadas por falésias cheias de grutas, fontes de água doce e até mesmo uma fonte dentro da linha da maré (ICAPUÍ, 2006).

A planície de maré da região se estende com extensão de até 1,5 km, com perfil médio de 200m. As praias apresentam um baixo grau de exposição às ondas, com baixa inclinação podendo ser classificadas como dissipativas. As ondas observadas são do tipo deslizante com alturas que variam de 10 a 100 cm. Ao longo da planície são encontradas barras arenosas, principalmente no estirâncio médio e superior. Apesar de o substrato sedimentar ser o componente principal desta praia, também são encontrados blocos isolados de rochas de praia.

Os solos encontrados na região de Icapuí (CE), assim como em grande parte da região do baixo Jaguaribe, podem ser classificados como: Areias Quartzosas Distróficas, Areias Quartzosas Marinhas e Latossolo Vermelho-Escuro (IPECE, 2007). O clima da região é tropical quente semi-árido brando. Apresenta uma pluviosidade média de 949,2 mm e o período chuvoso é concentrado nos meses de janeiro a maio, a temperatura média é de $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$. O relevo da região é do tipo planície litorânea (planície fluvial, planície fluviomarinha, faixa praial e planície de maré) e apresenta um complexo vegetacional da zona litorânea (IPECE, 2007).

Figura 1: Mapa da área de estudo, região de Acaraú (praia de Arpoeira) e Icapuí (Ponta Grossa) (CE).



3.4 Praia de Arpoeira - Acaraú – CE

Acaraú está localizada no litoral cearense à oeste da capital. O município de Acaraú possui clima Quente Semi-árido Brando, temperatura média de $27 \pm 1^\circ\text{C}$, o período chuvoso é concentrado nos meses de janeiro a abril, onde apresenta uma pluviosidade média de aproximadamente de 1.139,7 mm. O relevo do município caracteriza-se pela Planície Litorânea (planície fluvial, planície fluviomarinha, faixa praial e planície de maré) e os Tabuleiros Pré-Litorâneos (IPECE, 2009).

A extensão litorânea do Município corresponde aproximadamente a 53 km, destacando-se as praias da Barrinha, Aranau, Monteiro, Coroa Grande, Barra do Zumbi, Esparaiado, Volta do Rio e Arpoeiras, área deste estudo. A praia em estudo é do tipo dissipativa, que segundo Short (1999), de areias finas, perfil plano e suave, larga zona de surfe e várias quebras de ondas. Devido essas características, essas praias possibilitam a presença da espécie *Halodule* sp, importante item alimentar da dieta de peixe-boi marinho (*Trichechus manatus manatus* L.)(Lima 1999).

A bacia do rio Acaraú apresenta ao norte, sedimentos Cenozóicos do período Quaternário (recentes) e do período Terciário da Formação Barreiras (Grupo Barreiras). Ocorre, também, a presença do Aluvião (solos Aluviais) marginal ao Rio Acaraú, no médio e baixo curso. A geologia regional apresenta uma estrutura predominantemente cristalina e possui como principais aquíferos o Aluvionar, Jaibaras e Barreiras, sendo o primeiro responsável por cerca de 50% da reserva explorável em um ano normal. Na região do médio curso e alto curso, a litologia compõe-se de rochas do embasamento cristalino Pré-Cambriano, onde predominam os solos medianamente profundos e moderadamente ácidos, porém pedregosos e susceptíveis à erosão (IPECE, 2002).

4. Metodologia

4.1 Amostragem

Para coleta dos perfis sedimentares em cada ponto de amostragem, foi utilizado um amostrador de tubo de PVC de 10 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. Em seguida devidamente lacrados e posicionados verticalmente os amostradores foram colocados em sacos plásticos e mantidos refrigerados a 4°C. No laboratório, os sedimentos foram acondicionados em refrigerador, congelados e posteriormente seccionados e secos em estufa a 60 °C. Os perfis foram seccionados em camadas de 5 em 5 cm, com exceção dos perfis colonizados por *Halodule* sp., que foram seccionado de 1 em 1 cm com o intuito de minimizar as perdas de material devido a formação rizomatosa, onde as raízes são mais finas, formando ramificações (HEMMINGA; DUARTE, 2000). Após secagem completa, as amostras foram desagregadas, homogeneizadas e peneiradas para obtenção da fração menor que 2 mm. As frações maiores que 2 mm composta por raízes, folhas, conchas e outras partículas, foram descartadas (EMBRAPA, 1997). A estocagem final foi feita em frascos plásticos hermeticamente fechados e armazenadas em ambiente climatizado a 20 °C para posterior caracterização granulométrica e determinação de metais e matéria orgânica.

Foram determinadas as profundidades de influência dos organismos nos perfis amostrados. Neste trabalho a incorporação de metais no compartimento biótico não foi avaliada.

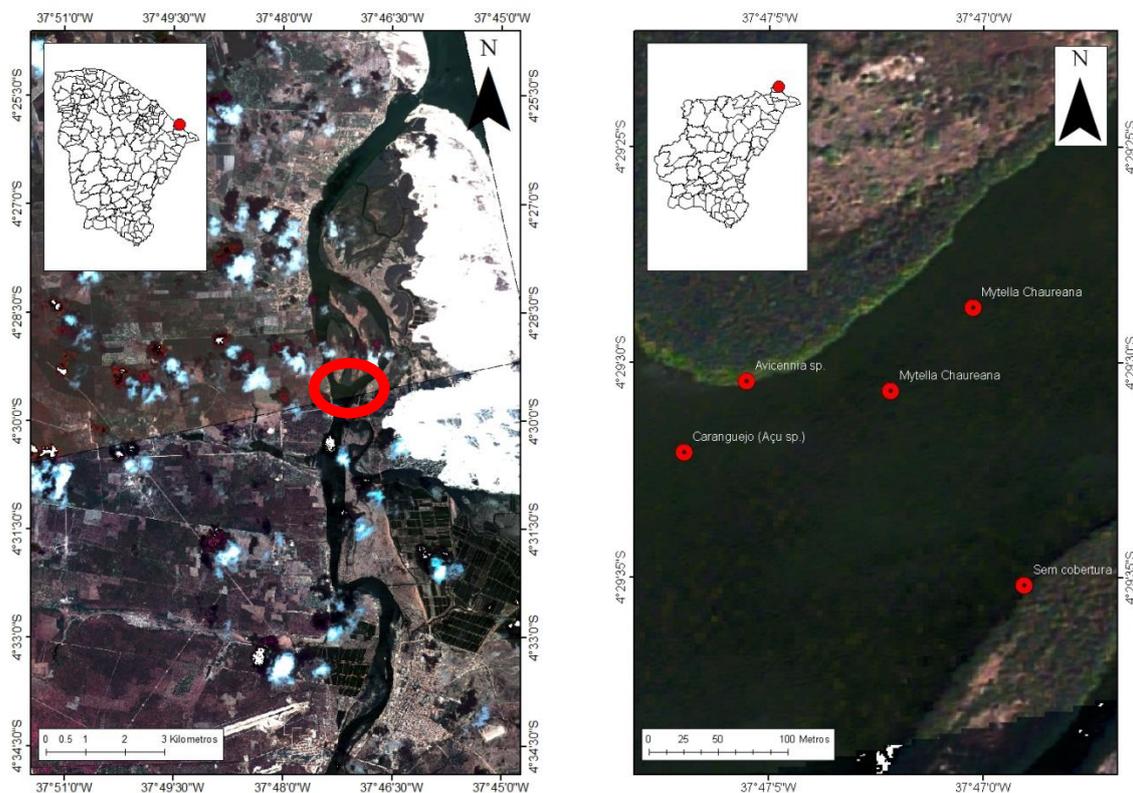
4.1.1 Distribuição espacial dos pontos de amostragem

As campanhas de amostragens no estuário do rio Jaguaribe foram realizadas no primeiro semestre de 2009 e as campanhas nas praias de Icapuí e Acaraú no primeiro semestre de 2010, época do ano com altos índices pluviométricos. Para identificação dos pontos amostrados foi utilizado um GPS modelo III Plus Garmin configurado com DATUM WGS 84.

4.1.2 Amostragem no estuário do rio Jaguaribe

A coleta das amostras coletadas no estuário do rio Jaguaribe foi realizada em maré baixa. Foram utilizadas duplicatas de perfis sedimentares em cada ponto diferenciado de acordo com os organismos colonizadores, entre eles, *Mytella* sp. , *Avicennia* sp. e *Uca* sp. (Figura 2). O tamanho dos perfis foi padronizado em 20 cm de profundidade, região em que ocorre atividade dos organismos colonizadores. Nas amostras de sedimento colonizado por *Mytella* sp. , por existirem em abundância ao longo da região amostrada, foram coletados em dois pontos diferentes. No momento da amostragem os perfis colonizados com *Mytella* sp. , *Avicennia* sp. e *Uca* sp. estavam submersos. Com o objetivo de comparar os efeitos da colonização aparente determinada por diferentes colonizadores sob a geoquímica sedimentar, também foram coletados perfis de sedimento em uma área sem cobertura próxima ao ponto de coleta colonizado.

Figura 2: Identificação dos pontos de amostragem coletados no estuário do rio Jaguaribe (CE). Os perfis estão identificados com o nome da espécie colonizadora dos sedimentos. Em cada ponto de amostragem foram coletados dois perfis de 20 cm de profundidade.



4.1.3 Amostragem na região costeira de Icapuí e Acaraú

A amostragem realizada nas praias nos bancos de *Halodule* sp. em Ponta Grossa e Icapuí, foram realizadas em duplicata em cada uma das regiões. Também foram coletadas amostras em áreas sem cobertura, e posteriormente um terceiro perfil foi coletado para avaliar a resolução dos dados através de uma nova secção, visando a melhoria da resolução com secções de 1 cm. Porém, os perfis sem cobertura permaneceram seccionados em 5 cm nas duas regiões praianas.

4.2 Metodologia analítica

4.2.1 Determinação dos teores de metais em sedimentos

A digestão do sedimento foi realizada através da técnica de extração parcial, em forno microondas. O método consistiu na pesagem de duplicata de 1,0 g da fração da amostra seca diretamente em camisas de teflon do sistema de microondas. No mesmo frasco adicionou-se 12 mL de água-régia 100% (HNO₃:HCl,1:3). As amostras foram levadas ao forno microondas Mars Xpress marca CEM seguindo o procedimento expresso na tabela 7.

A digestão foi realizada segundo o método da USEPA, 3051A modificado por Oliveira e colaboradores (in press) que mostrou maior eficiência ao utilizar água-régia para a digestão em sedimentos do rio Jaguaribe (Tabela 8). Após a digestão o conteúdo dos frascos (extrato em temperatura ambiente) foi transferido para tubos de plástico devidamente identificado. As concentrações dos metais (Fe, Zn, Mn, Cu, Pb e Al) foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) em um equipamento marca Shimadzu, modelo AA 6200 e corretor de fundo com lâmpada de deutério.

Tabela 7: Programa de aquecimento em forno de microondas com frascos fechados. Temperatura máxima de trabalho: 175 ± 5 °C

Etapas	Potência inicial (W)	Tempo (min)	Potência final (W)	Descrição
1º	1600	5	1600	Pré-aquecimento
2º	1600	5	1600	Aquecimento
3º	0	5	0	Resfriamento

Tabela 8: Resultado da avaliação do método EPA 3051A segundo proposta de Oliveira (2012 in press) usando mistura de água-régia (n=4).

Metais	Normas (3051A)	Norma modificada (água-régia)
Cu	77,5%	96,4%
Zn	64,2%	111%
Fe	15,7%	113%

O equipamento de FAAS foi operado nas condições recomendadas pelo fabricante para a determinação de cada elemento. As condições de operação do aparelho estão citadas na tabela 9.

Alguns metais apresentam a capacidade de formar óxidos bastante estáveis, dificultando a dissociação dos mesmos em átomos, neste estudo, o alumínio. Estes óxidos são evitados em um ambiente mais redutor. Este ambiente redutor é gerado quando a chama alcança temperaturas mais elevadas oriunda da combinação dos gases acetileno (combustível) e óxido nitroso (oxidante) no qual a temperatura alcança 2950^0 C e a atmosfera torna-se pobre em oxigênio livre (AMOS e WILLIS (1965) *apud* WELZ, (1999)).

Tabela 9: Parâmetros instrumentais para determinação por absorção atômica com chama dos elementos estudados.

Parâmetro	Al	Fe	Cu	Zn	Pb	Mn
Corrente da lâmpada (mA)	15	15	6	8	10	5
Comprimento de onda (nm)	309,3	248,3	324,8	213,9	217	279,5
Fenda de entrada (nm)	0,7	0,2	0,7	0,7	0,7	0,2
Composição da chama	N ₂ O-acetileno	ar-acetileno	ar-acetileno	ar-acetileno	ar-acetileno	ar-acetileno

O equipamento de FAAS foi previamente calibrado com soluções-padrões MERCK de 1000 ppm (mg/L) em solução nítrica (HNO₃ 0,2%). Segundo Shimadzu (1997) as faixas de concentração utilizadas para curva de calibração estão dentro das faixas ótimas de utilização dos equipamentos de espectrometria de absorção atômica utilizados (tabela 10).

Tabela 10: Faixa de concentração das diferentes curvas de calibração do equipamento de FAAS para os diferentes metais analisados, adaptado de (MARINS *et al.*, 2005)

Metal analisado	Faixa de concentração utilizada
Fe	1,0 – 8,0 mg.L ⁻¹
Al	5,0 – 20,0 mg.L ⁻¹
Pb	0,2 – 2,0 mg.L ⁻¹
Zn	0,1 – 1,0 mg.L ⁻¹
Cu	0,1 – 1,5 mg.L ⁻¹
Mn	0,5 – 10,0 mg.L ⁻¹

As concentrações finais dos metais, geradas inicialmente pelo sinal analítico em absorbância que é proporcional a concentração do metal de interesse, foram

obtidas através das curvas de calibração corrigidas pelos fatores de diluição dos extratos (quando necessário). O teor do metal [Me] analisado é dado pela seguinte expressão.

$$[\text{Me}] = (\text{C} \times \text{V} \times \text{f}) / \text{m}$$

C = concentração em µg/mL obtida através da curva de calibração do metal

V = volume total do extrato

f = fator de diluição do extrato original, quando necessário

m = massa do sedimento.

4.2.1.1 Validação da Metodologia Analítica

A eficiência da metodologia empregada neste trabalho para a determinação dos metais foi medida a partir da digestão em paralelo dos padrões de referência de sedimento estuarino NIST 1646a (National Institute of Standards and Technology). Os resultados da determinação dos metais contidos no padrão de referência, embora inferiores aos encontrados por Oliveira e colaboradores (In press), foram satisfatório (tabela 11). Os valores obtidos para o Alumínio (Al) entretanto, apresentaram recuperação menor que a esperada. Esse comportamento pode ser justificado pelo alumínio por estar associado muito provavelmente á matriz mineralógica, dificultando a sua disponibilização em digestões que não utilizam ácidos mais fortes (como o fluorídrico) capazes de dissolver minerais resistentes (SKOOG, *et al.*, 2008).

Tabela 11: Valores obtidos dos padrões certificado (NIST 1646a): valores médios, desvio padrão e a recuperação para cada metal analisado com a metodologia analítica empregada. As concentrações estão expressas em percentual para Al e em ($\mu\text{g/g}$) para Cu, Fe, Mn, Zn

Metais	Valor Certificado	Valor obtido	Recuperação %
Al	2,297 \pm 0,018	1,3 \pm 0,1	56,9 \pm 5,7
Fe	2,008 \pm 0,039	2,0 \pm 0,4	99,3 \pm 11,7
Cu	10,01 \pm 0,34	7,8 \pm 1,2	83,6 \pm 3,1
Zn	48,9 \pm 1,6	46,1 \pm 0,3	91,7 \pm 4,6
Pb	11,7 \pm 1,2	9,8 \pm 0,5	83,4 \pm 2,5
Mn	234,5 \pm 2,8	192,4 \pm 15,7	80,8 \pm 5,2

4.2.2 Determinação do teor de matéria orgânica (MO)

Em laboratório, o teor de matéria orgânica (MO) foi determinado por gravimetria através da perda por ignição, onde 2g de amostra foram calcinadas a 450°C em forno mufla por 16 horas (LORING; RANTALA, 1992). As amostras dos perfis sedimentares foram analisadas em duplicatas e o teor de matéria orgânica [MO] foi obtido pela seguinte expressão:

$$[\text{MO}] = (mc \times 100) / ms$$

onde:

mc = massa perdida após a calcinação

ms = massa do sedimento

4.2.3 Caracterização Granulométrica

A análise granulométrica do sedimento consiste na determinação do percentual das frações das partículas sólidas que são separadas por peneiramento em determinadas classes ou intervalos de tamanho. Trata-se de uma característica de extrema importância na determinação das propriedades físicas de um solo ou sedimento. Esta análise representa um importante dado para a interpretação do acúmulo de contaminantes em sedimentos (FRONZA, 2006).

Para efeito de estatística todas as amostras foram analisadas em duplicatas. Após secagem através de estufa a uma temperatura próxima a 60°C, evitando desta forma a alteração dos argilominerais e da matéria orgânica, as amostras foram homogeneizadas e fracionadas.

Os resultados das análises granulométricas foram submetidos ao Programa de análise granulométrica ANASED 5j, desenvolvido no Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada – UFC. Neste programa os parâmetros granulométricos são calculados a partir de dados gráficos obtidos por curvas acumulativas de distribuição e frequência elaborada na escala (phi), caracterizando a curva em relação a sua tendência central, grau de dispersão, grau de assimetria e grau de agudez dos picos. Estes valores avaliam a descrição dos sedimentos em termos de suas várias propriedades, incluindo a média e a mediana, obtendo-se ainda as medidas de tendência central, o grau de seleção, grau de assimetria e a curtose (LIMA, 2001).

4.2.4 Análise estatística

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente a fim de identificar tendências de comportamento das variáveis e relações entre elas. Para o tratamento estatístico de metais foi empregada análises de Correlação de Pearson (r).

4.2.4.1 Coeficientes de Correlação de Pearson (r).

O coeficiente de correlação de Pearson é um método, entre outros, capaz de avaliar a existência de correlação linear entre duas variáveis X e Y. A partir desses dados são construídas as matrizes de correlação, que fornecem o grau de relação entre as variáveis dependentes e independentes, exibindo informações básicas sobre a natureza da população abordada. O coeficiente de Pearson é determinado pela formula:

$$r = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sqrt{(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}) - (\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n})}}$$

Onde y e x são respectivamente, as variáveis dependente e independente e n é o número de pares ordenados (x, y) . Os valores de “ r ” variam na amplitude de $-1,0 \leq r \leq +1,0$, sendo a correlação tanto mais perfeita quanto mais próxima destes limites “ r ” estiver. Um valor de $r = 0$ (Zero) indica uma total ausência de correlação. Valores positivos de “ r ” indicam que a variável dependente (y) apresenta uma relação direta com a variável independente (x). Valores negativos de “ r ” indicam que a variável dependente apresenta uma relação inversa com a variável independente (tabela 12).

Tabela 12: Valores limites dos coeficientes de correlação.

N	α 0.95	α 0.99	n	α 0.95	α 0.99
5	0.75	0.87	16	0.47	0.59
6	0.71	0.83	18	0.44	0.56
7	0.67	0.80	20	0.42	0.54
8	0.63	0.77	25	0.38	0.49
9	0.60	0.74	30	0.35	0.45
10	0.58	0.71	40	0.30	0.39
12	0.53	0.66	50	0.27	0.35
14	0.50	0.62	60	0.25	0.33

4.3 Fator de Enriquecimento Específico

A capacidade dos sedimentos colonizados por organismos foi avaliada através do Fator de Enriquecimento (FE). O ferro foi utilizado como normalizador geoquímico (LIU *et al.*, 1999), porque está associado às partículas finas, tem comportamento geoquimicamente similar a outros metais traço, e sua concentração natural nos sedimentos tende a ser uniforme (DASKALAKIS e O’CONNOR, 1995).

Este fator permitirá verificar se o aumento da concentração de metais nos sedimentos colonizados por organismos foi favorecido ou não pela atividade destes organismos colonizadores. Foi calculado utilizando a fórmula:

$$FE = \frac{[Me/Fe]_{col}}{[Me/Fe]_{S/Cob}}$$

FE = Fator de enriquecimento

Me (col) = Metal na amostra de sedimento colonizado

Fe (col) = Ferro na amostra de sedimento colonizado

Me (S/Cob) = Metal na amostra de sedimento sem cobertura

Fe (S/Cob) = Ferro na amostra de sedimento sem cobertura

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

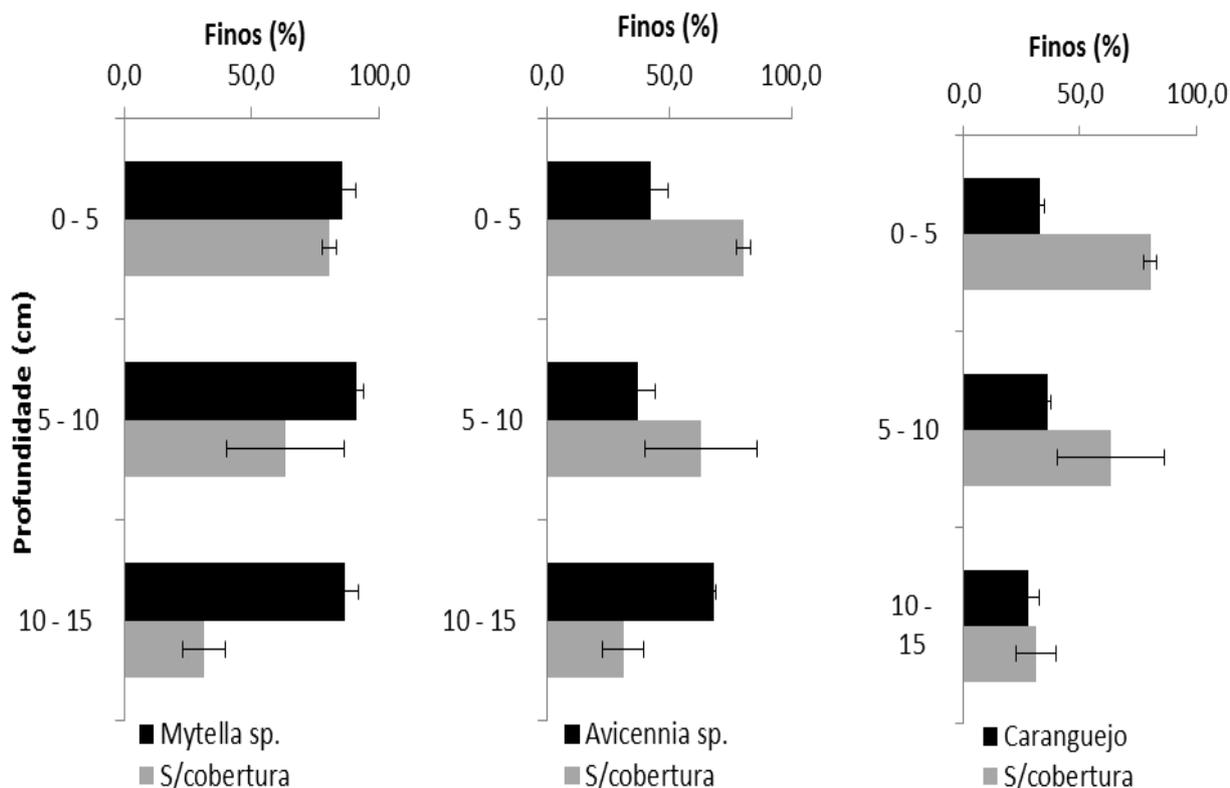
5.1 Influência da cobertura biótica sobre a acumulação de metais em sedimentos superficiais do estuário do rio Jaguaribe (CE)

5.1.1 Distribuição Granulométrica dos Sedimentos

A representação gráfica da distribuição dos teores de finos com a profundidade está apresentada na figura 3. Os perfis colonizados por *Mytella* sp. apresentaram teores mais elevados de finos e uma leve variação com a profundidade, com isso mostrando a homogeneidade destas partículas em relação à profundidade. Os teores de finos ao longo dos perfis variaram de $87,79 \pm 5,13$ % apresentando coeficiente de variação (CV) de 5,8%, com isso demonstrando auto teor de finos nestes substratos. Embora não ocorra uma grande variação nos teores com a profundidade, ao ser considerado a comparação com a área não colonizada estes resultados indicam um forte enriquecimento nos teores de finos, principalmente nas camadas mais profundas. Estes organismos mostram aumentar a sedimentação de partículas finas como consequência do processo de filtração do material particulado em suspensão e devido à produção de fezes e pseudofezes em torno dos mexilhões. Segundo Dijkema *et al* (1989), através de mapas de habitat, o ambiente dos mexilhões é caracterizado por sedimentos de granulometria fina.

Os perfis colonizados por caranguejos, semelhantemente aos perfis colonizados por *Mytella* sp. , mostram uma leve variação dos seus teores de finos com a profundidade (figura 3). A média dos teores de finos ao longo dos perfis foi de $32,3 \pm 4,6$ % apresentou CV de 14,2%. Entre os sedimentos colonizados e os sem cobertura os perfis com predomínio de caranguejos apresentaram os menores percentuais de finos. A macrofauna presente nestes ambientes, principalmente os caranguejos, tem uma importante e reconhecida influência sobre as características físicas de seus substratos, promovendo intensa movimentação de partículas para a superfície (IRIBARNE *et al.*, 2000). Segundo Botto e Iribarne (2000) os caranguejos são capazes de mover grandes quantidades de partículas as quais são depositadas em superfície durante a maré baixa, sob a forma de montículos e pelotas e donde as mesmas são desintegradas durante a maré alta.

Figura 3: Distribuição média do percentual de finos com a profundidade nos perfis sedimentares colonizados por *Avicennia* sp., Caranguejo (*Uca* sp.), *Mytella* sp. e sem cobertura.



Os sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. apresentaram uma leve diminuição nos teores de finos nas camadas superiores (figura 3). O teor médio de finos nos sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. ao longo dos perfis foi de $49,3 \pm 16,5$ % apresentou CV de 30,4%. As raízes de mangue pronunciadas são capazes de reduzir as correntes das marés, causando um favorecimento de acúmulo de material fino, que mostram ser importantes no ciclo mineral, necessário para manter a alta produtividade primária que exibe essa comunidade (ODUM, 1972 *apud* ROSSI, 2002). Mesmo contando com a contribuição das raízes, na retenção de material fino, nestes ambientes os teores de finos foram inferiores nas camadas superficiais (0 – 10 cm) as áreas não vegetadas.

Nos sedimentos sem cobertura é observado uma diminuição progressiva dos teores de finos, do topo até base (figura 3). A composição granulométrica demonstra claramente a deposição de material mais fino na superfície do perfil, ficando confirmada uma zona de menor energia para deslocamento das partículas. A distribuição do material fino ao longo do perfil, que provavelmente vem se intensificando com o passar do tempo, pode estar vinculada à várias atividades antrópicas presente nesta região como, por exemplo: construção de represas e

barragens, que diminui a vazão do rio em épocas de chuvas, permitindo a sedimentação de partículas mais finas retendo as partículas maiores nos reservatórios (MARINS *et al*, 2003).

Os resultados demonstram uma alta variação espacial na composição granulométrica dos substratos em estudo, onde todos os organismos em estudo foram capazes de alterar a distribuição granulométrica das suas respectivas áreas colonizadoras. Os caranguejos e em menor escala *Avicennia* sp. Apresentaram teores de finos de 40 – 60%; enquanto que *Mytella* sp. mostrou sedimentos muito enriquecido com finos atingindo até 90%.

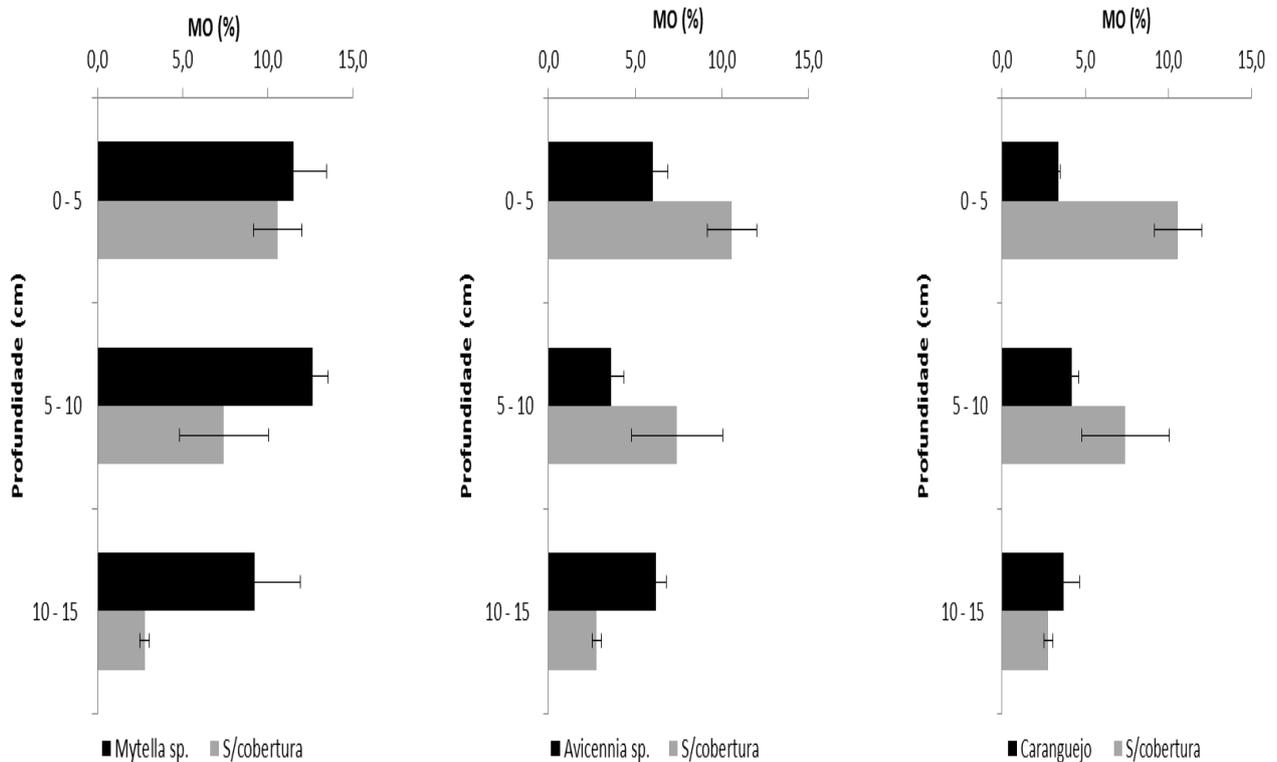
5.1.2 Distribuição espacial dos percentuais de matéria orgânica (MO) em perfis sedimentares colonizados por organismos e sem cobertura.

Os perfis colonizados por *Mytella* sp. apresentaram teores mais elevados de MO e uma leve variação com a profundidade, onde nas camadas 5 - 10 cm foi observado um acréscimo do percentual de MO em relação à profundidades maiores (figura 4). Os teores de MO ao longo dos perfis variaram de $11,13 \pm 2,40\%$ apresentando coeficiente de variação (CV) de 21,6%. Esses resultados indicam, tirando como nível de base a área não colonizada, acúmulo de MO nestes substratos. Esse enriquecimento pode ser explicado devido os mexilhões serem filtradores ativos, capazes de processar grandes volumes de água através de suas brânquias (JORGENSEN, 1990). Isso resulta em um fluxo contínuo de partículas na coluna de água para os sedimentos colonizados por bivalves (SMAAL e PRINS, 1993). O material inorgânico filtrado ou ingerido resulta finalmente na produção de fezes, os rejeitados antes da ingestão como pseudofezes (SAUREL, 2004 *apud* BAYNE *et al*, 1976; SMAAL, 1991). O material depositado é enriquecido em matéria orgânica.

Os perfis colonizados por caranguejos mostraram pouca variação dos teores de MO com a profundidade, seguindo um comportamento uniforme destas partículas (figura 4). Dentre os sedimentos colonizados e sem cobertura os perfis com o predomínio de caranguejos apresentaram os menores percentuais de MO. Os teores de MO variaram de $3,8 \pm 0,7\%$ apresentou CV de 17,5%. Esses baixos teores de MO pode ser explicado devido os caranguejos serem capazes de mover grandes quantidades de partículas as quais são depositados em superfícies durante a maré

baixa, sob a forma de montículos e pelotas que são pobres em matéria orgânica, e são desintegrada durante a maré alta (BOTTO E IRIBARNE, 2000).

Figura 4: Distribuição do teor de matéria orgânica com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados por *Avicennia* sp., caranguejo (*Uca* sp.), *Mytella* sp. e sem cobertura.



Os sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. apresentaram uma leve diminuição nos teores de MO a partir da camada de 5 - 10 cm de profundidade, em relação as camadas mais profundas. Na região sobre a influência maior das raízes na camada mais profunda dos perfis os teores de MO no perfil de *Avicennia* sp. foram inferiores ao perfil de área não colonizado.

Nos sedimentos sem cobertura é observado um aumento progressivo dos teores de MO, das maiores profundidades do perfil até a superfície (2,6-12%). Estes resultados corroboram com a distribuição dos teores de finos na área de estudo. Indicando que esta região é uma área de pouca energia e que favorece o acúmulo de material fino e matéria orgânica, e que esse processo pode estar intensificando-se com o passar do tempo.

5.1.3 Distribuição de Al, Fe e Mn em Perfis Sedimentares Coletados no Estuário do rio Jaguaribe (CE)

A distribuição de Al, Fe e Mn ao longo dos perfis, não colonizados, está representada na figura 5.

O Ferro apresentou teores médios de $30,4 \pm 9,10$ mg/g o coeficiente variação (CV) foi de 30,1%, apresentou teores mais elevados na parte superficial dos testemunhos (figura 5). Foi observado comportamento semelhante no teor de matéria orgânica e de finos ao longo dos perfis, mostrando um padrão característico de aumento de deposição com estas variáveis nas menores profundidades, que indica um enriquecimento destas variáveis ao longo do tempo.

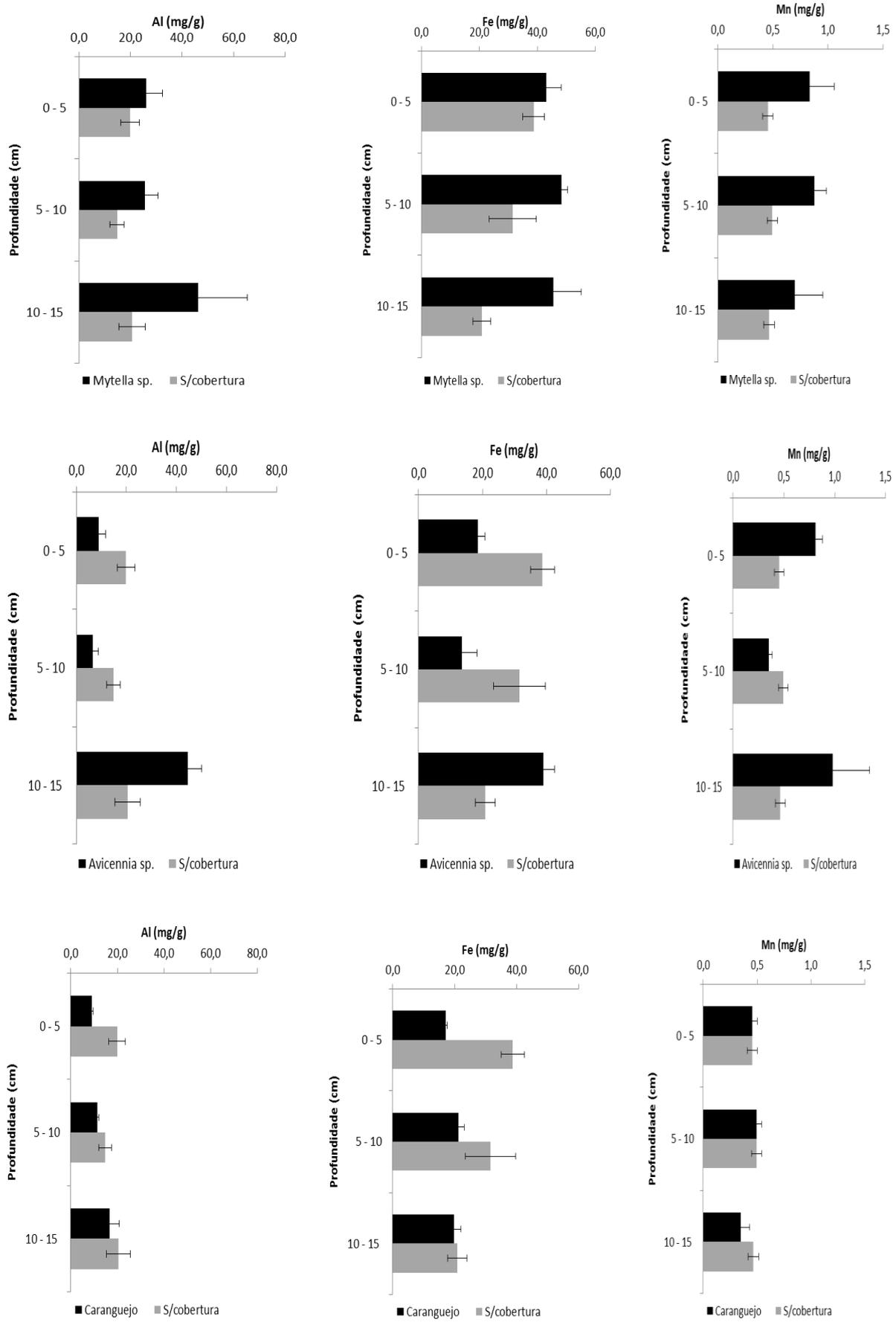
O Fe aumentou seus teores entorno de duas vezes em relação à base dos perfis. Indicando a existência de uma provável fonte antropica deste metal para esta região, ou uma maior mobilização de solos em tempos recentes ou uma mudança no padrão geoquímico de sedimentação que favorecem mais recentemente as deposições de ferro. O presente aumento das concentrações de ferro na parte superior dos perfis, provavelmente, está associado a MO e o teor de Finos e somado às mudanças nas condições ambientais nesta parte dos perfis, favorecendo o acúmulo do mesmo.

O Al apresentou teores médios de $18,6 \pm 4,8$ mg/g, (CV de 24,2%) ao longo do perfil.

O Mn apresentou comportamento conservativo ($0,47 \pm 0,05$ mg/g, CV de 9,9%).

A representação gráfica dos teores dos metais maiores nos perfis colonizados por *Mytella* sp. e na área não colonizada está representada na figura 5. Os metais Fe e Mn que também são classificados como excelentes carreadores geoquímicos apresentaram comportamentos semelhantes ao longo dos perfis. O Fe e Mn apresentaram teores médios de $45,60 \pm 6,55$ mg/g e CV de 14,4% e $0,8 \pm 0,21$ mg/g e CV de 26,20%, respectivamente. Onde é observado um leve aumento dos seus teores a partir da camada de 5 -10 cm (Fe: $48,2 \pm 2,2$ mg/g; Mn: $0,9 \pm 0,1$ mg/g). O Al apresentou teores médios de $32,68 \pm 15,01$ mg/g o coeficiente variação (CV) foi de 45,9%, onde apresentou teores mais elevados na camada inferior dos testemunhos ($46,60 \pm 18,9$ mg/g) (figura 5).

Figura 5: Distribuição das concentrações de Fe, Al e Mn nos perfis sem cobertura e colonizados no estuário do rio Jaguaribe (CE).



Com os resultados obtidos foi observado que a presença da *Mytella* sp. favoreceu o acúmulo de Al, Fe e Mn, nestes substratos, onde é mais marcante nas camadas mais profundas.

A distribuição do Al, Fe e Mn ao longo dos perfis, colonizados por *Avicennia* sp., estão representados na figura 5. Os metais Al, Fe e Mn apresentaram comportamento semelhante ao longo dos perfis. Esse comportamento também foi observado nos teores de matéria orgânica e de finos (figura 3 e 4). A média com desvio padrão ao longo dos perfis foi de $20,13 \pm 18,44$ mg/g e CV de 91,62% para alumínio, ferro $23,7 \pm 12,0$ mg/g e CV de 50,69% e manganês $0,71 \pm 0,3$ mg/g e CV de 47,52%.

O Mn, entretanto apresentou um aumento das concentrações de cerca duas vezes na camada de 0 a 5 cm, e novamente na camada abaixo de 5 a 10 cm, em relação a camada intermediária.

Em condições óxicas e subóxicas o manganês ocorre principalmente como óxidos de Mn ou associado às diferentes formas de oxihidróxidos de Fe. Em condições anóxicas o Mn pode estar na forma iônica (Mn^{2+}) ou então como um precipitado misto associado com a pirita, podendo também ocorrer como carbonato de manganês (rodocrocita, $MnCO_3$).

O comportamento do manganês nestes perfis colonizados por *Avicennia* sp. provavelmente é decorrente da capacidade que o Mn solúvel pode difundir em direção à superfície. Este processo é favorecido pelo efeito que exercem as plantas sobre o solo. As plantas são capazes de gerar um forte gradiente de concentração na rizosfera que produz um fluxo de Fe e Mn em direção à superfície do solo (SILVA, 2005 *apud* SUNDBY *et al.*, 1998).

O Mn, ao contrário do Fe, apresenta uma cinética de oxidação com o oxigênio lenta, o que lhe permite permanecer como Mn^{2+} inclusive em meios oxidantes, precipitando na parte mais superficial e até pode ser exportado pela água da maré (CAETANO *et al.*, 1997). Isto pode explicar a diferença observada entre Fe e Mn nesses perfis.

A distribuição dos metais Fe, Al e Mn ao longo dos perfis, colonizados pelo caranguejo *Uca* sp., estão representados na figura 5. Os metais Ferro e Alumínio comportaram-se de forma semelhante, mostrando leve tendência de aumento dos seus teores com a profundidade, com média mais desvio de $19,0 \pm 2,4$ mg/g e CV de

12,2% e $12,3 \pm 4,0$ mg/g e CV de 32,6%, respectivamente. O Mn demonstrou comportamento diferenciado dos demais elementos maiores. A média mais desvio padrão foi de $0,39 \pm 0,13$ mg/g e CV de 19,7%.

Os teores de metais Fe e Al, obtidos neste estudo para área colonizada por caranguejos, apresentaram os valores mais baixos, esse fenômeno pode ser explicado provavelmente devido grande capacidade dos caranguejos em oxidar os sedimentos, por consequência dos seus hábitos, alimentares, e pela construção de canais, onde ocorre uma intensa oxigenação das paredes destes canais e uma constante remobilização de partículas e com isso intensificando ainda mais essa oxigenação. Assim, a bioturbação pode gerar condições óxicas favoráveis à liberação do ferro alimentadas pela oxidação de sulfetos de ferro (ARAÚJO JR, 2011 *apud* KRISTENSEN *et al* 2000, 2010,. NIELSEN *et al* 2003). Segundo estudo realizado por Araújo Jr e colaboradores (2011) no estuário do rio Jaguaribe (CE), visando observar a influência da atividade de caranguejos no comportamento do Fe e S nos substratos colonizados pelos os mesmos. Observou-se que a oxidação da pirita, nestes substratos favorece a formação de oxihidróxido de Fe, por consequência da diminuição do pH e formação de sulfato. Por consequência a bioturbação ocasionada pelos caranguejos limita a redução do sulfato nestes substratos, favorecendo assim outras vias de oxidação do carbono (respiração aeróbica e / ou redução do ferro). Isto provavelmente também tem como consequência os baixos teores de MO, observadas nestes perfis (figura 4) colonizados por caranguejos. Os menores teores de finos nos sedimentos também corroboram para o efeito de oxidação dos sedimentos colonizados por caranguejos.

Os teores de Mn nestes sedimentos foram bem conservativos, apresentado distribuição semelhante à área não colonizada, demonstrando assim que a atividades destes organismos não afetam a sua mobilidade.

5.1.4 Caracterização da Influência dos Substratos não Colonizados e Colonizados Sobre a Distribuição Geoquímica de Cu, Zn e Pb.

5.1.4.1 Distribuição dos metais e correlações geoquímicas nos perfis não colonizados.

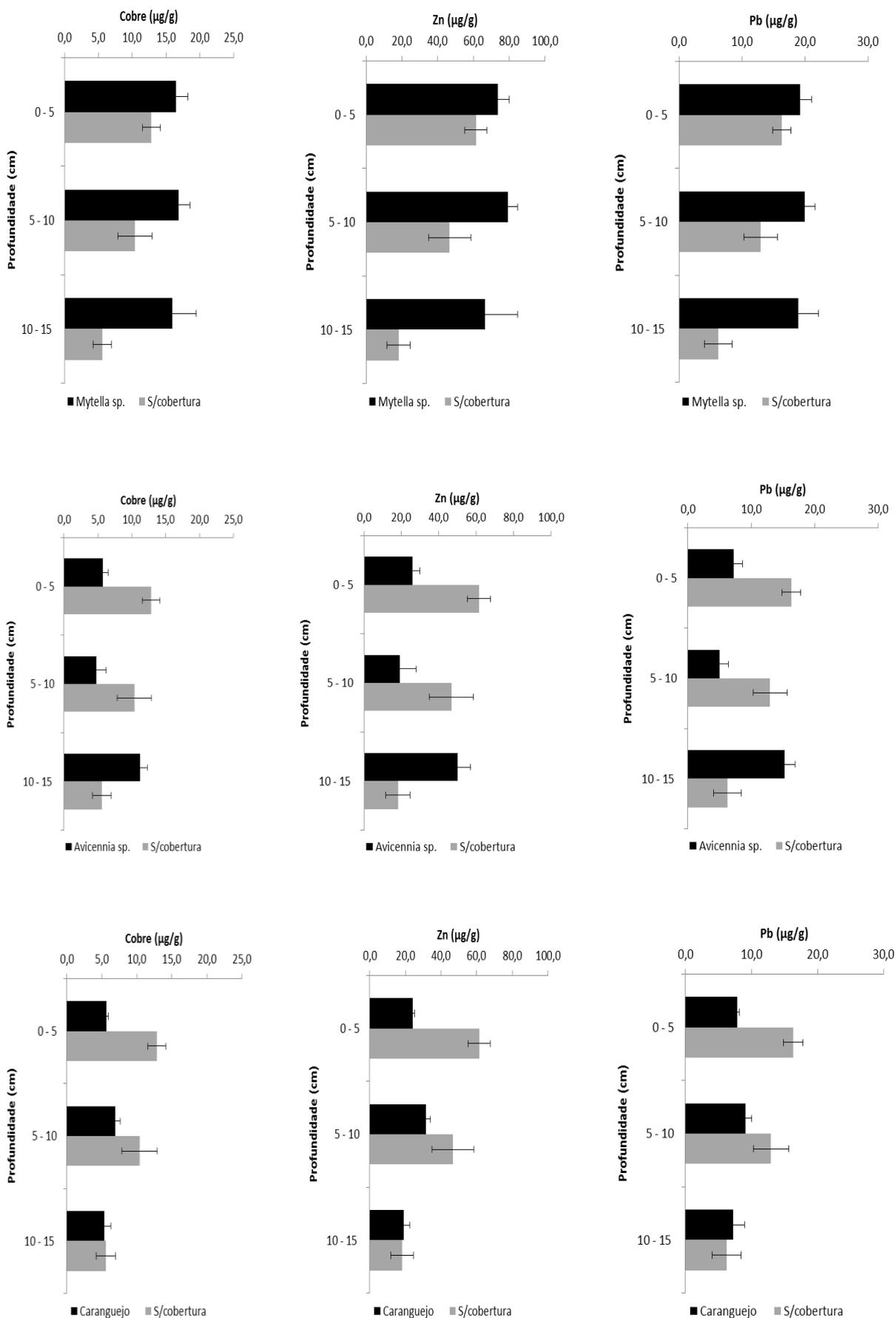
A distribuição dos metais traços Cu, Zn e Pb ao longo dos perfis sem cobertura estão representados na figura 6.

Os metais traço apresentaram comportamento semelhante entre eles, com teores mais elevados nas camadas superficiais. Comportamento semelhante é observado nos teores de matéria orgânica e percentual de finos. Com isso mostrando um padrão característico de deposição e maior acumulação destes metais em tempos recentes (menores profundidades).

O Zn apresentou os maiores teores entre os elementos traços e uma maior variação com a profundidade em relação aos outros metais, chegando a triplicar seus teores, a média mais desvio padrão foi de $42,1 \pm 20,3 \mu\text{g/g}$ e com CV de 48,2%. O Cu e Pb seguiram a mesma tendência de aumento superficial, de duas a três vezes em relação a base dos perfis. Este aumento de concentração muito provavelmente indica a existência de novas fontes e, muito provavelmente, a influência antrópica intensificada mais recentemente. A média mais desvio padrão dos metais pesados Cu e Pb foram $9,6 \pm 3,6 \mu\text{g/g}$ e CV de 37,1%, $11,8 \pm 4,8 \mu\text{g/g}$ e CV de 40,4%, respectivamente. Porém como também houve mudanças do comportamento geoquímico de elementos maiores e tradicionais carreadores geoquímicos, esta tendência de aumento tem de ser analisada mais detalhadamente.

As concentrações de cobre encontradas nos perfis não colonizados estão próximos aos valores reportados por Torres (2009) ($12,9 \pm 2,1 \mu\text{g/g}$) para região do baixo Jaguaribe. Outro estudo, realizado por Santos (2005), quantificou teores de Cu variando de 10,3 a 16,5 $\mu\text{g/g}$ para sedimentos das fazendas de camarão na região do baixo Jaguaribe.

Figura 6: Distribuição das concentrações de Cu, Zn e Pb nos perfis sem cobertura e colonizados no estuário do rio Jaguaribe (CE).



Para esclarecer a origem e as relações inter-elementos nos perfis não colonizados foi construída a matriz de correlação (Tabela 13). Os metais Al e Mn não apresentaram correlação estatística entre eles e nem com os outros metais. Estes resultados demonstram que provavelmente os metais Fe, Cu, Zn e Pb são de origem distintas dos metais Mn e Al, ou possuem mecanismos de deposição sedimentar distintos. O Mn como discutido anteriormente tem um comportamento cinético diferenciado quanto à sua participação em reações redox.

Tabela 13: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis não colonizados (n = 12; $\alpha = 0,99$) do estuário do rio Jaguaribe (CE).

	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Fe (mg/g)	Al ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Finos %	M.O. (%)
Cu ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
Zn ($\mu\text{g/g}$)	0,995	1,000						
Mn ($\mu\text{g/g}$)	-0,202	-0,177	1,000					
Fe (mg/g)	0,989	0,979	-0,263	1,000				
Al ($\mu\text{g/g}$)	0,141	0,094	-0,481	0,221	1,000			
Pb ($\mu\text{g/g}$)	0,989	0,995	-0,221	0,975	0,131	1,000		
Finos %	0,972	0,967	-0,262	0,973	0,112	0,961	1,000	
M.O. (%)	0,976	0,981	-0,126	0,977	0,090	0,967	0,969	1,000

De acordo Förstner (1989) a ligação com os sedimentos de granulometria fina, a precipitação pelo hidróxido de ferro e a associação com a matéria orgânica são mecanismos que favorecem a acumulação de metais nos sedimentos. Neste estudo os metais Fe, Cu, Pb e Zn estão associados à presença de sedimentos finos associados à matéria orgânica, conforme tabela 13. O Fe, elemento maior, por apresentar correlação significativa positiva com os metais Cu ($r = +0,989$), Pb ($r = +0,975$) e Zn ($r = +0,975$) atuou como carreador geoquímico relevante nos perfis não colonizados.

Nos perfis sedimentares não colonizados do estuário do rio Jaguaribe (CE), a matéria orgânica apresenta correlação significativamente positiva com os metais Cu ($r = +0,976$), Fe ($r = +0,977$), Pb ($r = +0,967$) e Zn ($r = +0,981$), indicando que estes metais provavelmente estão presentes nos sedimentos na forma de complexos orgânicos.

Com os resultados deste estudo nos perfis não colonizados pode-se observar um crescente acúmulo de alguns contaminantes (principalmente metais-traço) juntamente com matéria orgânica e teor de finos. Este comportamento vem se intensificando provavelmente desde a segunda metade do século XX. Este crescente acúmulo de materiais neste compartimento, pode estar associado a vários motivos, nos quais provavelmente os principais são: expansão populacional, fruticultura, indústria, carcinicultura entre outras. Como demonstrado em inventário de fontes (ZEE, 2005).

5.1.4.2 Distribuição dos metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por *Mytella* sp..

Para todos os metais analisados, teor de matéria orgânica e de finos nesse estudo (figura 3, 4, 5 e 6) foi observado que sedimentos colonizados por *Mytella* sp. favorecem o acúmulo sedimentar de material fino, orgânico rico em metais. Este comportamento caracterizou um padrão de maior acumulação sedimentar, comparado aos perfis sem cobertura. A acumulação é mais pronunciada superficialmente visto que a *Mytella* sp. habita somente a camada de 0 a 5 cm, mas foi observado colônia de organismos mortos em profundidades logo inferiores, mostrando que a influência dos organismos pode permanecer ao longo do tempo.

Entre os elementos traço o Zn apresentou os maiores teores e uma maior variação com a profundidade em relação aos outros metais – traço (figura 6) para todos os perfis colonizados, a média mais desvio padrão foi de $73,19 \pm 12,42 \mu\text{g/g}$ e CV de 17%.

Os metais Cu e Pb seguiram a mesma tendência. A média mais desvio padrão do metal Cu foi $16,45 \pm 2,39 \mu\text{g/g}$ e CV de 14,5% e $19,38 \pm 2,27 \mu\text{g/g}$ e CV de 11,7 % para o Chumbo.

De acordo com a tabela 14 os principais carreadores geoquímicos de Cu, Zn e Pb atuantes em sedimentos colonizados por esse tipo de espécie, foram os metais Fe, Mn e a matéria orgânica, exceção desta último no caso do Pb. Possivelmente decorrente das condições suboxicas predominante nestes ambientes, nas quais favorecem a formação de oxi/hidróxido de Ferro e Manganês ou piritização.

Tabela 14: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por *Mytella* sp. (n = 24; $\alpha = 0,99$) no estuário do rio Jaguaribe (CE).

	<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>M.O.</i> (%)	<i>Finos</i> %
<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,750	1,000						
<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,475	0,772	1,000					
<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,608	0,861	0,690	1,000				
<i>Fe</i> (mg/g)	0,584	0,864	0,800	0,822	1,000			
<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	-0,127	0,067	0,510	0,067	0,434	1,000		
<i>M.O.</i> (%)	0,569	0,767	0,418	0,798	0,546	-0,320	1,000	
<i>Finos</i> %	0,088	0,442	0,432	0,451	0,601	0,229	0,313	1,000

Foi observado que, para os metais analisados com exceção do Fe ($r = 0,601$), não ocorreram correlações significativas com os teores de finos. Embora tenha sido observado o aumento do teor de finos na área colonizada pela *Mytella* sp..

O cobre apresenta uma grande capacidade em interagir quimicamente com componentes minerais e orgânicos dos sedimentos, podendo formar precipitados com alguns ânions, como sulfatos, carbonatos e hidróxidos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). Considerado o mais imóvel dos metais pesados, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila (CORTE, 2006). Assim, a característica comum da sua distribuição no perfil foi acúmulo no horizonte superficial, seguindo o modelo de distribuição da matéria orgânica, Fe e Mn, colonizada pela *Mytella* sp. no perfil. Entretanto o Cobre neste estudo não está associado a minerais de Al.

De acordo com os Fatores de Enriquecimento calculados para os metais traço (Cu, Zn e Pb) nos perfis colonizados por *Mytella* sp. (Tabela 15), podemos observar que os metais não foram enriquecidos nestes sedimentos demonstrando comportamento uniforme ao longo dos perfis.

Tabela 15: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por *Mytella* sp. em relação a área não colonizada no estuário do rio Jaguaribe (CE).

Prof. (cm)	Fator de Enriquecimento		
	Perfil – <i>Mytella</i> sp.		
	Cu	Zn	Pb
00 – 05	1,2	1,2	1,2
05 – 10	1,1	1,1	1,1
10 – 15	1,3	1,3	1,3

5.1.4.3 Distribuição de metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por caranguejos (*Uca* sp.).

A distribuição espacial dos teores de metais nos perfis sedimentares colonizados por caranguejos coletados no estuário do rio Jaguaribe (CE) são apresentados na figura 6. Os metais traços Zn, Cu e Pb apresentaram comportamento semelhante ao longo dos perfis, onde é observado um leve aumento dos seus teores na camada de 5 a 10 cm de profundidade e posteriormente é observado um leve decréscimo nos teores ao longo dos perfis. Esse comportamento é semelhante à distribuição espacial dos teores de finos e matéria orgânica obtidas nestes sedimentos colonizados por caranguejos.

Entre os elementos traço o Zn apresentou os maiores teores em relação aos outros metais, a média mais desvio padrão foi de $24,9 \pm 5,7$ $\mu\text{g/g}$ e CV de 22,9%. Os metais Cu e Pb seguiram a mesma tendência. A média mais desvio padrão dos metais pesados Cu e Pb foram $5,7 \pm 1,0$ $\mu\text{g/g}$ e CV de 15,4%, $7,7 \pm 1,6$ $\mu\text{g/g}$ e CV de 16,1%, respectivamente.

Os metais traço presentes nos perfis colonizados por caranguejos apresentaram correlação positiva significativa entre Cu, Zn e Pb (Tabela 16), indicando provavelmente que o comportamento geoquímico sedimentar dos mesmos é semelhante. Este comportamento não está associado aos principais carreadores geoquímicos avaliados, e indica que este substrato é totalmente misturado pela atividade dos caranguejos. Desta forma, não houve maior retenção dos metais traços. Assim, as características geoquímicas foram semelhantes ao longo dos perfis e, inferiores os teores de metais-traço comparados aos perfis não colonizados.

Tabela 16: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por caranguejos (n = 12; $\alpha = 0,99$) no estuário do rio Jaguaribe (CE).

	<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Finos</i> (%)	<i>M.O.</i> (%)
<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,912	1,000						
<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,458	0,632	1,000					
<i>Fe</i> (mg/g)	0,128	0,103	0,090	1,000				
<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	-0,225	-0,262	-0,103	0,599	1,000			
<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,785	0,792	0,362	-0,057	-0,153	1,000		
<i>Finos</i> %	0,351	0,627	0,840	0,329	0,039	0,322	1,000	
<i>M.O.</i> (%)	0,561	0,632	0,414	0,070	-0,093	0,572	0,453	1,000

Através do FE de Cu, Zn e Pb (Tabela 17), o padrão de não acumulação de metais-traço foi confirmado.

Tabela 17: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por *Avicennia* sp. no estuário do rio Jaguaribe (CE).

Prof. (cm)	Fator de Enriquecimento		
	Perfil – caranguejos		
	Cu	Zn	Pb
00 – 05	1,0	0,9	1,1
05 – 10	1,0	1,0	1,0
10 – 15	1,0	1,1	1,2

5.1.4.4 Distribuição de metais e correlações geoquímicas nos perfis colonizados por *Avicennia* sp..

Nos perfis colonizados por *Avicennia* sp. foi observado diminuição nos teores dos metais - traço nas camadas superiores (figura 6). Esse comportamento indica que provavelmente as condições físico-química do meio favoreçam uma maior disponibilidade à mobilização destes metais nas camadas mais superficiais ou maior fixação em camadas mais profundas dos sedimentos. Uma vez que nas profundidades de 10-15 cm os teores foram superiores aos encontrados em perfis não colonizados.

O Zn apresentou os maiores teores entre os elementos traços com valores médios de $31,8 \pm 15,1 \mu\text{g/g}$ e CV de 47,56% nos perfis. Os metais Cu e Pb seguiram a mesma tendência do Zn com teores em superfície cerca de duas vezes inferiores aos teores da base dos perfis. A média mais desvio padrão dos metais Cu e Pb foram $7,3 \pm 3,1 \mu\text{g/g}$ e CV de 43,26%, $9,2 \pm 4,8 \mu\text{g/g}$ e CV de 51,99%, respectivamente.

Segundo Jenne (1968) os principais componentes dos sedimentos que participam no controle dos metais - traço são: oxihidróxidos de Fe e Mn, matéria orgânica, sulfetos e carbonatos. Em solos colonizados por *Avicennia* sp é característico apresentarem sedimentos com elevada concentração de pirita (AUGUSTINUS, 1971; JIMENEZ; LUGO, 1988). Entretanto no estuário do rio Jaguaribe o baixo teor de finos e matéria orgânica mostra que este mecanismo não é importante para a retenção de metais – traço. A inundação a qual este ambiente está submetido é responsável por características importantes dos sedimentos, como reduzido potencial redox, existência de valores de pH elevados e forte influencia na dinâmica de metais e enxofre (PONNAMPERUMA, 1972). Porém uma maior granulometria em superfície, muito provavelmente, esta facilitando a oxidação dos sedimentos levando a uma menor retenção de metais – traço do que em sedimentos sem cobertura.

O comportamento dos metais – traço nos perfis colonizados por *Avicennia* sp. mostraram depender dos teores dos elementos maiores como Fe, Mn e Al. Essa hipótese é fortalecida pela forte correlação do Fe e Mn com os outros metais – traços (tabela 18). A formação de oxihidróxidos de Fe e Mn, pode ser o mecanismo predominante, porém, há outros processos competitivos de controle de comportamento geoquímico deste metais de acordo com o estado de oxidação do meio que não foi diretamente avaliado neste estudo. Além disso, a contribuição também pode ser de origem litológica (Fe, Mn e Al).

Tabela 18: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por *Avicennia* sp (n = 12; $\alpha = 0,99$) no estuário do rio Jaguaribe (CE).

	<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe</i> (mg/g)	<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Finos</i> (%)	<i>M.O.</i> (%)
<i>Cu</i> ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
<i>Zn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,991	1,000						
<i>Mn</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,737	0,777	1,000					
<i>Fe</i> (mg/g)	0,997	0,989	0,752	1,000				
<i>Al</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,973	0,951	0,676	0,976	1,000			
<i>Pb</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,991	0,979	0,778	0,994	0,976	1,000		
<i>Finos</i> %	0,907	0,864	0,633	0,913	0,931	0,933	1,000	
<i>M.O.</i> (%)	0,692	0,735	0,854	0,705	0,594	0,727	0,644	1,000

De acordo com os Fatores de Enriquecimento calculados para os metais traço (Cu, Zn e Pb) nos perfis colonizados por *Avicennia* sp. (Tabela 19), podemos observar que os metais Cu, Zn e Pb não sofreram enriquecimento nestes sedimentos, com isso podemos sugerir que a atividade da *Avicennia* sp. nestes substratos não enriqueceu o sedimento com estes metais, muito pelo contrário, provavelmente facilitou a remobilização de metais que não fossem de origem primária (natural). Provavelmente a camada de 10 a 15 cm apresentava condições mais redutoras e com isso favorecendo a outras retenções geoquímicas uma vez que nestas profundidades os teores de finos e MO foram maiores.

Tabela 19: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por *Avicennia* sp. no estuário do rio Jaguaribe (CE).

Prof. (cm)	Fator de Enriquecimento		
	Perfil – <i>Avicennia</i> sp		
	Cu	Zn	Pb
00 – 05	0,9	0,9	0,9
05 – 10	1,1	1,0	0,9
10 – 15	1,1	1,5	1,3

5.2 Influência da Biota (*Halodule* Sp.) Sobre a Acumulação de Metais em Sedimentos Costeiros Superficiais em Duas Áreas da Costa Cearense

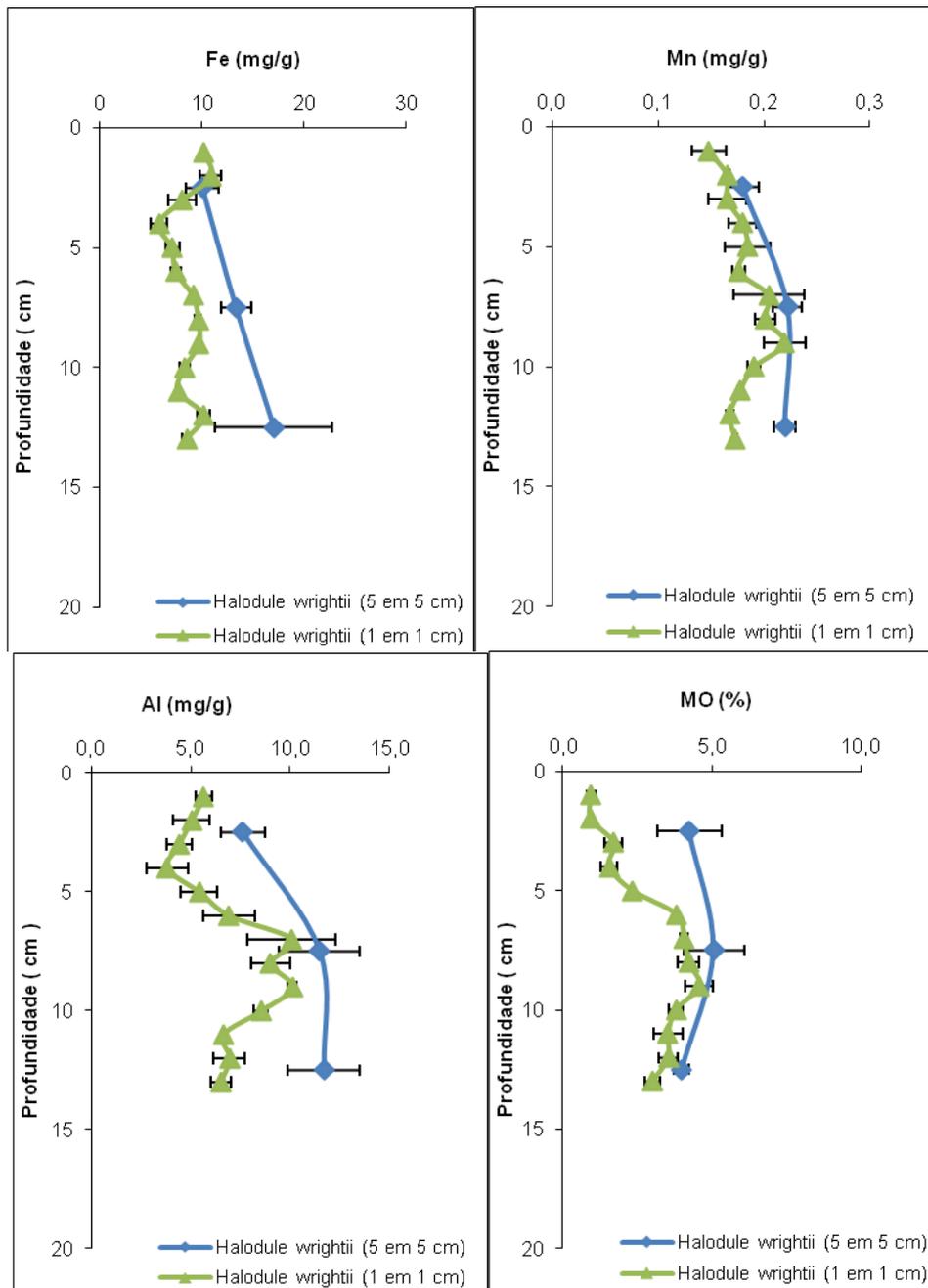
5.2.1 Praia de Ponta Grossa – Icapuí (CE)

No início das análises foi utilizado um fracionamento dos perfis de 5 em 5 cm, no entanto com o desenvolvimento das análises em laboratório, observou-se a necessidade da escolha de uma menor espessura do fracionamento dos perfis no intuito de uma melhor observação do comportamento geoquímico dos metais. Com isso foi analisado um perfil da região de Icapuí seccionado de 1 em 1 cm. Com estes resultados pode-se observar que estes ambientes colonizados por *Halodule* sp., apresentam uma forte influência no comportamento dos metais evidenciadas em camadas variando de um em um centímetro (Figura 7).

Para uma melhor visualização gráfica os perfis seccionados de 5 em 5 cm foram apresentados no gráfico como camadas intermediárias, por exemplo a camada superficial de 0 a 5 cm esta no gráfico como sendo 2,5 cm, e assim sucessivamente para todas as camadas.

De acordo com a figura 7, pode ser observado que para o comportamento dos principais carreadores geoquímico existe uma diferenciação notável na distribuição destas variáveis ao longo dos perfis. Esse comportamento mostra que os perfis seccionados de 1 em 1 cm melhor detalham a distribuição espacial. As raízes dessa espécie podem chegar próximo aos 15 cm de profundidade e complementarmente foi feita a comparação para avaliação dos efeitos da cobertura de *Halodule* sp. com perfis sem cobertura.

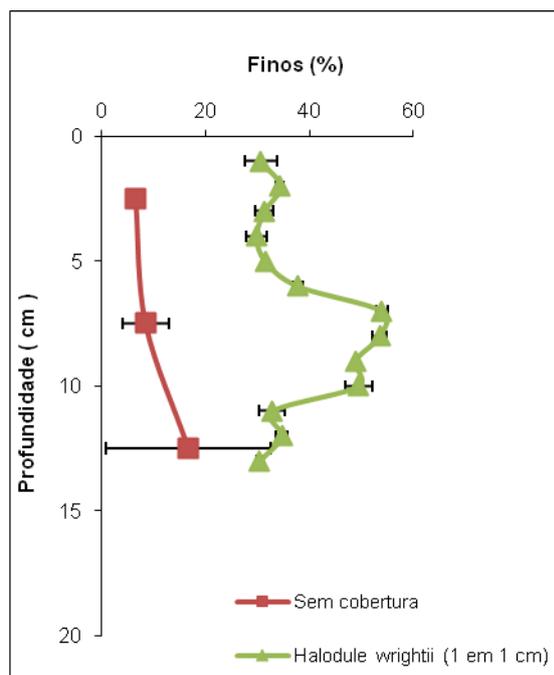
Figura 7: Comparação do comportamento dos carregadores geoquímico (Fe, Mn, Al e MO) em sedimentos de uma mesma região sobe diferentes secções destes perfis.



5.2.1.1 Distribuição Granulométrica dos Sedimentos da Praia de Ponta Grasso

A distribuição espacial dos teores de finos nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Ponta Grosa - Icapuí (CE) são apresentados na figura 8.

Figura 8: Distribuição do percentual de finos com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados *Halodule* sp. e sem cobertura.



Os perfis sem cobertura apresentaram uma leve variação com a profundidade, mostrando tendência de enriquecimento do percentual de finos com a profundidade, com teores médios de $10,7 \pm 9,7$ % e CV de 90,7%. O auto coeficiente variação foi intensificado por decorrência da camada mais profunda ser muito heterogênea. O perfil colonizado por *Halodule* sp. apresentou uma forte variação entre as camadas de 7 a 10 cm de profundidade em relação ao restante do perfil apresentando média de $51,4 \pm 2,8$ % no teor de finos neste intervalo. No entanto a média do restante do perfil foi de $32,6 \pm 2,8$ %.

Os resultados demonstram uma alta variação espacial na composição granulométrica dos substratos em estudo, demonstrando enriquecimento dos seus teores em comparação a área não colonizada onde o organismo em estudo foi capaz de alterar a distribuição granulométrica das camadas sedimentares e favoreceu o enriquecimento do percentual de finos.

5.2.1.2 Distribuição Espacial dos Percentuais de Matéria Orgânica (MO) em Perfis Sedimentares Colonizados por *Halodule* sp. E Sem Cobertura na Praia de Ponta Grossa

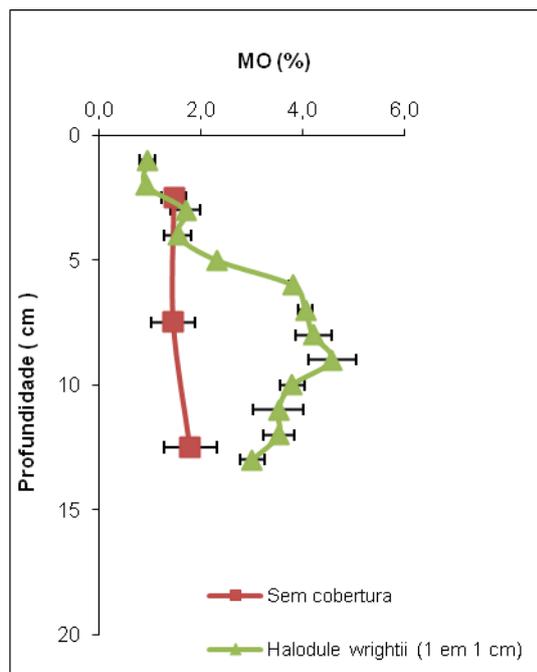
A distribuição espacial dos teores de matéria orgânica (MO) nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE) são apresentados na figura 9.

Os perfis sem cobertura apresentaram uma leve variação com a profundidade, mostrando tendência de enriquecimento do percentual de matéria orgânica (MO) com a profundidade com teores médios de $1,57 \pm 0,41$ % e CV de 26,1%. Com isso mostrando um substrato bem homogêneo e pobre em matéria orgânica.

Os sedimentos colonizados apresentaram um enriquecimento contínuo no percentual de MO entre 6 a 9 cm, variando de 4,05 a 4,90 % no teor de MO. Abaixo deste intervalo há novamente diminuição dos teores.

Assim observou-se que esses substratos colonizados por *Halodule* estão sendo enriquecidos de MO, triplicando seus teores em relação a área sem vegetação deste mesmo local, muito provavelmente na zona de maior biomassa de raízes que podem atingir até 15 cm.

Figura 9: Distribuição do percentual de MO com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).



5.2.1.3 Distribuição de Metais Maiores em Perfis Sedimentares Coletados na Praia de Ponta Grossa

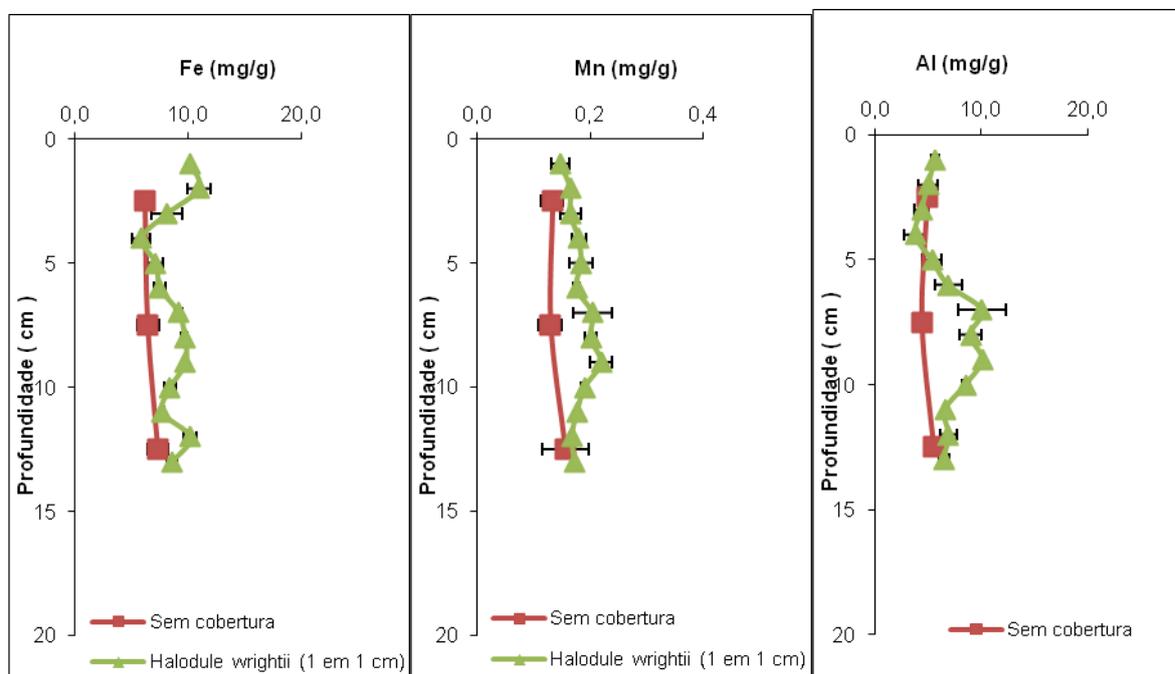
Os elementos maiores (Fe, Mn e Al) que também são classificados como excelentes carreadores geoquímicos, apresentaram comportamentos semelhantes (figura 10).

Os teores de ferro, manganês e alumínio presentes nos sedimentos sem vegetação mostraram comportamento de forma semelhante, com maiores teores à maiores profundidade, com média $6,66 \pm 0,87$ mg/g para ferro com CV de 13%, $0,14 \pm 0,03$ mg/g manganês com CV de 20,5% e $4,97 \pm 0,63$ mg/g para alumínio com CV de 12,7%. Isso mostra que estes substratos são bastante homogêneos, quanto ao teor destes contaminantes.

Nos sedimentos colonizados por *Halodule* sp. foi observado comportamento semelhante entre os metais Fe e Al (figura 10). Os teores de superfície 0 - 4 cm foram menores. Entre 5 e 9 cm foi observado aumento dos teores em relação as maiores profundidades. Este comportamento é mais marcante para Al. Assim, observa-se que há influência da cobertura de *Halodule* sp. na deposição sedimentar de Fe, Mn e Al.

O Mn apresentou o comportamento semelhando ao da MO, onde, os sedimentos apresentaram leve enriquecimento em superfície de 0,14 a 0,23 mg/g de Mn. Abaixo dos 10 cm foi observado teores variando de 0,19 a 0,16 mg/g de Mn.

Figura 10: Distribuição das concentrações dos metais Fe, Mn e Al nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. (n = 26) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).



5.2.1.4 Caracterização da Influência dos Substratos Colonizados por *Halodule* Sp. Sobre a Distribuição Geoquímica de Cu, Zn e Pb na Praia de Ponta Grossa

A distribuição dos metais traços Cu, Zn e Pb ao longo dos perfis sem cobertura estão representados na figura 11. Os metais traço cobre e zinco apresentaram comportamento semelhante entre eles, com teores mais elevados nas camadas inferiores (figura 11). Esse comportamento é observado nos teores de matéria orgânica e percentual de finos. O chumbo apresentou comportamento inverso aos demais parâmetros analisados nestes sedimentos, mostrando um leve aumento de concentração nas camadas mais superficiais.

Nos sedimentos sem cobertura o Zn apresentou os maiores teores entre os elementos, com teores médios de $9,80 \pm 1,32 \mu\text{g/g}$ de Zn e CV de 13,5%. Os teores médios de Cu e Pb foram $1,02 \pm 0,18 \mu\text{g/g}$ e CV de 17,7%, $2,15 \pm 0,28 \mu\text{g/g}$ e CV de 13,1%, respectivamente.

De acordo com a análise estatística o Mn, a matéria orgânica e o teor de finos não são carreadores geoquímicos eficientes de metais – traço nestes ambiente. Por outro lado, a deposição de Pb é a mais distinta entre todas e independente dos carreadores geoquímicos avaliados (Tabela 20).

Tabela 20: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis sem cobertura (n = 12; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).

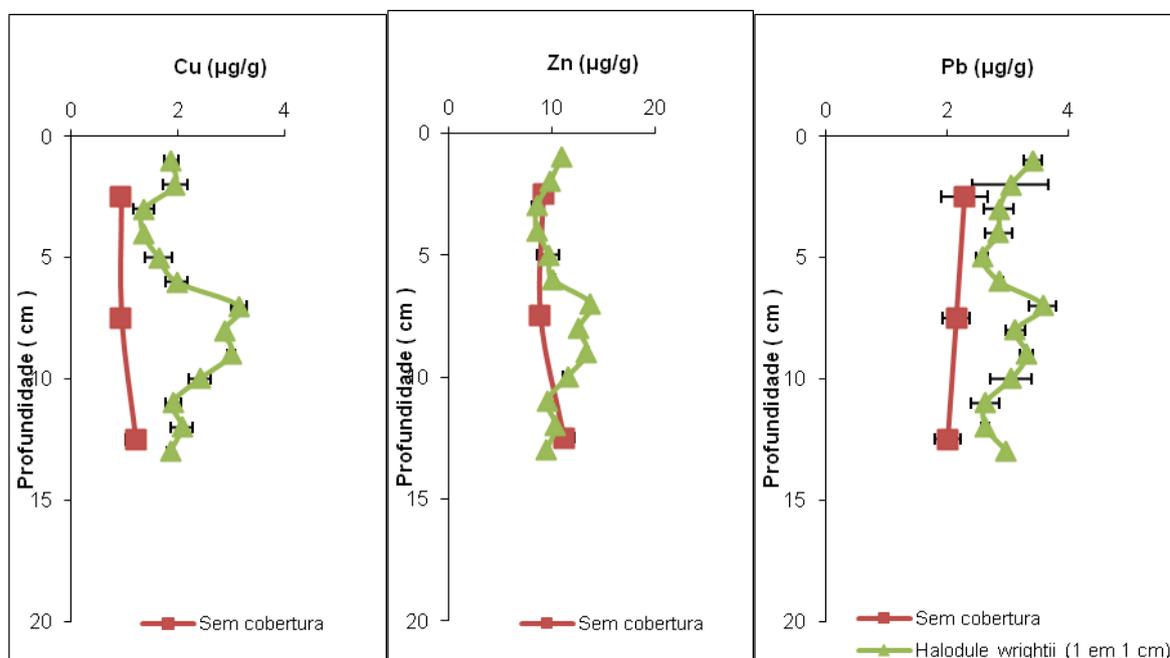
	Cu. ($\mu\text{g/g}$)	Zn. ($\mu\text{g/g}$)	Pb. ($\mu\text{g/g}$)	Mn. ($\mu\text{g/g}$)	Fe. (mg/g)	Al. (mg/g)	Finos (%)	MO (%)
Cu. ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
Zn. ($\mu\text{g/g}$)	0,863	1,000						
Pb. ($\mu\text{g/g}$)	0,579	0,236	1,000					
Mn. ($\mu\text{g/g}$)	-0,042	0,013	-0,188	1,000				
Fe. (mg/g)	0,974	0,795	0,605	-0,017	1,000			
Al. (mg/g)	0,877	0,891	0,236	-0,041	0,864	1,000		
Finos %	0,049	0,194	-0,489	-0,004	0,102	0,321	1,000	
MO %	0,189	0,332	-0,365	0,023	0,229	0,481	0,853	1,000

A distribuição espacial dos teores de metais traços Cu, Zn e Pb nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE) são apresentados na figura 11.

Os metais traços Cu, Zn e Pb apresentaram comportamento semelhante ao longo dos perfis, onde foi observada uma leve diminuição dos seus teores nos 5 cm superiores, em relação as profundidades entre 7 e 10 cm na base do perfil os teores também foram menores.

Os metais Cu e Pb apresentaram um enriquecimento mais acentuado em relação aos substrato sem vegetação nas profundidades entre 7 e 10 cm. O zinco apresentou comportamento e teores bem semelhantes à área sem cobertura, mostrando um enriquecimento dos seus teores nas camadas de 5 a 10 cm de profundidade.

Figura 11: Distribuição das concentrações dos metais traços Cu, Zn e Pb nos perfis sedimentares Colonizados por *Halodule* sp. (n = 26) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).



A média mais desvio padrão dos metais Cu, Zn e Pb ao longo do perfil foi de $2,11 \pm 0,58 \mu\text{g/g}$ e CV de 19,5%, $2,99 \pm 0,35 \mu\text{g/g}$ e CV de 13,6% e $10,67 \pm 1,70 \mu\text{g/g}$ e CV de 12,7%, respectivamente.

Os metais Cu, Zn e Pb apresentaram correlação significativa entre eles (Cu – Zn: $r = 0,967$; Cu – Pb: $r = 0,542$; Zn – Pb: $r = 0,633$), inferindo que podem apresentar origem de fontes semelhantes, ou pelo menos uma fração deles é de origem semelhante, já que o Cu e o Zn apresentaram se associados a outros carreadores diferentes do Pb. Assim, o Pb, Cu e Zn estão associados à fração fina do sedimento, entretanto o Pb não apresentou correlação com a matéria orgânica

(Tabela 21). Essas frações finas do sedimento são conhecidas por apresentarem eficiência na adsorção dos metais.

Provavelmente uma parcela significativa dos metais Cu e Zn é de origem litogênica já que os mesmos estão associados ao Al (Cu – Al: $r = 0,942$; Zn – Al: $r = 0,897$). Outra parcela destes metais (Cu e Zn) está provavelmente associada a complexos orgânicos já que os mesmos apresentaram correlação significativamente positiva com a MO (Cu: $r = 0,976$ e Zn: $r = 0,981$).

Tabela 21: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por *Halodule* sp. (n = 26; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).

	<i>Cu.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Zn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Pb.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe.</i> (mg/g)	<i>Mn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Al.</i> (mg/g)	<i>Finos</i> (%)	<i>MO</i> (%)
<i>Cu.</i> ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
<i>Zn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,967	1,000						
<i>Pb.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,542	0,633	1,000					
<i>Fe.</i> (mg/g)	0,474	0,479	0,342	1,000				
<i>Mn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,674	0,645	0,237	-0,037	1,000			
<i>Al.</i> (mg/g)	0,942	0,897	0,416	0,372	0,735	1,000		
<i>Finos</i> %	0,909	0,882	0,537	0,296	0,718	0,860	1,000	
<i>MO</i> %	0,725	0,647	0,122	0,034	0,689	0,795	0,726	1,000

Com isso podemos sugerir que o Fe não atua como eficiente carreador geoquímico nestes ambientes colonizados por *Halodule* sp. na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE). E os carreadores Al, Mn, Finos (%) e MO são eficientes no transporte dos metais Cu e Zn. O principal carreador para o Pb nestes substratos mostrou ser o teor de finos.

De acordo com os Fatores de Enriquecimento calculados para os metais traço (Cu, Zn e Pb) nos perfis colonizados por *Halodule* sp. coletados na praia de Ponta Grossa (Tabela 22), podemos observar que o Pb não sofreu enriquecimento nestes sedimentos, com isso podemos sugerir que a atividade da *Halodule* sp. nestes sedimentos não enriqueceu o sedimento em chumbo. O cobre apresentou-se enriquecido na camada de 5 a 10 cm, mostrando que a região das raízes destas plantas provavelmente favorece o acúmulo de Cu nestes substratos. Os valores dos fatores de enriquecimento para Zn demonstram que estes organismos não alteraram a retenção destes metais de forma significativa.

Tabela 22: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por *Halodule* sp. coletados na praia de Ponta Grossa - Icapuí (CE).

Prof. (cm)	Fator de Enriquecimento		
	<i>Halodule</i> sp.		
	Cu	Zn	Pb
00 – 05	1,3	0,8	1,0
05 – 10	2,1	1,0	1,1
10 – 15	1,3	0,7	1,1

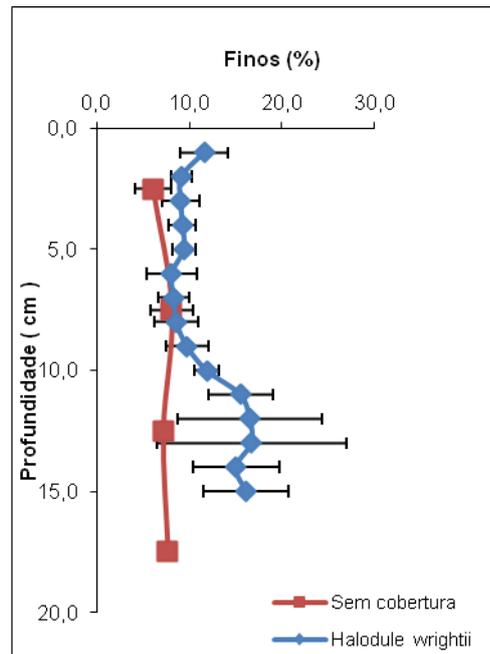
5.2.2 Praia de Arpoeira – Acaraú (CE)

5.2.2.1 Distribuição Granulométrica dos Sedimentos na Praia de Arpoeira

A distribuição espacial dos teores de finos nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE) são apresentados na figura 12.

Os perfis sem cobertura apresentaram uma leve variação com a profundidade, mostrando homogeneidade entre suas camadas. A média dos teores foi de $7,25 \pm 1,62$ % e CV de 22,33%. O perfil colonizado por *H.* sp. apresentou maiores teores de finos entre 0 e 9 cm e, semelhantes aos da área sem cobertura. Em profundidades superiores os teores de finos foram maiores. No entanto, estes resultados apresentaram uma variabilidade maior comparados ao restante do perfil. A média dos teores em todo o perfil foi de $11,66 \pm 4,8$ % e CV de 41,9%(figura 20).

Figura 12: Distribuição do percentual de finos com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados *Halodule* sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 12) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).

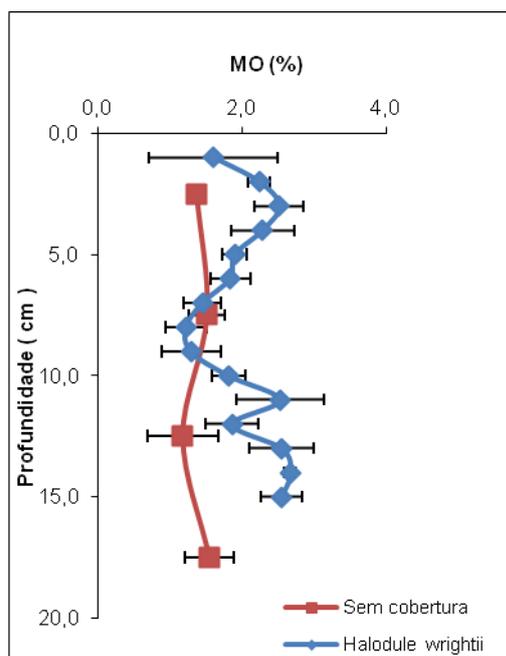


5.2.2.2 Distribuição Espacial dos Percentuais de Matéria Orgânica (MO) em Perfis Sedimentares Colonizados Por *Halodule* sp. e Sem Cobertura na Praia de Arpoeira

A distribuição espacial dos teores de matéria orgânica (MO) nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE) são apresentados na figura 13.

Os perfis sem cobertura apresentaram uma pequena variação com a profundidade, com média de $1,40 \pm 0,33$ % de MO e CV de 23,46%. Com isso o substrato mostrou –se pobre em matéria orgânica e homogêneo quanto à essa variável.

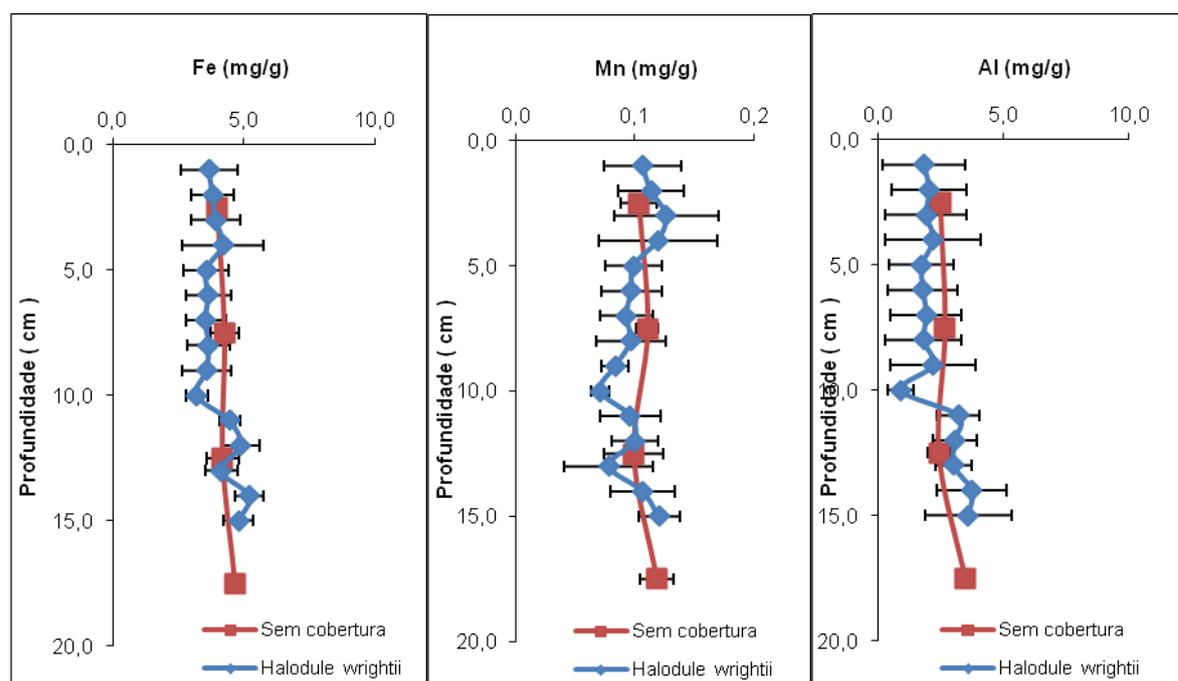
Figura 13: Distribuição do percentual MO com a profundidade em relação a perfis sedimentares colonizados *Halodule* sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 12), coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).



5.2.2.3 Distribuição de Metais Maiores em Perfis Sedimentares Coletados na Praia de Arpoeira

Os teores de elementos maiores (Fe, Mn e Al) ao longo dos perfis avaliados estão representados na figura 14. Os metais pesados ferro, manganês e alumínio presentes nos sedimentos sem vegetação se comportaram de maneira semelhante, mostrando uma pequena variação dos teores com a profundidade ($4,27 \pm 0,46$ mg/g Fe e CV de 10,83%, $0,11 \pm 0,03$ mg/g Mn e CV de 15,45% e $2,77 \pm 0,57$ mg/g Al e CV de 19,53%). Com isso, esses substratos mostraram ser bastante homogêneo quanto aos teores desses metais analisados.

Figura 14: Distribuição das concentrações dos metais Fe, Mn e Al nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. (n = 60) e sem cobertura (n = 16), coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).



Os teores de Fe, Mn e Al nos perfis colonizados apresentaram leves variações ao longo dos perfis e foram semelhantes aos da área sem vegetação. Esses resultados demonstram que nesta região de Acaraú estas plantas não estão favorecendo o acúmulo destes metais no sedimento. A média e o desvio padrão do Fe foi de $4,02 \pm 0,92$ mg/g e CV de 23,0%, $0,10 \pm 0,03$ mg/g para Mn e e CV de 29,3% e $2,34 \pm 1,44$ mg/g para Al e CV de 61,6%.

5.2.2.4 Caracterização da Influência dos Substratos Colonizados Sobre a Distribuição Geoquímica de Cu, Zn e Pb em Praia de Aroeira.

A distribuição dos metais traços Cu, Zn e Pb ao longo dos perfis sem cobertura estão representados na figura 15. A variação total dos teores destes metais foram de $0,67 \pm 0,09$ µg/g e CV de 13,13%, $7,11 \pm 0,62$ µg/g e CV de 8,71%, $2,00 \pm 0,56$ µg/g e CV de 27,88% para Cu, Zn e Pb, respectivamente.

As relações inter-elementares foram determinadas (Tabela 23). Os metais traço Cu, Zn e Fe apresentaram correlação significativa entre eles, com isso indicando que possivelmente uma fração destes metais tem comportamento geoquímico similar. Os teores de Zn também se correlacionaram com o Pb (r

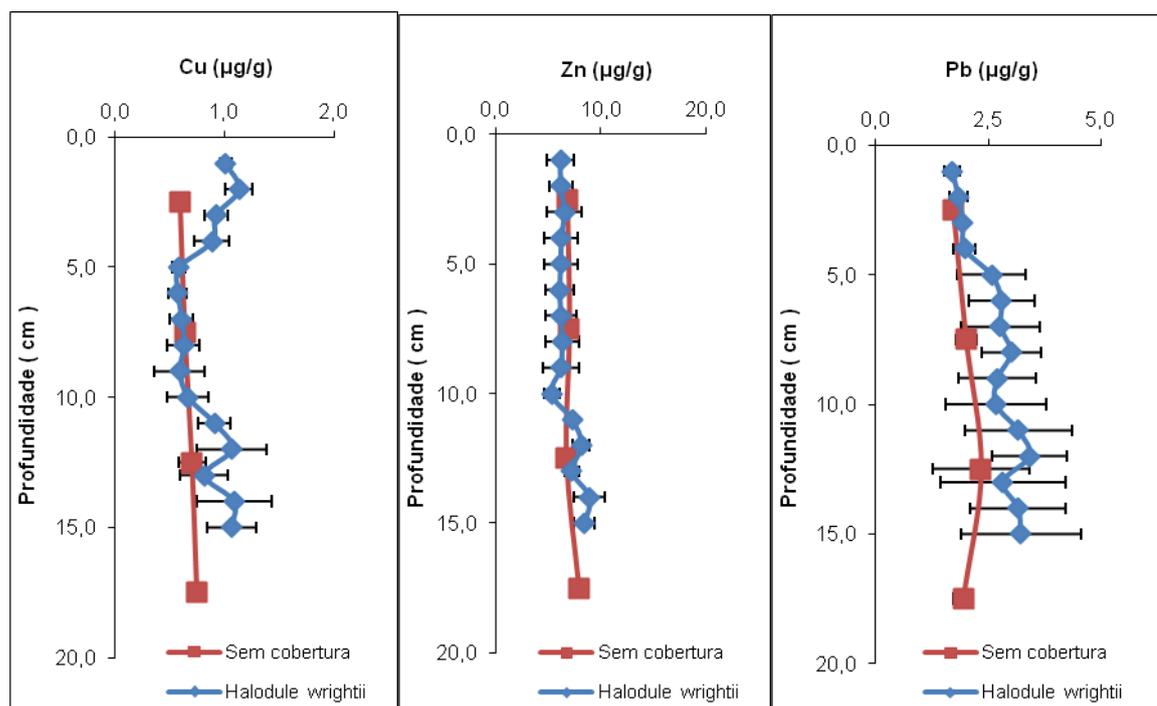
=0,756), porém, o Pb apresentou uma maior correlação com Mn ao invés de Fe. É provável que parte destes metais estejam se associando ao Fe na forma de óxidos de ferro já que o ambiente apresenta condições redox favoráveis para formação de óxidos. Possivelmente estes substratos estão sendo formados também por óxidos de Mn devido as condições redox do ambiente e da diferença cinética de oxidação do Mn, neste caso, o Pb se associa a estes óxidos, ou Mn e Pb podem ter uma origem sedimentar distinta dos demais elementos avaliados.

Tabela 23: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis sem cobertura (n = 16; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).

	<i>Cu.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Zn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Pb.</i> ($\mu\text{g/g}$)	<i>Fe.</i> (mg/g)	<i>Mn.</i> (mg/g)	<i>Al.</i> (mg/g)	<i>MO</i> (%)	<i>FINOS</i> (%)
<i>Cu.</i> ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
<i>Zn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,874	1,000						
<i>Pb.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,533	0,756	1,000					
<i>Fe.</i> (mg/g)	0,721	0,923	0,754	1,000				
<i>Mn.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,084	0,283	0,621	0,489	1,000			
<i>Al.</i> ($\mu\text{g/g}$)	0,413	0,479	0,286	0,624	0,594	1,000		
<i>MO</i> %	-0,414	-0,489	-0,654	-0,480	-0,402	0,058	1,000	
<i>FINOS</i> %	0,270	0,335	0,481	0,519	0,416	0,472	-0,203	1,000

A distribuição espacial dos teores de metais traço nos perfis sedimentares colonizados por *Halodule* sp. e sem cobertura coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE) são apresentados na figura 15.

Figura 15: Distribuição das concentrações dos metais traços Cu, Zn e Pb nos perfis sedimentares sem cobertura e com *Halodule sp.* (n = 16) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).



Os metais traços apresentaram comportamento muito similar nos perfis com e sem cobertura vegetal por *Halodule sp.* O Cobre apresentou concentração média de $0,84 \pm 0,26 \mu\text{g/g}$ para o Cu e CV de 31,3%. Os teores de Zn teor médio de $6,76 \pm 1,51 \mu\text{g/g}$ e CV de 22,3%. Os teores de Chumbo nos perfis foi de $2,64 \pm 0,93 \mu\text{g/g}$ de Pb e CV de 35,1%.

As correlações entre as variáveis analisada, nos sedimentos da praia de Arpoeira – Acaraú (CE) colonizados por *Halodule sp.* , estão expressa na tabela 24.

Tabela 24: Matriz de correlação dos parâmetros analisados (Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn, MO% e Finos%), nos perfis colonizados por *Halodule* sp. (n = 60; $\alpha = 0,99$) coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).

	Cu. ($\mu\text{g/g}$)	Zn. ($\mu\text{g/g}$)	Pb. ($\mu\text{g/g}$)	Fe. (mg/g)	Mn. (mg/g)	Al. (mg/g)	MO (%)	FINOS (%)
Cu. ($\mu\text{g/g}$)	1,000							
Zn. ($\mu\text{g/g}$)	0,623	1,000						
Pb. ($\mu\text{g/g}$)	-0,401	-0,065	1,000					
Fe. (mg/g)	0,661	0,917	-0,091	1,000				
Mn. (mg/g)	0,252	0,524	0,013	0,592	1,000			
Al. (mg/g)	0,603	0,892	-0,307	0,876	0,422	1,000		
MO %	0,380	0,151	0,002	0,189	0,039	0,197	1,000	
FINOS %	0,591	0,526	-0,228	0,548	-0,156	0,644	0,344	1,000

Segundo Förstner (1989) a ligação com os sedimentos de granulometria fina, a precipitação pelo hidróxido de ferro e a associação com a matéria orgânica são mecanismos que favorecem a acumulação de metais nos sedimentos.

Provavelmente, o Fe por apresentar correlação significativa positiva com os metais Cu ($r = +0,661$) e Zn ($r = +0,917$), carrega uma parcela destes metais na forma de oxí/hidróxidos de ferro amorfos. Como também outra parcela destes metais provavelmente foi acumulada nestes sedimentos associadas a minerais de Al, já que o mesmo apresentou correlação entre estes metais (Cu - Al: $r = 0,603$; Zn - Al: $r = 0,892$). E assim com sedimentos de granulometria fina.

As correlações dos metais – traço com os carreadores geoquímicos na região da praia de Arpoeira (tabela 21) foram, em geral, inferior as observadas para a região da praia de Ponta grossa (tabela 24).

De acordo com os Fatores de Enriquecimento calculados para os metais traço (Cu, Zn e Pb) nos perfis colonizados por *Halodule* sp. coletados na praia de Arpoeira (Tabela 25), não haver enriquecimento nestes sedimentos de metais – traço de forma significativa.

Tabela 25: Fator de Enriquecimento para os metais traço Cu, Zn e Pb nos perfis colonizados por *Halodule* sp. coletados na praia de Arpoeira – Acaraú (CE).

Prof. (cm)	Fator de Enriquecimento		
	<i>Halodule</i> sp.		
	Cu	Zn	Pb
00 – 05	1,6	1,0	1,2
05 – 10	1,2	1,0	1,7
10 – 15	1,3	1,1	1,2

6. CONCLUSÕES

As concentrações de metais encontrados nos sedimentos superficiais na planície de maré na região de Icapuí e Acaraú (CE) e no estuário do rio Jaguaribe (CE) apresentam variações significativas entre os locais estudados e conforme a cobertura biótica presente.

No estuário do rio Jaguaribe a *Mytella* sp. é responsável pelo aumento dos teores de finos, MO, Fe, Mn e Al nos sedimentos superficiais enquanto que a cobertura por *Avicennia* sp. ou colonizada por caranguejos (*Uca* sp) diminui os teores de finos, MO, Fe, Mn e Al.

O Mn presente em perfis colonizados por *Avicennia* sp. ou colonizada por caranguejos (*Uca* sp) mostrou maior capacidade de retenção nas profundidades superiores muito provavelmente em formas óxicas.

Os principais carreadores nos sedimentos sem vegetação no estuário do rio Jaguaribe foram Fe, MO e percentual de finos. Entretanto, nos substratos colonizados por *Mytella* sp. houve competição entre os carreadores geoquímicos, e o Fe e o Mn predominaram como carreadores. Provavelmente por conta das condições subóxicas favoráveis a formação oxihidróxido de Fe/Mn.

Não foi feita avaliação sobre mecanismo de piritização.

A bioturbação causada pelos caranguejos alterou os perfis verticais de Zn, Cu, e Pb no sedimento de um modo diferente do observado para as demais cobertura bióticas. O comportamento dos metais no substrato colonizados por caranguejos (*Uca* sp) não está associado aos principais carreadores geoquímico, indicando que este tipo de colonização altera a capacidade retentora do substrato para metais.

Nos sedimentos colonizados por *Avicennia* sp. há forte associação dos principais carreadores geoquímicos tais como, matéria orgânica, teor de finos, ferro, manganês e alumínio. Entretanto, nestes perfis houve menor retenção de Cu, Zn e Pb do que em sedimentos sem cobertura.

Nos locais onde ocorreu a bioturbação ocasionada pela atividade dos caranguejos (*Uca* sp.) ou pelas raízes da *Avicennia* sp. provavelmente houve o favorecimento da disponibilização de metais - traço para a coluna d'água.

Os bancos de *Halodule* sp. em diferentes regiões da costa do Ceará alteraram de forma diferenciada as deposições sedimentares o que pode estar associado a fatores fisiográficos, embora as duas praias estudadas sejam discipativa, ou aos fatores biológicos (idade e biomassa). O seccionamento de perfis

sob cobertura de *Halodule* sp. deve ser de 1 em 1 cm para melhor identificação de processos geoquímicos.

Os maiores teores de percentuais de finos e MO ocorreram na praia de Ponta Grossa do que na praia de Arpoeira e favoreceram as deposições de Fe e Mn assim como de metais – traço (Cu, Zn e Pb).

A grama marinha, *Halodule* sp., alterou significativamente as características físicas dos sedimentos colonizados na praia de Ponta Grossa, contribuindo com o acúmulo de sedimentos de granulometria fina. Além disso, contribuiu com o aumento do teor de MO e alterou o comportamento dos metais-traço Cu, Zn e Pb, favorecendo acúmulo destes metais nos sedimentos. Os principais carreadores geoquímicos nestes ambientes foram: Mn, Al, MO (%) e Finos (%). No entanto, este comportamento não é característico para todas as regiões colonizadas por *Halodule* sp. na costa do Ceará. Na praia de Arpoeira – Acaraú (CE) as deposições sedimentares dos perfis colonizados por *Halodule* sp. não sofreram influência por esta colonização.

Mais do que as variações temporais e sazonais observadas nos sedimentos sem cobertura as coberturas bióticas podem promover alterações significativas nas deposições sedimentares como comprovado neste estudo para áreas costeiras do Ceará, em tempos recentes, reafirmando a frase de Vernadsley, o pai da biogeoquímica, de que a vida é o grande vetor de mobilização no ambiente supergênico no antropoceno (Marins, na orientação deste trabalho).

7. REFERÊNCIAS

ADAMS, W.J., KIMERLE, R.A., BARNETT, J.W. Sediment quality and aquatic life assessment, **Environ. Sci. Technol.**, 26: (10), p1864-1875,1992.

ALONGI, D.M., WATTAYAKORN, G., PFITZNER, J., TIRENDI, F., ZAGORSKIS, I., BRUNSKILL, G.J., DAVIDSON, A., CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**. p179, 2001.

ALONGI, D.M., TIRENDI, F., GOLDRICK, A. Organic matter oxidation and sediment chemistry in mixed terrigenous-carbonate sands of Ningaloo Reef. Western Australia **Marine Chemistry**. p54, 1996.

ANDRADE, F. P. P. (Coord.). Diagnóstico do uso de fertilizantes para o incremento da produtividade agrícola no ceará. Governo do Estado do Ceará. Secretarias de Industria e Comércio (SIC) , Agricultura e Reforma Agrária (SEARA) e Planejamento e Coordenação (SEPLAN), Fortaleza: p83 1991.

ARAGON, G. T.; PIRES, V. S.; LACERDA, L. D.; PATCHINEELAM, S. R. “Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal”. **Acta Limnol. Brasil**. Vol. 1, 365 – 385p. 1986.

ARAÚJO JR. J. M. C. X. L. OTERO e A. G. B. MARQUES e G. N. NÓBREGA e J. R. F. SILVA e T. O. FERREIRA. Selective geochemistry of iron in mangrove soils in a semiarid tropical climate: effects of the burrowing activity of the crabs *Ucides cordatus* and *Uca maracoani*. **Geo-Mar Lett** Vol. 32 (4), p 289 – 300. 2011.

ARAÚJO, PVN. Texto publicado no site do Grupo de Estudos de Ecologia e Fisiologia de Animais aquáticos (www.geefaa.com), 2011.

ARAÚJO, S. L., Reconfiguração socioambiental na região do baixo jaguaribe – Ceará, caminhos de geografia - revista on line <http://www.ig.ufu.br/revista/caminhos.html>, ISSN 1678-6343, p 184. 2009.

AUGUSTINUS, P.G.E.F.; SLAGER, S.. Soil formation in swamp soils of the coastal fringe of Surinam. **Geoderma**. 6: p203-211. 1971.

BERNER, R. **Early Diagenesis: A theoretical Approach**. Princeton University Press, USA, 241p. 1980

BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation: An update. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.48, p.605-615, 1984.

BOTTO, F.; IRIBARNE, O. Contrasting effects of two burrowing crabs (*Chasmagnathus granulata* and *Uca uruguayensis*) on sediment composition and transport in estuarine environments. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, London, Vol 51, p 41-151, 2000.

BOTTO, F.; IRIBARNE, O. Contrasting effects of two burrowing crabs (*Chasmagnathus granulata* and *Uca uruguayensis*) on sediment composition and transport in estuarine environments. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, London, 51, p. 141-151, 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Plano de Negócios: sustentabilidade da exploração lagosteira. Fishtec Consultores Associados. Brasília-DF, 2000. 372 p.

CAETANO, E.F.; SLVA, R.M.; da SILVA, R.G.; CAMARGO, R.M.T.; ROHLFING,G. "Petrobras and Bornemann Pumper Cooperation on Multiphase Flow Pumping"Proceedings os the 1997 29th **Annual Offshore Technology Conference**, OTC'97, v.3, Houston, TX, USA, p.109-118, 1997.

CESÁRIO, R. I. T. **Efeito da bioturbação na distribuição de metais e de isótopos estáveis de Pb em sedimentos de sapal, no estuário do Tejo**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Biologia Animal, Universidade de Lisboa. 76 p. 2007.

CÔRTE, G. T. Caracterização biogeoquímica de metais pesados no rio corumbiara e seus principais afluentes – Rondônia. **Relatório final, Universidade Federal de Rondônia**. 2006.

CLARK, M.W., MCCONCHIE, D., LEWIS, D.W., SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**. Vol. 149, p147-171, 1998.

DAMATTO S. R. **Radionuclídeos naturais das séries do ²³⁸U e ²³²Th, elementos traços e maiores determinados em perfis de sedimento da baixada santista para avaliação de áreas impactadas**. Tese em ciências na área de tecnologia nuclear – aplicações. 2010

DASKALAKIS, K.D.A., O'CONNOR, T.P. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. **Environ. Sci. Technol.**, Vol. 29 (2), p470-477, 1995.

DAY W., HALL A. S., KEMP W. E YÁNEZ-ARANCIBIA A. Estuarine Ecology. **Wiley-Interscience Publication**, New York: 1- 558, 1989.

DELVALLS, T., A., CHAPMAN, P., M., DRAKE, P., DULCE SUBIDA, M., VALE, C., DE LA REGUERA, D., F. e BLASCO, J. 2007. Benthos sediment quality assessments, In: Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants. (Eds. D. Barceló e M. Petrovic), **Elsevier**, pp. 215-261.

DIAS, F. J. DA SILVA. Monografia. Avaliação de descarga e geoquímica do material em suspensão no estuário do Rio Jaguaribe, CE. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE. 107p, 2005.

Dijkema, K. S., G. Van Tienen e J. J. Van Beek. Habitats of the Netherlands, German and Danish Wadden Sea 1:100 000. **Research Institute for Nature Management**, Texel/Veth Foundation, Leiden: 24 maps, 1989.

ELLIOTT, M. e McLUSKY, D. S. The need for definitions in understanding estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Vol. 55 (6), p815-827, 2002.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ, 212p, 1997.

ESTEVES, F.A, **Limnologia**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 575p, 1988.

Flint, R. W. e R. D. Kalke, Biological enhancement of estuarine benthic community structure. **Marine Ecology** Progress Series, Vol. 31, p23-33, 1986.

FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., Metal Pollution in the Aquatic Environment. **Springer-Verlag**, Berlin, 486p, 1983.

FÖRSTNER, U. Contaminated sediments. In: BHATTACHARJI, S. *et al.* **Lecture notes in earth sciences**. Berlin: Springer – Verlag, p 1-157. V. 21, 1989.

FUNCEME. Mapeamento, Levantamento e Caracterização de Áreas Potenciais para a Implantação de Projetos de Carcinicultura no Norte e Nordeste do Brasil. Fortaleza.CE.1989

FRONZA L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos sedimentos em áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos - RS**. Pós Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, FURG - Rio Grande, 126 p.,Dissertação de Mestrado, 2006.

GIBLIN, A.E.; LUTHER, G.W.; VALIELA, I. Trace metals in salt marsh sediments contaminated with sewage sludge. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, vol. 23, p.477-498, 1986.

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

HEMMINGA, M.A.; DUARTE, C.M.; Seagrass Ecology. **Cambridge University** Press. United Kingdom, 2000.

HINES, M.E., LYONS, W.B., ARMSTRONG, P.B., OREM, W.H., SPENCER, M.J.,GAUDETTE, H.E. Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. *Marine Chemistry*, Amsterdam, Vol. 15, p 173 – 187, 1984.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.56, p.2681-2702, 1992.

ICAPUÍ. Prefeitura Municipal de Icapuí-CE. Disponível em <<http://www.icapui.ce.gov.br>>. Acesso em: 20 jan. 2011.

ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

IPECE, Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará, www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/2002/Jaguaribe.pdf acessado em 12/11/2011 as 14:53h, 2002.

IPECE. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil básico Municipal - Icapuí. Fortaleza, Governo de Estado do Ceará. 10p, 2007.

IPECE. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil básico Municipal - Acarú. Fortaleza, Governo de Estado do Ceará. 17p, 2009.

ICMM – International Council of Mining and Metals. Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG). Londres, UK. 2007.

IRIBARNE, O; BOTTO, F.; MARTINETTO, P.; GUTIERREZ, J.L. The role of burrows of the SW Atlantic intertidal crab *Chasmagnathus granulata* in trapping debris. **Marine Pollution Bulletin**. Oxford, Vol. 40, p 1057, 2000.

JENNE FA. Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of Hydrous Mn- and Fe-oxides. **Am Chem Soc Ser**, Vol. 73, p 337-387, 1968.

JIMENEZ, J.A.; LUGO, A.E. *Avicennia germinans*: black mangrove. Rio Piedras: **Institute of Tropical Forestry**; UNESCO, 6p, 1988.

JOHANNESSON, B.; UTGENANT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, (6), p. 925-931, 2001.

JORGENSEN, C. B., Bivalve filter feeding: hydrodynamics, bioenergetics, physiology and ecology. **Olsen and Olsen**, Fredensborg, Denmark, 1990.

KABATA-PENDIAS, A. e PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. Flórida: **CRC**. Press, 365p. 1992.

KOSTKA, J.E., ROYCHOUDHURY, A., VAN CAPPELLEN, P. Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh. **Biogeochemistry**, Vol. 60, 2002.

KRISTENSEN, E., ANDERSEN, F.O., HOLMBOE, N., HOLMER, M., THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf Luhe, Vol. 22, p. 199 – 213, 2000.

LACERDA, L. D. Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. **Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystems**, 65 p. 1998.

LACERDA, L.D.; GODOY, M.D.; MAIA, L.P. Mudanças climáticas globais – caçando indicadores no nordeste brasileiro. *Ciência Hoje*, Vol. 46, (32), 2010.

LACERDA, L.D., MARINS, R.V., VAISMAN, A.G., MAIA, S.R.R., AGUIAR, J.E. E DIAS, F.J.S. Contaminação dos metais pesados nas bacias inferiores dos rios Curimataú e Açú (RN) e rio Jaguaribe (CE) In: **Impacto do ambiente Exógeno sobre a Carcinicultura Marinha. Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC)**, Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR-UFC), Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal (ISME-BR). Fortaleza, p 87, 2004.

LANNO, R.; WELLS, J.; CONDER, J.; BRADHAM, K. e BASTA, N. The Bioavailability of Chemicals in Soil for Earthworms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol. 57, p 39-47, 2003.

LAVRADO, J. P.M.F., Distribuição e reactividade de mercúrio em Sedimentos do estuário do Tejo. **Relatório de estágio profissionalizante da licenciatura em Química Tecnológica**, UNIVERSIDADE DE LISBOA Faculdade de Ciências, 2003.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. Dissertação de mestrado. p.129, 2001.

LIMA, R.P. Peixe-boi marinho (*Trichechus manatus*): distribuição, status de conservação e aspectos tradicionais ao longo do litoral nordeste do Brasil. **Edições IBAMA**, Brasília. p. 76, 1999.

LIMA, S. F. Software: Anased 5.0i – Análise Sedimentológica. **Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada – UFC**, 2001.

LIU, W., WANG, W., WEN, X., TANG, H. The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the Le An River. **Environmental Pollution**, Vol. 105 (3), p 355-366, 1999.

LORING D.H e RANTALA R.T.T., Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Vol. 32, p 235 - 283, 1995.

LUOMA, S. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? **Hidrobiology**, vol.176/177, p.379-396. 1989.

M. ROSSI, I. F. DE AGUIAR MATTOS. Solos de mangue do estado de são paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, Vol. 15 p 101–113, 2002.

MACHADO, W., SILVA-FILHO, E.V., OLIVEIRA, R.R., LACERDA, L.D. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 44, p 1277 – 1280, 2002.

MAIA, L.P. **Controle tectônico e evolução geológica sedimentológica da região da desembocadura do rio Jaguaribe - CE**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco – PE, Recife, 144p. 1993.

MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na Costa Brasileira. **Química Nova**, Vol. 27 (5), p 763-770, 2004.

MARINS, R.V.; GODOY, J.M.; DIAS, F.J.S.; LACERDA, L.D.; MAIA L.P.; ESCHRIQUE, S.A., Variabilidade hidroquímica e geoquímica sedimentar em resposta as descargas antropizadas para o estuário do rio jaguaribe – CE, **XII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar - XII COLACMAR - Florianópolis**, 2007.

MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ABREU, I.M.; DIAS, F.J.S. Efeitos da açudagem no Rio Jaguaribe. **Ciência Hoje**. Vol. 197, p 66-70, 2003.

MARNS, R.V., LACERDA, L.D.; ABREU, I.M.; AGUIR, J.E.; SANTOS, J. A.; LOPES, D.V.; MAIA, S.R.R. In Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Bacia do Ceará. **Petrobrás**, Fortaleza, CD Room, p 12. 2005.

MCKEE, K.L; MENDELSSOHN, L.A;; HESTER, M.W. Reexamination of pore water sulfide concentrations and redox potentials near the aeral roots of *Rhizophora* mangle and *Avicennia* germinan. **American Journal of Botany, Columbus**, Vol. 75, 1988.

MOESLUND, L., THAMDRUP, B., JORGENSEN, B.B. Sulfur and iron cycling in a coastal sediment: radiotracer studies and seasonal dynamics. **Biogeochemistry** Vol. 27, 1994.

NIELSEN, O.I.; KRISTENSEN, E.; MACINTOSH, D.J. Impact of fiddler crab (*Uca* spp.) on rates pathways of benthic mineralization in deposit mangrove shrimp pond waste. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.**, Vol. 289, (1), p. 59-81, 2003.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A. e CANALS, A. Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochem.**, Vol. 20, p 1473-1488, 2005.

OTERO, X.L., MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Vol. 61, 2002.

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/Regional Conference on Geomorphology-** Goiânia, 2006

PEREIRA, K. R. B. **Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém – Pará**. Dissertação de Mestrado Centro de Geociências Universidade Federal do Pará. p. 91, 2001.

POLETO, C.; MERTEN, G. H., Qualidade dos sedimentos. Porto Alegre: Associação. Brasileira de Recursos Hídricos – **ABRH**, p 397, 2006.

PONNAMPERUMA, D.L. The chemistry of submerged soils. **Advance in Agronomy**. Vol. 24, p. 29-96, 1972.

RODRÍGUEZ, M. P. **Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio do Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2001.

ROSSI, M.; AGUIAR MATTOS, I.F. Mangrove soils in São Paulo state: physical and chemical characterization. **Revista do Departamento de Geografia**, Vol. 15, p. 101-113, 2002.

SAHUQUILLO, J.F LÓPEZ-SÁNCHEZ, G RAURET, A.M URE, H MUNTAU, R QUEVAUVILLER Methodologies for soil and sediment fractionation studies, chapter 2, **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, p. 10, 2002.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Metals in Hydrocycle, **Springer-Verlag**. Berlin, p 349, 1984.

SANTOS, J. A. **Determinação de cobre e zinco em fazendas produtoras de camarão do litoral leste do estado do Ceará.** Instituto de Ciências do Mar- Universidade Federal do Ceará. Dissertação de mestrado, p 73, 2005.

SAUREL, R. In: **Texture in Food**. Volume 2: Solid Foods (Edited by David Kilcast). CRC Press. Cambridge, England. p 539. 2004.

SCHULS, H.D., ZABEL, M., Marine Geochemistry, Springer – Verlag, Berlin, p 434, 2000.

SHORT, A.D. Beaches. In: A.D. Short (ed). **Handbook of Beach and Shoreface morphodynamics**. John Wiley and Sons. p. 3-20, 1999.

SILVA, I.R.; FERRUFINO, A.; SANZONOWICZ, C.; SMYTH, T. J.; ISRAEL, D.W. e CARTER JUNIOR, T.E. Interactions between magnesium, calcium and aluminum on soybean root elongation. **R. Bras. Ci. Solo**, Vol. 29,7, p 47-754, 2005.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E.; CHARITON, A.A.; STAUBER, J.L.; KING, C.K.; CHAPMAN, J.C.; HYNE, R.V.; GALE, S.A.; ROACH, A.C.; MAHER, W.A. Handbook for sediment quality assessment. CSIRO: **Bangor**, NSW. p 122. 2005.

SKOOG, D. A.; WEAT, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed., trad., Cengage Learning, São Paulo, 2008.

SMAAL, A. C. The ecology and cultivation of mussels: new advances. **Aquaculture**. Vol. 94, p 245-261, 1991.

SMAAL, A. C. AND PRINS, T. C., The uptake of organic matter and the release of inorganic nutrients by bivalve suspension feeder beds. In: R. F. Dame (Ed.), **Bivalve Filter Feeders in Estuarine and Coastal Ecosystem Processes**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp. 271-298, 1993.

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

SUNDBY, B., VALE, C., CAÇADOR, I., MADUREIRA, M. e CAETANO, M. Metal-rich concretions on the roots of the salt marsh plants: mechanism and rate of formation. **Limnology Oceanography**, Vol. 43, p 245-252, 1998.

THOMAS, R.; M. MAYBECK. The use of Particulate Matter. In: D. Chapman (Ed.) **Water Quality assessments**: Chapman e Hall, p.121-170, 1992.

TORRES, F.T. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, UFC, Fortaleza, p 134, 2009.

TORNAZELLI, C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo, mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo**. Tese (doutorado). São Paulo, 2003.

WELZ, B. Atomic absorption spectroscopy, 3d, **Springer Verlag**, 1999.

YANES-ARANCIBA, A. LINARES, F. A. e DAY JR, J. W. Fish community structure and function in Terminos Lagoon, a tropical estuary in the southern Gulf of Mexico, in **Estuarine Perspectives**, Kennedy, V. S. Ed. Academic Press, p 465, 1980.

ZEE - Zoneamento Ecológico e Econômico da Zona costeira do estado do Ceará. **Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do litoral do estado do Ceará**. Versão Digital, 2005.