



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

**GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS E BIOQUÍMICA DE MACRÓFITAS EM
MANGUEZAIS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ**

**FORTALEZA
2017**

QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS E BIOQUÍMICA DE MACRÓFITAS EM
MANGUEZAIS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Geologia.

Área de concentração: Geologia Marinha e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Christiano Magini
Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa

FORTALEZA
2017

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

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

- C439g Chaves, Queilane Lemos de Sousa Gomes.
Geoquímica de sedimentos e bioquímica de macrófitas em manguezais do litoral oeste do Ceará /
Queilane Lemos de Sousa Gomes Chaves. – 2017.
179 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-
Graduação em Geologia, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Christiano Magini.
Coorientação: Profa. Dra. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa.
1. Rhizophora mangle L.. 2. Geoquímica de sedimentos. 3. Bioquímica de tecidos foliares. 4.
Estuários cearenses. I. Título.

CDD 551

QUEILANE LEMOS DE SOUSA GOMES CHAVES

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS E BIOQUÍMICA DE MACRÓFITAS EM
MANGUEZAIS DO LITORAL OESTE DO CEARÁ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: **Geologia Marinha e Ambiental.**

Aprovada em: 20/09/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Christiano Magini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Antonio Beltrão Sabadia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Pedro Filho Noronha de Souza
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador **prof. Dr. Christiano Magini** pela orientação deste trabalho, como também pela paciência, conselhos, ensinamentos, críticas, compreensão e acima de tudo sua amizade e que sempre me fez acreditar que sou capaz de ir além. Tenha certeza de que seu lado compreensível foi de grande importância para que eu chegasse até aqui e que admiro muito sua postura profissional e que eterna será a minha gratidão.

A minha Co-orientadora **prof^a. Dr^a. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa** pelas orientações e sugestões dadas no decorrer desta caminhada e pela disponibilidade para realização das análises bioquímicas que tiveram uma contribuição substancial nesse trabalho.

A **prof^a. Dr^a. Ilka Maria Vasconcelos** sem ela impossível Bioquímica! Uma pessoa com a paciência do tamanho do mundo! Pelo acolhimento em seu laboratório de Toxinas Vegetais (LABTOX) no Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Centro de Ciências - UFC, pela paz transmitida todas as vezes que conversamos, pela confiança, atenção e carinho e principalmente por todo amor recebido, serei sempre grata por tudo! Oh mulher linda!

Ao **prof. Dr. Tadeu de Abreu Oliveira** do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, por ter me acolhido tão bem desde o momento da minha entrada em seu laboratório de Proteínas Vegetais de Defesa (LPVD) até os dias de hoje. Pela amizade, paciência e confiança em mim depositadas no decorrer do projeto, bem como pelos momentos de descontração, que o fazem único! Tadeu te admiro desde da graduação, você é o máximo!!!

Ao **prof. Dr. Bartolomeu Warlene Silva de Souza** que sempre dispôs seu tempo, paciência e atenção pra enriquecer minhas pesquisas com suas sugestões e críticas sempre muito bem vindas!

Ao **prof. Dr. José Antonio Beltrão Sabadia** por toda atenção, disposição de seu tempo e sugestões na confecção dessa pesquisa.

Ao **Dr. Pedro** que parou suas pesquisas pra acompanhar e ensinar todos os métodos de atividades enzimáticas e por sua paciência e atenção nos ensinamentos de utilização dos equipamentos e principalmente por sua amizade durante todo esse período no LPVD.

Ao **prof. George Satander Sá Freire** por disponibilizar seu laboratório (LGMA) para o tratamento das amostras e toda a sua atenção nas dúvidas surgidas.

Ao **prof. Itabaraci Nazareno Cavalcante** (Laboratório de Hidrogeologia) por disponibilizar e confiar seus equipamentos para medidas de campo.

Aos amigos do LABTOX – Dep. Bioquímica (**Lucas, Paulo, Tarcy, Marina, Helen, Xavier, Tiago**) obrigada pelos ensinamentos nos equipamentos, atenção e por todas as gargalhadas...

Aos amigos do LPVD – Dep. Bioquímica (muito amados **Ivna, Dhel, Babi**, querido **Thiago**, os inesquecíveis **Rodolpho e Anna Lídia**) pelos ensinamentos e por tornarem meus dias um verdadeiro arco-íris!!!

Aos meus muito amados amigos do Departamento de Geologia e principalmente **Elenilza, Valdete e Vanusa** sempre ao meu lado em todos os momentos alegres ou tristes, **Vânia** que não mediu esforços para ajudar na confecção dos mapas e gráficos e sua bela amizade de todas as horas, meu guerreiro muito amado **Joel Pedrosa**, com toda certeza sem você no campo não haveria folhas pra trabalhar!

A todos os outros que indiretamente estavam presentes nos meus dias!

A minha grande e inesquecível amiga **Cássia Rosane Silveira Pinto**, que nunca me deixou desistir de nada e sempre acreditou no meu sucesso! Olha aí Cássia Rosane fazer o quê? Tudo um dia acaba!!!

Ao meu marido **Rômulo Chaves** que faz TUDO tornar-se possível e minha única filha **Isis Vitória Chaves** a adulta da casa que sempre mostra que tudo na vida tem um começo um meio e um f***_**

Muito obrigada!!!

RESUMO

O mangue-vermelho (*Rhizophora mangle L.*) das áreas estudadas representa importante bioma da costa nordeste brasileira sobre os quais pouco se conhece quanto as características geoquímicas e bioquímicas. Nesse contexto a pesquisa avaliou a qualidade ambiental do estuário do rio Ceará (área 1) e do rio Coreaú (área 2), tendo o manguezal do estuário do rio Coreaú, supostamente sem efeito de poluentes, tomado como área controle. Foram coletadas 12 amostras aleatórias de sedimentos da rizosfera e folhas das plantas presentes em cada área e em campo foram realizadas medidas físico-químicas. O conteúdo de minerais foi quantificado utilizando os métodos de Difractometria de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EDS) já as análises dos elementos no tecido foliar foram realizadas usando à FRX. Para caracterização bioquímica diversas metodologias foram utilizadas, tais como a quantificação do nitrogênio total, análise de atividades enzimáticas relacionadas ao estresse, extrações proteicas das folhas, e o extrato foi utilizado na determinação para dosagem de proteínas totais solúveis, atividade da Catalase (CAT), atividade da Peroxidase do Guaicol (GPOX), atividade do Ascorbato Peroxidase (APX) atividade da Fenilalanina Amônia Liase (PAL), atividade da β -1,3-glucanase (GLU), atividade da Quitinase, atividade da Superóxido Dismutase (SOD). Também foram determinados os conteúdos de clorofila, carotenoides e compostos fenólicos, tendo como objetivo principal correlacionar a composição química dos sedimentos com respostas bioquímicas nos tecidos foliares das áreas estudadas. De uma forma geral os dados obtidos mostraram que os manguezais estudados são áreas alcalinas, polialinas com similaridades em sua mineralogia diferindo com a presença de Cd na área 1 e ausência na área 2, observou-se que as respostas bioquímicas apresentaram maiores estresses na área 1 e expressivos na área 2, apesar das respostas por fluorescência nos sedimentos e folhas mostrarem uma área isenta de elementos tóxicos. Além disso, pontos amostrados revelaram a presença de elementos traço em tecido foliares e ausência em sedimentos, levando a uma consideração pela absorção desses elementos não serem somente via solo, a presença desses metais traços antropogênicos em plantas poderá ser um possível indicador de poluição inorgânica do ambiente.

Palavras-chave: *Rhizophora mangle L.* Geoquímica de sedimentos. Bioquímica de tecidos foliares. Estuários cearenses.

ABSTRACT

The red mangrove (*Rhizophora mangle L.*) of the studied areas represents an important biome of the Brazilian northeast coast about which little is known about the geochemical and biochemical characteristics. In this context, the research evaluated the environmental quality of the estuary of the river Ceará (area 1) and the Coreaú river (area 2), with the mangrove of the estuary of the Coreaú river, supposedly without pollutants, as a control area. Twelve random samples of rhizosphere sediments and leaves of the plants present in each area were collected and in the field physical and chemical measurements. The content of minerals was quantified using X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (FRX) and Scanning Electron Microscopy coupled to a Dispersive Energy Spectrometer (SEM-EDS), as well as the analysis of the elements in the tissue were performed using the FRX. For biochemical characterization several methodologies were used, such as quantification of total nitrogen, analysis of enzymatic activities related to stress were extracted protein extracts of the leaves, and the extract was used in the determination for total soluble protein dosage Catalase activity (CAT), activity of Guaiacol Peroxidase (GPOX), Activity of Ascorbate Peroxidase (APX), activity of Phenylalanine Ammonia Liase (PAL), B-1,3-glucanase activity (GLU), Chitinase activity, Superoxide Dismutase activity (SOD). The contents of chlorophyll, carotenoids and phenolic compounds were also determined, aiming to correlate the substantial sediment chemistry with biochemical responses in the leaf tissues of the studied areas. In general, the data obtained show that the mangroves studied are alkaline areas, polyhalines with similarities in their mineralogy differing with the presence of Cd in area 1 and absence in area 2, It was observed that biochemical responses presented greater stresses in area 1 and were significant in area 2, although fluorescence responses in sediments and leaves showed an area free of toxic elements. In addition, sampled points revealed the presence of trace elements in leaf tissue and absence in sediments, leading to a consideration for the absorption of these elements not only via soil, The presence of anthropogenic trace metals in plants may be an indicator of inorganic pollution of the environment.

Keywords: *Rhizophora mangle L.* Sediment geochemistry. Biochemistry of leaf tissues. Ceará Estuaries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização das áreas de estudo (A1-Rio Ceará; A2-Rio Coreaú).....	27
Figura 2a - Variação espaço-temporal (doze pontos) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Ceará – Fortaleza (CE).....	34
Figura 2b - Variação espaço-temporal (doze pontos) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Coreaú – Camocim (CE).....	34
Figura 3 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 1 rio Ceará.....	49
Figura 4 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 2 rio Ceará.....	50
Figura 5 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 3 rio Ceará.....	51
Figura 6 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 4 rio Ceará.....	52
Figura 7 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 5 rio Ceará.....	53
Figura 8 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 6 rio Ceará.....	54
Figura 9 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 7 rio Ceará.....	55
Figura 10 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 8 rio Ceará.....	56
Figura 11 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 9 rio Ceará.....	57
Figura 12 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 10 rio Ceará.....	58
Figura 13 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 11 rio Ceará.....	59
Figura 14 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 12 rio Ceará.....	60
Figura 15 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 1 rio Coreaú.....	61
Figura 16 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 2 rio Coreaú.....	62
Figura 17 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 3 rio Coreaú.....	63
Figura 18 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 4 rio Coreaú.....	64
Figura 19 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 5 rio Coreaú.....	65
Figura 20 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 6 rio Coreaú.....	66
Figura 21 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 7 rio Coreaú.....	67
Figura 22 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 8 rio Coreaú.....	68
Figura 23 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 9 rio Coreaú.....	69
Figura 24 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 10 rio Coreaú.....	70
Figura 25 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 11 rio Coreaú.....	71
Figura 26 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 12 rio Coreaú.....	72
Figura 27 - Difratoograma de raio X do ponto1 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio.	73
Figura 28 - Difratoograma de raio X do ponto 2 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio.....	74
Figura 29 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio.....	75
Figura 30 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente quartzo, albita e muscovita.	76

Figura 31 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo e muscovita.	77
Figura 32 - Difratoograma de raio X do ponto 6 contendo essencialmente quartzo, halita, microclina e caulinita.	78
Figura 33 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente quartzo e anortita.	79
Figura 34 - Difratoograma de raio X do ponto 8 contendo essencialmente quartzo, albita e microclina.	80
Figura 35 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo e muscovita.	81
Figura 36 - Difratoograma de raio X do ponto 10 contendo essencialmente quartzo e albita.	82
Figura 37 - Difratoograma de raio X do ponto 11 contendo essencialmente quartzo e albita.	83
Figura 38 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente quartzo e ortoclasio.....	84
Figura 39 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente quartzo e ortoclasio.....	85
Figura 40 - Difratoograma de raio X do ponto 2 contendo essencialmente quartzo e ortoclasio.....	86
Figura 41 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo, ortoclasio, albita e microclina.	87
Figura 42 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente alita e albita.	88
Figura 43 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo, ortoclásio e muscovita.	89
Figura 44 - Difratoograma de raio X do ponto 6 contendo essencialmente quartzo e muscovita.	90
Figura 45 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente quartzo, ortoclásio e muscovita.	91
Figura 46 - Difratoograma de raio X do ponto 8 contendo essencialmente quartzo, albita e microclina.	92
Figura 47 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo e muscovita.	93
Figura 48 - Difratoograma de raio X do ponto 10 contendo essencialmente quartzo e albita.	94
Figura 49 - Difratoograma de raio X do ponto 11 contendo essencialmente quartzo e albita.	95
Figura 50 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente quartzo e albita.	96
Figura 51 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente quartzo e caulinita.	97
Figura 52 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo e nontronita.	98
Figura 53 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo e dickita.	99
Figura 54 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente nacríta e montimorilonita.	100
Figura 55 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo, muscovita e microclina.	101
Figura 56 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente microclina e ortoclásio. .	102
Figura 57 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente microclina e ortoclásio.	103
Figura 58 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente muscovita.....	104

Figura 59 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente muscovita.....	105
Figura 60 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente sanidina.....	106
Figura 61 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente albita.	107
Figura 62 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente albita e dickita.	108
Figura 63 - imagem por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP10 com ênfase na Glauconita.....	110
Figura 64 - imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP11 com ênfase nas piritas. A – Pirita Framboidal e B-Pirita Cubo-octaédrica.	111
Figura 65 - imagem por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP7 com ênfase em um bioclasto.....	112
Figura 66 - imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A2SP2 (A- foraminífero, Elphidium, B- espícula) e do ponto A2SP28 (C- foraminífero).....	113
Figura 67 - Estrutura química da fenilalanina-amônia-liase	115
Figura 68 - Estrutura química da Catalase	115
Figura 69 - Reação Peroxidase do ascorbato.....	115
Figura 70 - Estrutura química da Peroxidase	116
Figura 71 - Reação de hidrólise da β -1,3-glucana catalisada pela β -1,3-glucanase	117
Figura 72 - Estrutura química da Quitinase.....	117
Figura 73 - Reação da Superóxido dismutase	118
Figura 74 - Conteúdo de Compostos fenólicos	118
Figura 75 - (A)- vista da ponte do estuário do rio Ceará, início das coletas, (B)- Detalhe das casas compondo a comunidade ribeirinha. (C)- raízes aéreas da <i>Rhizophora mangle</i> L com inúmeras ostras (D)- coleta do sedimento da rizosfera. (E)- sedimento do ponto A1SP1. (F)- coleta das folhas da <i>Rhizophora mangle</i> L. (G)- registro dos parâmetros físico-químicos.....	173
Figura 76 - (A)- vista inicial do estuário do Rio Coreaú. (B)- momento da coleta das folhas de <i>Rhizophora mangle</i> L, e a dificuldade de caminhar no sedimento totalmente “lamoso”. (C)- coleta de folhas e detalhe do sedimento um pouco mais consolidado. (D)- vista de um ponto de coleta, detalhe das raízes áreas desse ponto.	174
Figura 77 – (A)- amostra de <i>Rhizophora mangle</i> L sendo dialisada. (B)- amostras em alíquotas para início de atividade. (C)- antes das atividades/ leituras amostras sendo centrifugadas. (D)- Ensaio SOD.	175

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Elementos químicos identificados do ponto 1	49
Gráfico 2 - Elementos químicos identificados do ponto 2	50
Gráfico 3 - Elementos químicos identificados do ponto 3	51
Gráfico 4 - Elementos químicos identificados do ponto 4	52
Gráfico 5 - Elementos químicos identificados do ponto 5	53
Gráfico 6 - Elementos químicos identificados do ponto 6	54
Gráfico 7 - Elementos químicos identificados do ponto 7	55
Gráfico 8 - Elementos químicos identificados do ponto 8	56
Gráfico 9 - Elementos químicos identificados do ponto 9	57
Gráfico 10 - Elementos químicos identificados do ponto 10	58
Gráfico 11 - Elementos químicos identificados do ponto 11	59
Gráfico 12 - Elementos químicos identificados do ponto 12	60
Gráfico 13 - Elementos químicos identificados do ponto 1	61
Gráfico 14 - Elementos químicos identificados do ponto 2	62
Gráfico 15 - Elementos químicos identificados do ponto 3	63
Gráfico 16 - Elementos químicos identificados do ponto 4	64
Gráfico 17 - Elementos químicos identificados do ponto 5	65
Gráfico 18 - Elementos químicos identificados do ponto 6	66
Gráfico 19 - Elementos químicos identificados do ponto 7	67
Gráfico 20 - Elementos químicos identificados do ponto 8	68
Gráfico 21 - Elementos químicos identificados do ponto 9	69
Gráfico 22 - Elementos químicos identificados do ponto 10	70
Gráfico 23 - Elementos químicos identificados do ponto 11	71
Gráfico 24 - Elementos químicos identificados do ponto 12	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos dos 12 pontos no estuário do rio Ceará	33
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos 12 pontos no estuário do rio Coreaú	33
Tabela 3 - Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Ceará, valores em %	41
Tabela 4 - Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Coreaú, valores em %	42
Tabela 5 - Fluorescência de raios-X das folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do estuário do rio Ceará, valores em %	47
Tabela 6 - Fluorescência de raios-X das folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do estuário do rio Coreaú, valores em %	48
Tabela 7 - resultados do ponto 1	49
Tabela 8 - resultados do ponto 2	50
Tabela 9 - resultados do ponto 3	51
Tabela 10 - resultados do ponto 4	52
Tabela 11 - resultados do ponto 5	53
Tabela 12 - resultados do ponto 6	54
Tabela 13 - resultados do ponto 7	55
Tabela 14 - resultados do ponto 8	56
Tabela 15 - resultados do ponto 9	57
Tabela 16 - resultados do ponto 10	58
Tabela 17 - resultados do ponto 11	59
Tabela 18 - resultados do ponto 12	60
Tabela 19 - resultados do ponto 1	61
Tabela 20 - resultados do ponto 2	62
Tabela 21 - Resultados do ponto 3	63
Tabela 22 - resultados do ponto 4	64
Tabela 23 - Resultados do ponto 5	65
Tabela 24 - Resultados do ponto 6	66
Tabela 25 - Resultados do ponto 7	67
Tabela 26 - Resultados do ponto 8	68
Tabela 27 - Resultados do ponto 9	69
Tabela 28 - resultados do ponto 10	70
Tabela 29 - Resultados do ponto 11	71
Tabela 30 - Resultados do ponto 12	72

Tabela 31 - Médias das triplicatas biológicas dos ensaios de Proteína total pelo método de Kjeldahl.	124
Tabela 32 - Ensaios de Clorofila total, Clorofila a, b e Carotenóides	125
Tabela 33 - Ensaios de Proteína, β -1,3-glucanase, Fenilamina amônia liase	126
Tabela 34 Ensaios de Compostos fenólicos	127
Tabela 35 Accumulated sediment, leaf metals, physicochemical parameters and biochemical parameters in River estuaries Ceará and Coreaú, Fortaleza, Camocim, Brazil	130
Tabela 36 Biochemical parameters in River estuaries Ceará and Coreaú, Fortaleza, Camocim, Brazil	130

SUMÁRIO

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2 OBJETIVOS	25
3 LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS.....	26
4 BIOQUÍMICA DE PLANTAS	114
5 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL E SUA INFLUÊNCIA NAS FOLHAS DE <i>Rhizophora mangle</i> NO RIO CEARÁ, FORTALEZA, BRASIL	131
6 BIOGEOQUÍMICA DO MANGUEZAL DE <i>Rhizophora mangle</i> L. NO RIO COREAÚ, FORTALEZA, BRASIL	145
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	158
REFERÊNCIAS	160
APÊNDICE A – REGISTRO FOTOGRÁFICO DO RIO CEARÁ	173
APÊNDICE B – REGISTRO FOTOGRÁFICO DO RIO COREAÚ	174
APÊNDICE C – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ATIVIDADES ENZIMÁTICAS.....	175

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Sedimentos e metais traço em ambientes estuarinos

Os sedimentos são formados por camadas de partículas minerais e orgânicas com granulometria muito fina que cobrem o fundo dos rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos. Constituem amontoados de partículas heterogêneas, compreendendo diferentes materiais orgânicos tais como colóides, detritos, bactérias e algas e inorgânicos como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. Nos sedimentos, a proporção dos minerais para matéria orgânica varia substancialmente em função do local (MANAHAN, 1994; BAIRD, 2002).

Sendo um compartimento importante no estuário, reflete todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático desempenhando um papel de destaque na dinâmica funcional do meio, participando de processos internos que incluem a sedimentação, ciclagem de nutrientes e decomposição da matéria orgânica, podendo ainda armazenar informações sobre as formas e uso da bacia de drenagem (FAIRBRIDGE, 1989).

De acordo com Salomons e Förstner (1984), podemos classificar os sedimentos em dois grupos distintos: sedimentos finos com partículas menores que 50 µm (argilas e siltes) e sedimentos grosseiros com grãos excedendo 50 µm (areias e cascalhos). Eles funcionam como um compartimento importante dos ecossistemas aquáticos e servem como habitat de muitas espécies de organismos, o diâmetro reduzido das argilas em função da área superficial contribui para adsorção e sedimentação de elementos de origem natural ou antrópica nos ambientes aquáticos.

Podendo acumular poluentes tais como, organismos patogênicos, nutrientes, metais e compostos orgânicos, esses são adsorvidos sobre as superfícies de materiais particulados, especialmente os orgânicos que se encontram em suspensão na água e, finalmente, decantam-se no fundo do corpo d'água. Quando a concentração dos contaminantes alcança um valor que causa efeitos adversos à biota, ou ainda, põe em risco a saúde humana, o sedimento é considerado contaminado (BURTON, 2002; US EPA, 1997).

A propriedade de acúmulo e redistribuição das condições redox, pH presença de quelantes orgânicos e até mesmo no regime de ressuspensão do sedimento podem propiciar uma diferente disposição das espécies para o sistema água e biota, qualificando os sedimentos como importantes para estudos de impacto ambiental, pois eles registram, em caráter mais permanente, os efeitos da poluição de determinada área (FIEDNER, 1995; FÖRSTNER, 1980; BEVILACQUA, 1996).

Sedimentos de manguezais possuem características redutoras, tornando possível uma maior preservação do material orgânico do que em ambientes caracteristicamente oxidantes. Os poluentes (orgânicos ou inorgânicos) associados com sedimentos são aprisionados por matrizes orgânicas ou inorgânicas por processos de adsorção. Para os metais os principais processos de adsorção são: a co-precipitação e a co-reação com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, ácidos húmicos, estruturas argilosas e sulfetos. Esses processos químicos eventualmente controlam a biodisponibilidade de metais com os quais estão associados (PERIN *et al.*, 1997).

Logicamente esta afinidade química de metais com os manguezais, torna-se comum à fixação do Fe no sedimento através da precipitação/cristalização de sulfetos como pirita. Portanto é esperado que as folhas de macrófitas em manguezais tenham uma porcentagem de Fe (total) aprisionado *in natura*. A utilização de folhas de manguezais como bioindicador de poluição ambiental tem mostrado resultados satisfatórios (AKSOY *et al.*, 1999; SAWIDIS *et al.*, 2001; YAMACHITA *et al.*, 2005).

Os metais associados aos sedimentos de estuários são submetidos a várias transformações biogeoquímicas e podem estar livres ou imobilizados, dependendo especialmente das condições de oxidação-redução (redox) (LEE *et al.*, 2000). As substâncias que adentram o corpo d'água sofrem transformações químicas como mudanças de potencial redox, reações com outros compostos, reações microbianas e físicas. Devido ao fato desses metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos em níveis tóxicos (ALLEN *et al.*, 1993; SILVÉRIO, 2005), a sua biodisponibilidade e a subsequente toxicidade têm se tornado um dos mais frequentes tópicos de estudos associados aos substratos lamosos dessas zonas.

Os metais geralmente são divididos em dois grupos de acordo com sua origem predominante: litogênico e antropogênico, ou seja, de origem geoquímica e oriunda de atividades humanas, respectivamente. O primeiro grupo é formado por metais derivados de processos físicos e químicos tais como intemperismo e o carreamento de solo e rochas, incluindo entre eles, o zircônio, o telúrio e o estrôncio. Metais como cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo formam o segundo grupo, que são resultados de atividades antropogênicas (NOVOTNY, 1995).

A entrada de metais oriundos de efluentes municipais tem sido reconhecida como uma fonte importante de contaminação e conseqüentemente, uma ameaça aos organismos (WALKER *et al.*, 1999; DAVIS *et al.*, 2001). Eles contêm uma grande variedade de constituintes onde incluem nutrientes, produtos orgânicos, patógenos humanos

(microorganismos causadores de doenças presentes em fezes de indivíduos infectados) e metais pesados (BURGESS *et al.*, 1995; GAGNON; SAULNIER, 2003; COBELO-GARCÍA *et al.*, 2004).

A geoquímica de metais pesados em ambientes aquáticos é principalmente determinada por suas interações com o sedimento. Um dos principais fatores que controlam a adsorção e a retenção dos metais na fase sedimentar é o tamanho das partículas. Há, geralmente, uma correlação inversa entre o tamanho do grão e a concentração de metal no sedimento (FÖRSTNER; SALOMONS, 1980). De acordo com Horowitz (1991) esta correlação resulta da combinação de fatores físicos (área superficial) e químicos (substratos geoquímicos), dessa forma, o manguezal pode atuar como eficiente barreira biogeoquímica ao trânsito de metais pesados em áreas costeiras, através da imobilização de metais nos sedimentos sob formas não biodisponíveis que, juntamente com certas adaptações fisiológicas típicas das árvores de mangue, reduzem sensivelmente a absorção de metais pesados pelas plantas (ARAGON *et al.*, 1986, SILVA *et al.*, 1990, LACERDA, 1995).

Alguns estudos de metais em sedimentos avaliam a extensão da poluição em ambientes aquáticos a partir da determinação do nível natural (nível de “*background*”) para cada um dos constituintes de interesse. A avaliação é feita a partir da diferença entre o valor medido e o valor natural (DREVER, 1997; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

O problema é que nem sempre é fácil encontrar áreas que possam ser consideradas isentas de poluição. Neste caso, tem sido usado amostras a várias profundidades e a partir da análise de cada fração é possível estabelecer o intervalo normal de *background*. Uma dificuldade adicional em se tratando de regiões estuarinas é que pela sua dinâmica, os sedimentos estão constantemente submetidos a processos de ressuspensão e deposição, isso dificulta a identificação do intervalo de *background* (NĂF *et al.*, 1996).

A determinação pura e simples da concentração total de um determinado metal no sedimento, não oferece informação adicional além da taxa de estocagem deste metal. De fato, não informa a respeito da mobilidade deste metal ou mesmo da sua disponibilidade biológica. Sabe-se que, a tendência de um determinado elemento ser acumulado por organismos, depende da sua capacidade de remoção da solução por processos bióticos e abióticos, no sistema água/sedimento (BEVILACQUA, 1996).

No manguezal os metais aportam, principalmente, por meio das marés em duas formas trocáveis: incorporados na matéria orgânica em suspensão ou dissolvidos. A acumulação desses metais em solos de manguezais se dá por meio de um complexo mecanismo físico-químico de adsorção às partículas de argila, adsorção ou complexação com a matéria

orgânica, que pode estar associada à superfície das argilas ou na forma de carbonatos e sulfetos, e adsorção ou co-precipitação aos óxidos de ferro e manganês (RYBICKA *et al.*, 1995; HARBISON, 1986).

Os metais de origem natural nos solos do manguezal aparecem especialmente como componentes traço de minerais detríticos, enquanto os antrópicos são carregados pelas águas superficiais se integrando ao material particulado em complexos argilo-metálico-orgânicos ou são transportados na forma dissolvida ou como colóides (óxidos e hidróxidos) (LACERDA *et al.*, 1995).

Tanto a mobilização como a liberação destes metais traço dependem do pH, da disponibilidade de O², ação das marés, aporte de água doce, presença de cobertura vegetal, comunidade de algas e bactérias e da própria natureza do solo (TAM *et al.*, 1995). Assim, a partir de modificações que alterem principalmente as condições redox, espécies metálicas podem ser remobilizadas e afetar a qualidade da água (PHILLIPS, 1977).

Em geoquímica ambiental, muito tem se trabalhado para quantificar as porções geodisponíveis de metais nos sedimentos e atualmente biodisponíveis de metais em organismos vivos. A geodisponibilidade diz respeito à concentração total de um elemento ou composto químico em um material terrestre que pode ser liberado para o ambiente superficial ou subsuperficial por processos mecânicos, químicos ou biológicos (SMIYH; HUYCK, 1999).

Segundo Nordberg *et al.* (2004) a biodisponibilidade é o grau de absorção de uma substância por um organismo vivo comparado a um sistema padrão. A fração do material geodisponível que pode ser potencialmente liberada para o ambiente e, como consequência, pode ser absorvida pelos seres vivos e causar toxicidade aos organismos (DAVIS *et al.*, 1992). Desta forma, a toxicidade é a capacidade do elemento químico absorvido de afetar adversamente alguma função biológica. Para resultar em toxicidade, o contaminante deve estar biodisponível. Neste caso a rizosfera mostra-se como um importante mecanismo disponibilizador destes metais.

A ocupação urbana e as atividades industriais geram impactos ambientais e o estudo desses impactos pode ser feito por meio da geoquímica dos sedimentos. A capacidade de acumular, ao longo do tempo, as baixas concentrações de elementos traço presentes na água faz dos sedimentos importantes marcadores ecotoxicológicos (HARTWELL, 1998, HAN, 2005).

Plantas de ambientes estuarinos

Quanto à origem, as espécies típicas de Manguezais têm registros desde o Eoceno (Período Terciário), quando as angiospermas começaram a ocupar o ecótono entre a terra e o mar (NOVELLI; LACERDA, 1994). Chapman (1975), descreve que houve uma evolução adaptativa das angiospermas a partir do final do Cretáceo e início do Eoceno, de tal forma que algumas espécies passaram a tolerar concentrações de sais no sedimento, sendo os gêneros *Rhizophora* e *Avicennia* considerados os primeiros a surgir, aparecendo a aproximadamente 60 milhões de anos (NOVELLI; LACERDA, 1994).

No Brasil são encontradas sete espécies de quatro gêneros pertencentes às famílias Rhizophoraceae, Verbenaceae e Combretaceae (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990). Nos manguezais do nordeste do Brasil as plantas que caracterizam os manguezais são arbóreas e halófitas ocorrendo três espécies: bem distintas; *Rhizophora mangle* L., *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leachman.

O litoral nordeste, do Ceará ao Rio de Janeiro, embora englobe quase metade do litoral brasileiro possui apenas cerca de 10% da área total de manguezais do país. Esse litoral é caracterizado por micro e mesomares e estreitas planícies costeiras, pela presença da Formação Barreiras que se estende até o litoral limitando a extensão dos manguezais e por um clima geralmente semi-árido, com precipitação restrita a poucos meses do ano até o litoral da Bahia, onde se torna úmido em direção ao sul, permitindo desenvolvimento de extensos manguezais no interior de baías e na foz dos principais rios da região. Os manguezais nordestinos são mais baixos e estruturalmente menos complexos que os do litoral norte, sendo a *Rhizophora mangle* L., a espécie mais conspícua, atingindo 10-20m de altura (FRUEHAUF, 2005). Indivíduos de *L. racemosa* ocorrem nos mais diversos tipos de solo, desde arenosos a argilosos, localizados principalmente onde a frequência e a intensidade das marés são menores (VIDAL-TORRADO *et al.*, 2005). Já *A. schaueriana* se mostra melhor adaptada em ambientes menos sujeitos à influência da maré (SHERMAN *et al.*, 1998) e a distância máxima de penetração da água salgada, através da amplitude das marés, determina o limite do manguezal em relação à terra.

Figuram ainda no manguezal elementos não típicos como o *Conocarpus erecta*, *Hibiscus tiliaceus* e a samambaia *Acrosticum aureum* (característicos de áreas de transição para o ambiente terrestre). O manguezal é rico em espécies de algas e líquens, segundo Coelho Jr. (1998); Lacerda (1985) e Schaeffer-Novelli (1999).

As espécies vegetais de mangue apresentam alta plasticidade na utilização das diferentes formas iônicas resultantes dos processos de oxidação, redução e variações de

salinidade do solo em decorrência da hidrodinâmica do manguezal (REEF *et al.*, 2010). Assim, a ação das marés interfere na variação da disponibilidade de nutrientes e na distribuição irregular dos mesmos na forma livre e particulada, com maior aporte onde há maior deposição de sedimentos (BALL, 1988). Muitos estudos em manguezais têm destacado a limitação do crescimento das espécies vegetais associada à deficiência de N e P, induzida pelos diferentes graus de salinidade e processos de oxidação e redução (BALL, 1988; REEF *et al.*, 2010). Além desta limitação a alta salinidade é um condicionante de estresse em manguezais em que o desequilíbrio da relação K/Na é mais prejudicial que a própria salinidade imposta pelo NaCl (BALL, 1988).

Fauna de ambientes estuários a exemplo o caranguejo Uça- *Ucides cordatus cordatus* (Linnaeus, 1763)

Em relação à fauna local, esta é composta por espécies que têm os manguezais como áreas propícias à alimentação, bem como à reprodução. Os caranguejos do gênero Uçá são bastante comuns nessas áreas, tendo um importante papel no processo de bioturbação, tendo em vista que, principalmente durante a maré alta, os mesmos constroem canais biológicos que colaboram para uma melhor circulação de água, reduzindo as condições anóxicas dos solos estuarinos (LABOMAR/ISME, 2005).

O caranguejo-uçá é uma das espécies mais importantes que compõem a fauna dos manguezais brasileiros, ocorrendo em abundância variada em toda a extensão da costa do Brasil, desde o estado do Amapá até o estado de Santa Catarina (COSTA, 1972).

Sendo um organismo pertinente a ser citado na pesquisa devido aos seus hábitos alimentares relacionados a folhas de *Rhizophora mangle* L.

Garcia e Calventi (1983), ao analisar o conteúdo estomacal do caranguejo-uçá da República Dominicana, encontrou restos de fibras vegetais, o mesmo material encontrado no interior das tocas, o que o levou a afirmar ser a espécie fitófaga. Em IBAMA/CEPENE (1994) também se afirma que o caranguejo-uçá alimenta-se de folhas de mangue-vermelho (*Rizophora mangle*) e de matéria orgânica em decomposição. De acordo com Christofolletti (2005) as folhas e propágulos da *R. mangle* são os principais itens da dieta natural do caranguejo-uçá.

Sua importância socioeconômica é mais relevante no Nordeste, onde a espécie é capturada em grandes volumes, alcança altos valores de comercialização nas grandes cidades, em função da sua elevada procura sendo um dos principais itens alimentares da culinária regional, muito apreciado pelos turistas (PAIVA, 1997).

Rhizophora mangle linn e suas características

Novelli & Lacerda (1994) e Schaeffer-Novelli (1999) descrevem características da *Rhizophora mangle* L.:

Rhizophora mangle Linn.

Sinonímia: *Rhizophora americana* Nutt., *R. racemosa* GFW.

Família: Rhizophoreae.

Nomes vulgares: Mangue, Mangue vermelho, Mangue verdadeiro, Mangue sapateiro, Mangue de pendão, Mangue preto, Quaparaíba, Apareíba, etc.

Hábito: Arbóreo (árvores com 6m ou mais, muito ramificadas).

Florescimento: dezembro e janeiro.

Ocorrência: Litoral da América tropical, oriental e ocidental (no litoral brasileiro até Santa Catarina), Antilhas, México, Flórida, África ocidental.

Sendo geral encontrada nas franjas dos bosques, as plantas desse gênero toleram salinidades de até 55 ppm, porém crescem melhor quando esses valores se aproximam ou são menores que 35 ppm (salinidade da água do mar). A característica peculiar do gênero é o sistema de sustentação, com raízes-escoras (rizóforos) que partem do tronco, e as raízes adventícias que partem dos galhos. Os frutos germinam ainda presos à árvore-mãe e dão origem a propágulos em forma de lança, cuja viabilidade pode chegar a 12 meses (NOVELLI; LACERDA, 1994).

As espécies de mangue podem apresentar altas taxas de crescimento quando localizadas em solos com características específicas, sem limitações nutricionais (REEF *et al.*, 2010). Neste sentido, *Rhizophora mangle* se estabelece em solos que apresentam maiores valores de pH, altos teores de nitrogênio (N), fósforo (P) e carbono (C), assim como uma relação C/N adequada, em que não há imobilização do N. Posiciona-se, preferencialmente, nas margens dos rios em que o aporte de nutrientes é elevado.

Alguns estudos demonstram a utilização da *Rhizophora mangle* L. como bioindicadora de contaminação por Cd, Cr, Cu, Pb e Zn (RAMOS; GERALDO, 2007; BERNINI *et al.*, 2006). Esta espécie está presente em quase todas as áreas de mangue do país (SILVA *et al.*, 2005).

Nutrientes em plantas

O conhecimento da dinâmica e da estrutura dos ecossistemas demanda a compreensão dos teores de nutrientes, sua distribuição nas plantas e no solo, processos de ciclagem e fluxos de entrada e de saída (HAY; LACERDA, 1984). A comunidade vegetal representa papel chave na circulação dos elementos, sendo portanto, essencial determinar a sua composição química.

Todas as plantas requerem a mesma rede básica de nutrientes inorgânicos, sendo vários elementos químicos utilizados por diferentes plantas para fins essencialmente similares (FITTER; HAY, 1987). Entretanto, as espécies diferem amplamente em sua concentração absoluta e nas proporções relativas dos diferentes elementos, uma vez que a eficiência de absorção de nutrientes e a preferência por um determinado elemento dependem de um conjunto de fatores internos e externos (WAISEL, 1972, LARCHER, 2000). No cossistema manguezal, a absorção de determinados cátions parece depender da salinidade.

No sedimento do manguezal, os teores de nutrientes geralmente variam ao longo da zona intertidal. As variações são atribuídas principalmente à frequência de inundação pelas marés (LACERDA *et al.*, 1985) e ao grau de saturação do sedimento, que influencia o potencial redox e pode afetar a forma e a disponibilidade de elementos químicos como Cu, Fe e Zn (BALL, 1988). No entanto, as concentrações dos elementos nas folhas de mangue não se correlacionam com o conteúdo de nutrientes do sedimento, revelando a absorção diferencial dos íons pelas plantas (LACERDA *et al.*, 1986, MEDINA *et al.*, 2001).

De acordo com Markert (1998) os organismos vivos são compostos, basicamente, pelos seguintes elementos químicos: carbono 44,5%, oxigênio 42,5%, hidrogênio 6,5%, nitrogênio 2,5%, fósforo 0,2%, enxofre 0,3% e metais alcalinos como potássio 2,0%, cálcio 1,0% e magnésio 0,2%. Como a ocorrência destes nove elementos é muito grande nos organismos vivos, usualmente são denominados de macroelementos. Além destes elementos químicos aparecem nos organismos vivos, mas em quantidades muito menores, os conhecidos micro elementos que incluem: sódio, cloro, silício, vanádio, cromo, molibdênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, bário, estanho, selênio, flúor e iodo. Nos últimos anos, entretanto, esta classificação de macro e micro elementos tem mudado consideravelmente, na concepção moderna da fisiologia tanto humana como animal ou vegetal. Isto porque alguns elementos específicos podem se acumular em determinados organismos vivos, como resultado de um particular agrupamento local e genético (LARCHER, 2000).

Estresse abiótico

Nas plantas, ocorreu o desenvolvimento de inúmeros mecanismos de respostas de defesa, específicos contra as várias formas de estresses. Isso possibilitou a existência de características que permitem a sobrevivência das atuais espécies, em função da incapacidade de locomoção desses organismos. Nesse sentido, os vegetais conseguem alterar o plano de desenvolvimento e contornar situações desfavoráveis, como os ataques de pragas ou patógenos, bem como fatores abióticos desfavoráveis (AGRIOS, 1997).

A poluição constitui uma fonte de estresse abiótico capaz de provocar aumento na produção de metabólitos secundários vegetais (MITHÖFER; SCHULZE; WILHELM, 2004) e, sendo as folhas um produto primário dos manguezais, o uso de ferramentas para determinação da composição química pode revelar a qualidade do ambiente. Apesar de alguns elementos traço serem indispensáveis para as plantas como micronutrientes, quando em excesso são prejudiciais, pois interferem no metabolismo, inativando enzimas vitais (PEDROSO; LIMA, 2001; PAOLIELLO; CHASIN, 2001; SILVA; PEDROSO, 2001; CARDOSO; CHASIN, 2001; WANILSON, 2005).

As plantas que constituem o ecossistema do manguezal estão sujeitas a um ambiente em constante mudança, motivo pelo qual desenvolveram mecanismos para sobreviver a estas variações. As mudanças nas taxas de crescimento podem ser resultado de alterações nos processos fisiológicos, interferindo na fotossíntese, transporte de água e de nutrientes. Trabalhos têm relatado que a ocorrência de fatores estressantes, causados por determinados tipos de impactos ambientais, podem promover alterações anatômicas, morfológicas e fisiológicas nos vegetais (BLOM, 1999; GONÇALVES, 2010; GARCIA e ARAÚJO, 2008; SILVA *et al.*, 2010 a,b).

A pesquisa se justifica devido aos estuários possuírem um tempo de vida curto na escala geológica. Sua extensão e características ambientais se alteraram drasticamente em virtude dos impactos causados ao meio ambiente pelas mudanças climáticas globais, ocorridas ao longo dos últimos milênios. Essas modificações se devem particularmente às alterações no regime hidrológico das bacias de drenagem continentais e às mudanças nas condições oceânicas como variação do nível dos oceanos (MIRANDA, 2002).

Neste contexto a incorporação de metais de interesse toxicológico antrópicos como Ti, V, Cr, Cu, Cd, Ba, B, Pb, Al, Mn, Ni, Sr, Li e Zn podem ser um dos fatores responsáveis pela degradação da flora e fauna de manguezais. Analisaremos parâmetros geoquímicos de sedimentos e bioquímicos de folhas das espécies dos manguezais dos estuários, no caso Rio

Ceará (Fortaleza-CE) e Rio Coreau (Camocim-CE) onde o primeiro está fortemente urbanizado e industrializado e o segundo fracamente urbanizado ou *in natura* (área testemunha).

Outro ponto de relevância da nossa pesquisa está nas amostras, por tratar-se de um sistema ecológico aberto (bioma mangue) onde a evolução ocorre na medida em que esse bioma possui a capacidade de aperfeiçoar e reagir as modificações das fontes matéria e energia, nossos resultados ficaram sujeitos a tais condições tornando-se imprevisíveis o que dificulta o comparativo em outras fontes científicas já que o comumente encontrado na literatura são parâmetros oriundos de sistemas ecológicos fechados onde a manipulação de condições adversas são impostas e monitoradas. Acreditamos que as diferentes características ambientais entre os estuários possibilitará a identificação de situações críticas para subsidiar ações de gerenciamento fornecendo dados atualmente inexistentes para futuros trabalhos de controle ambiental.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho consiste em correlacionar a composição química dos sedimentos com respostas bioquímicas nos tecidos foliares da *Rhizophora mangle L.* das áreas estudadas, manguezais em áreas possivelmente impactadas e *in natura* (área testemunha) do litoral cearense.

Objetivos Específicos

- 1- Caracterizar e correlacionar geoquimicamente os dois ambientes;
- 2- Quantificar as concentrações de metais traço nos sedimentos e tecidos foliares;
- 3- Analisar as respostas bioquímicas e correlacionar com a composição geoquímica dos sedimentos;
- 4- Identificar situações iniciais dos ambientes analisados de maneira a conhecer os níveis de *background* desses metais fornecendo dados, atualmente inexistentes nas áreas.

3 LOCALIZAÇÃO E ACESSO DAS ÁREAS

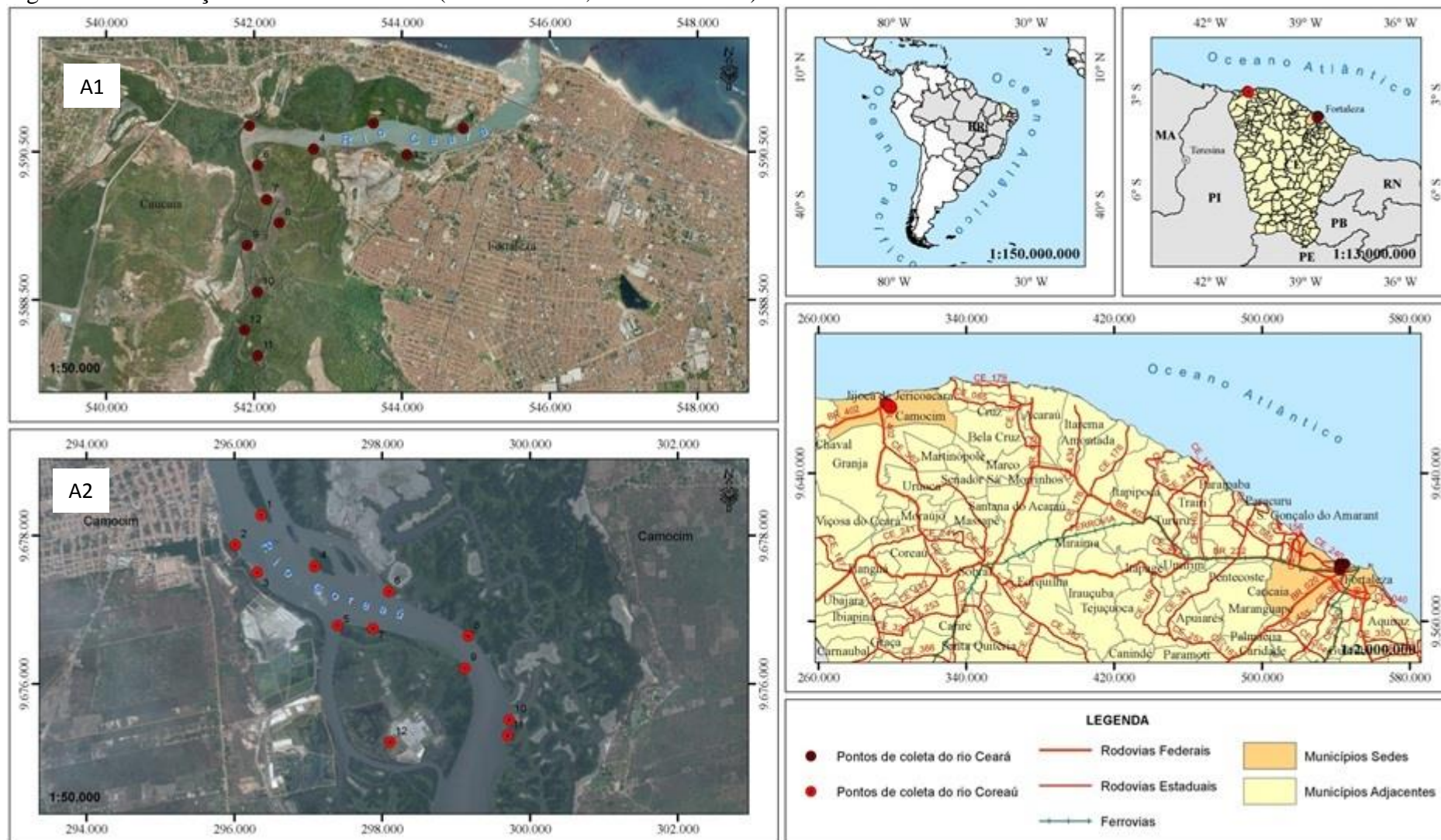
As áreas possuem as seguintes coordenadas em UTM:

Áreas	Latitude	Longitude	Estuários
A1	544209	9590719	Rio Ceará
A2	296620	9677910	Rio Coreaú

As áreas onde foram desenvolvidas as pesquisas\coletas localizam-se na região metropolitana de Fortaleza estuário do rio Ceará e o estuário do rio Coreaú no município de Camocim (Figura 1).

A área 1 localiza-se na própria cidade de Fortaleza com inúmeros acessos; a área 2 possui acesso por meio da Rodovia Federal BR-222, por aproximadamente 225 km até o município de Sobral onde segue pela CE-362 por 105 km até o entroncamento com a BR-402, na cidade de Camocim.

Figura 1 – Localização das áreas de estudo (A1-Rio Ceará; A2-Rio Coreaú)



Fonte: autor

MATERIAL E MÉTODOS

As amostragens foram realizadas na maré baixa com doze pontos aleatórios cobrindo um considerado trecho de cada estuário. Os parâmetros físico-químicos foram registrados com o auxílio de um pHmetro e um condutivímetro digital. Os sedimentos superficiais foram retirados entre as raízes (rizosfera) e acondicionados em sacos plásticos devidamente lacrados e etiquetados. Em laboratório, logo após a coleta, as amostras de sedimentos foram secas em estufa a 50 °C e preservadas em frascos de polietileno vedados até o momento da análise.

Folhas saudáveis de *Rhizophora mangle* foram escolhidas (folhas verdes) de três árvores por ponto, etiquetadas, embaladas e mantidas em sacos plástico até o transporte ao laboratório (primeiro campo). Essas folhas foram submetidas a uma secagem feita em temperatura ambiente por duas semanas em sala limpa. Após todo o processo de secagem, uma parte foi submetida à moagem em um moinho de disco, e outra parte foi acondicionada e levada para extração com a utilização de nitrogênio líquido e tampões específicos. Já no segundo campo a coleta ocorreu somente com as folhas das árvores dos três primeiros pontos (foz - nascente). Foram escolhidas as saudáveis (folhas verdes) de três árvores em cada ponto, e ponto a ponto as folhas foram uma a uma lavadas com água potável e água destilada sendo imediatamente colocadas em nitrogênio líquido mantendo o cuidado para não ocorrer misturas das amostras, permanecendo assim durante todo o traslado até o laboratório onde foram guardadas a - 20 °C até o momento das análises.

Para determinação dos dados Geoquímicos

Na mineralogia dos sedimentos coletados foram utilizados o método de difratometria de raios- X (DRX) e o quimismo e as feições dos sedimentos por fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. Já para análise dos tecidos foliares foram utilizados o método de fluorescência de raios-X sendo o DRX e o FRX do Departamento de Física da UFC.

Para determinação dos dados Bioquímicos

Na quantificação do nitrogênio total foi utilizado o método Kjeldahl, através da reação colorimétrica mensurada pela absorbância a 650 nm, realizada no laboratório de Toxinas Vegetais (LABTOX). As análises das atividades enzimáticas foram realizadas seguindo protocolos estabelecidos no Laboratório de Proteínas de Defesa Vegetais (LPDV), ambos pertencentes ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFC.

Parâmetros físico-químicos

Para a obtenção *in situ* dos parâmetros físico-químicos foram utilizados dois equipamentos, sendo um pHmetro modelo MA 522/P MARCONI utilizado para as medidas de pH, um condutivímetro digital METTLER TOLEDO com o qual se realizou as medidas de Condutividade Elétrica (CE) e cálculo dos Sólidos Totais Dissolvidos (STD), a partir da CE, já corrigidos para a temperatura de 25 °C. Com relação às coordenadas dos pontos das duas áreas foram obtidas através do GPS GARMIM GPSmap 60CSx, sendo os equipamentos disponibilizados pelo Laboratório de Hidrogeologia do Departamento de Geologia da UFC.

Geoquímica

Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (VIRGÍLIO, 1999).

Na realização desse método foram utilizados 0,5 g sendo as amostras moídas e homogeneizadas (peneiradas) abaixo de 200 mesh #.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Fragmentos milimétricos das amostras foram observados pelo MEV de marca HITACHI, modelo TM3000 (Tabletop Microscope) localizado no Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (LAMEV-CC-UFC).

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED, EDS, EDX ou XEDS) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra, fabricado pela X-Stream, modelo SwiftED3000, encontra-se acoplado ao MEV. Baseia-se na investigação da interação de uma fonte de excitação de raios X e uma amostra. A sua capacidade de caracterização é, em grande parte, devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, permitindo um único conjunto de picos no seu espectro de raios X. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, pois o diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização da mineralogia.

Difração de raios-X

Para a análise de DRX pelo método do pó foram utilizadas 250 g de amostra *in natura* e processadas em moinho de mandíbulas e panelas, respectivamente, a fim de atingir a granulometria passante em 200 mesh #. Em seguida, o material foi levado ao laboratório de difração de raios-X da Universidade Federal do Ceará. Cerca de 0,5 g do material foi disposto em um substrato de Si cortado em uma direção não preferencial e em seguida analisado em Difratorômetro modelo XPert Pro MPD – Panalytical com radiação de Co K α no intervalo (2θ) 10-100 °C.

Difração de raios-X (pipetagem)

São separados 50 g de cada amostra, que são colocadas em um Becker, onde primeiramente se adiciona água destilada, e em seguida uma quantidade volumétrica de 10 mL de NaOH. Após a adição de NaOH, a amostra é agitada por meio de um homogeneizador de solos, para uma melhor desagregação dos finos. Após alguns minutos de agitação, a totalidade da amostra com a água é colocada em uma proveta, onde é adicionado um volume de água destilada necessária para completar a solução até 1L.

Após uma agitação manual tem-se uma suspensão completamente homogeneizada. Uma parte do material deposita-se quase instantaneamente no fundo, enquanto que os materiais mais finos irão decantar-se lentamente, seguindo à Lei de Stokes. Após 15 minutos passados

desde a agitação, é colhida uma porção da solução afundando a pipeta até 10 cm. A amostra coletada é levada à estufa, onde é totalmente seca, com uma temperatura aproximada de 40 °C. As análises por pipetagem restringiram-se a separar as partículas de silte médio e fino e de argila de modo que as partículas com menos de 0,004 mm foram englobadas na classe de argila, sem subdivisões.

Cerca de 20 g de cada amostra foram utilizados para ensaio de pipetagem e caracterização mineralógica. Após as amostras terem sido destorroadas com rolo até passar na peneira de 0,053 mm, a fração <0,053 mm foi classificada a úmido nas peneiras 0,044 e 0,037 mm. Este tratamento visa remover impurezas, como o quartzo, e concentrar a fração argila.

O material passante pela peneira de 0,037 mm foi preparado para o ensaio de pipetagem, no qual foram adicionados dois litros de água destilada na proveta, adicionado Hexametáfosfato de Sódio como dispersante e agitado por cerca de um minuto. Após 24 h, foi sifonado o equivalente a um litro de cada amostra, ou seja, do material ainda em suspensão. A seguir, foi levado à estufa com circulação de ar, onde foi seco a 50 °C até secagem completa do material. A fração argila foi analisada através da difração de Raios-X.

Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos pelo método do pó em um equipamento Rigaku DMAXB, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K α (30 kV/40 mA); leitura de 2θ , variando de 3 a 50, com o passo de 0,02 a cada 0,5 segundos.

O equipamento utilizado na DRX é de fabricação da Rigaku, modelo DMAXB disponível no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC. Este possui como fonte de radiação K α 1 α 2 do elemento cobre (Cu), $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ a 40kV e 25mA. O intervalo utilizado (em 2θ) foi de 15 °C a 65 °C, com uma velocidade de varredura de 0,5 °C/min e passo de 0,02 °C (2θ).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros físico-químicos das águas superficiais

Neste item apresentam-se todos os dados obtidos dos parâmetros físico-químicos nos 24 pontos realizados nos estuários do rio Ceará e rio Coreaú. Os resultados das medições de pH, Eh, Temperatura, Salinidade, Resistividade, Condutividade e Sólidos totais dissolvidos encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

Os valores de pH para o manguezal do estuário do rio Ceará (tabela 1) variaram de 7,36 a 8,32 caracterizando um solo alcalino indo de encontro aos valores de Eh que caracteriza este ambiente como anóxico ($Eh < +100$ mV) com valores de -45,10 a -71,46 mV.

Os valores de pH para o manguezal do estuário do rio Coreaú (tabela 2) mostraram-se pouco diferenciados do rio Ceará, com uma variação de 7,70 a 8,26 e com um Eh variando de -46,80 a -71,40 mV. Mesmo com a presença de *Rhizophora* nestes ambientes o que poderia possibilitar a ocorrência de condições ácidas, tendo em vista a capacidade de seu sistema radicular em trocar O_2 com o meio, permitindo, dessa maneira, a redução do pH (FERREIRA, 2002), os estuários estudados mostraram-se alcalinos. Além disso, o manguezal está localizado em uma área com baixa precipitação pluvial e alta evapotranspiração, favorecendo o pH elevado.

Altos valores de pH para ambientes da costa nordeste do estado do Ceará também foram reportados por Eschrique e Marins (2006); Dias *et al.*, (2005 a e b) que encontraram valores de pH acima de 8,0 para o estuário do Jaguaribe, e por Figueiredo *et al.*, (2006), que mostraram valores de pH variando entre 7,95 e 8,75 para o complexo estuarino de Itamaracá - Pernambuco.

A distribuição do pH também varia em resposta à intensa atividade fitoplanctônica, pela assimilação do CO_2 durante o processo fotossintético, que tende a elevar os valores de pH na água. Este fenômeno é consequência principalmente da hidrólise do íon bicarbonato em CO_2 e OH^- . Na faixa ácida, a contribuição é fluvial e na faixa mais alcalina a contribuição é marinha (ESTEVEZ, 2011)

Os valores de salinidade estão relacionados juntamente com os valores de pH em um mesmo gráfico para melhor visualização da distribuição espaço-temporal no rio Ceará (figura 2a) e no rio Coreaú (figura 2b).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos dos 12 pontos no estuário do rio Ceará

Pontos	Parâmetros físico-químicos do Estuário do Rio Ceará						
	pH	Eh mV	T °C	Salinidade ‰	Resistividade MΩ.cm	Condutividade mS/cm	STD gl ⁻¹
1	8,32	-71,46	30,36	23,66	2,74	37,36	18,72
2	8,30	-71,44	30,34	23,64	2,72	37,34	18,70
3	7,36	-70,50	29,40	22,70	1,78	36,40	17,76
4	8,01	-53,86	30,56	31,06	2,16	47,66	23,86
5	7,95	-53,80	30,50	31,00	2,10	47,60	23,80
6	8,07	-53,92	30,62	31,12	2,22	47,72	23,92
7	8,14	-59,02	32,02	30,02	2,29	46,22	23,12
8	7,70	-45,10	30,60	32,50	2,01	49,70	24,80
9	7,76	-45,16	30,66	32,56	2,07	49,76	24,86
10	8,02	-58,90	31,90	29,90	2,17	46,10	23,00
11	8,11	-58,72	31,97	29,95	2,26	46,13	23,13
12	7,94	-54,10	31,10	34,20	1,92	52,00	26,00

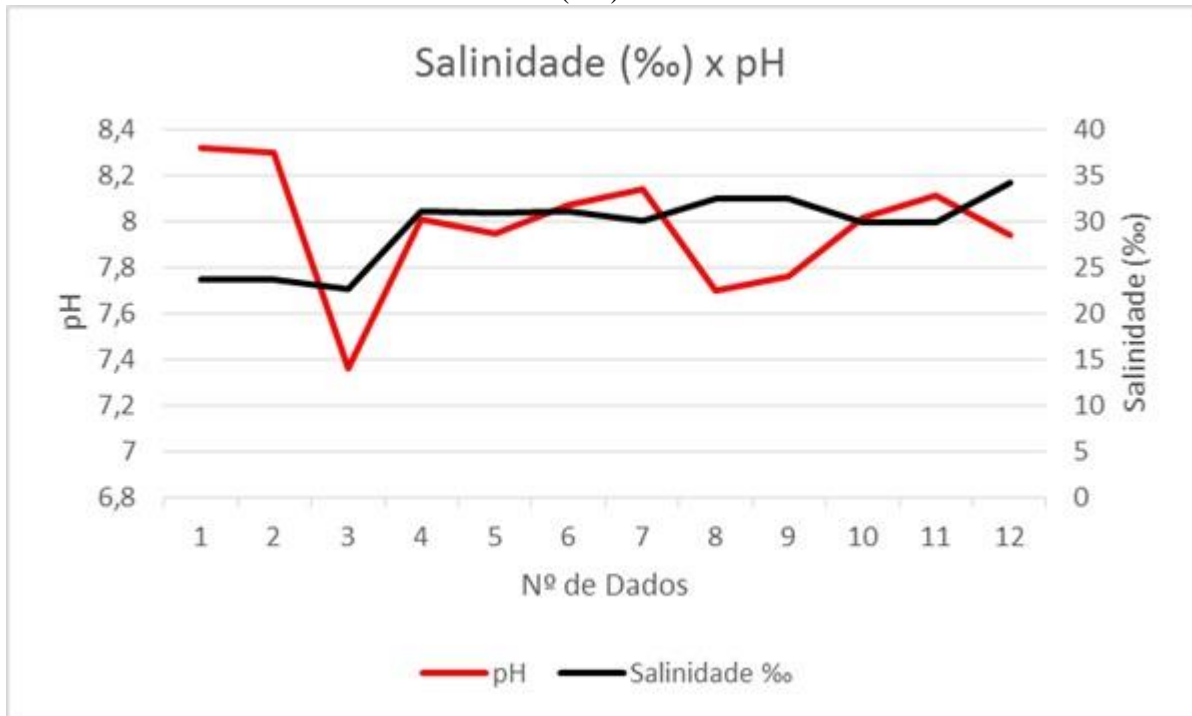
Fonte: autor

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos 12 pontos no estuário do rio Coreaú

Pontos	Parâmetros físico-químicos do Estuário do Rio Coreaú						
	pH	Eh mV	T °C	Salinidade ‰	Resistividade MΩ.cm	Condutividade mS/cm	STD gl ⁻¹
1	8,26	-71,40	30,30	23,60	2,68	37,30	18,66
2	8,04	-59,60	32,10	34,90	1,89	53,00	26,50
3	8,04	-59,60	30,50	26,50	2,39	41,80	20,90
4	8,16	-66,30	31,80	34,60	1,90	52,50	26,30
5	7,95	-53,80	30,50	31,00	2,10	47,60	23,80
6	7,92	-52,50	31,10	34,50	1,91	52,40	26,20
7	7,90	-50,50	30,30	34,30	1,92	52,20	26,10
8	8,02	-58,90	31,90	29,90	2,17	46,10	23,00
9	7,82	-46,80	30,20	34,30	1,92	52,10	26,00
10	7,94	-54,10	31,10	34,20	1,92	52,00	26,00
11	7,70	-45,10	30,60	32,50	2,01	49,70	24,80
12	7,81	-49,50	31,30	33,40	1,96	51,00	25,50

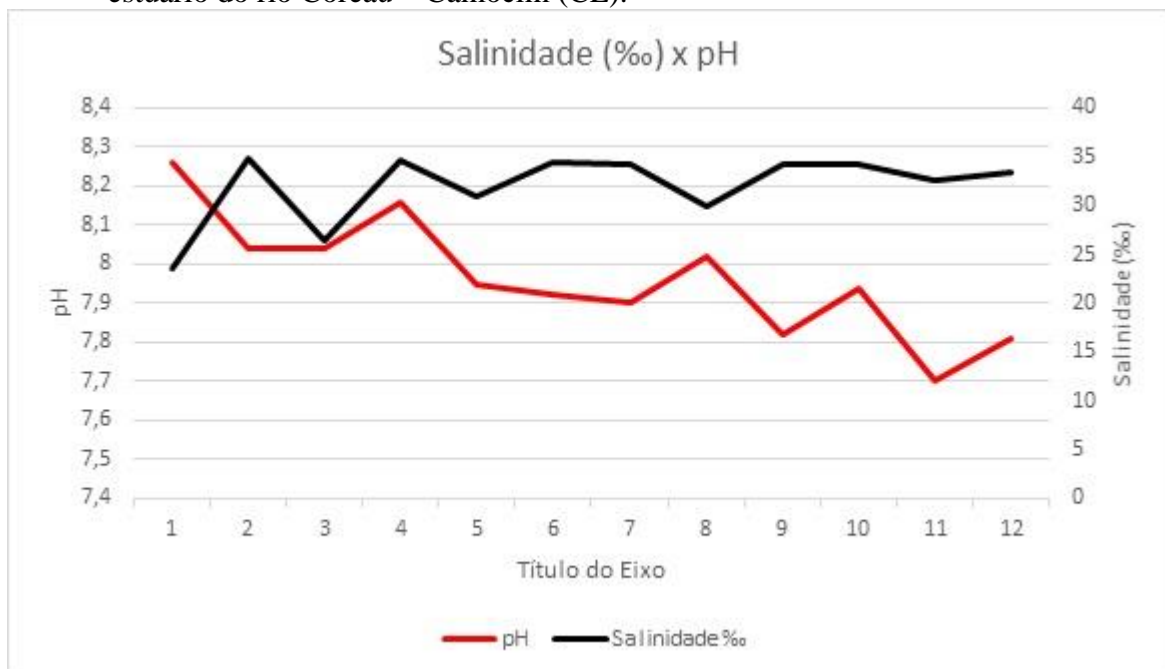
Fonte: autor

Figura 2a Variação espaço-temporal (doze pontos) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Ceará – Fortaleza (CE).



Fonte: autor

Figura 3b Variação espaço-temporal (doze pontos) relacionando salinidade e pH nas águas do estuário do rio Coreaú – Camocim (CE).



Fonte: autor

O pH das águas dos estuários teve uma distribuição longitudinal tanto no rio Ceará (figura 2a) ideal para ambientes estuarinos e com um leve decréscimo no rio Coreaú.(figura 2b). Em zonas estuarinas o pH das águas se assemelha ao das águas marinhas, podendo chegar

até 9,0 com média acima de 8,0. Todavia, as águas fluviais são geralmente mais ácidas e os estuários são corpos hídricos entre águas fluviais e marinhas. O pH das águas dos estuários quase sempre se encontra entre uma faixa ligeiramente ácida passando para ligeiramente alcalina, até alcalinas acima de 7,5 podendo ser observado que na maioria das condições estuarinas exista um aumento de pH ocorrendo no sentido nascente – foz. Em relação a salinidade foi verificado nas tabelas 1 e 2 que os valores médios oscilaram de 23,15 à 34,55% ao longo dos perfis.

De acordo com Costa (1991), a luz, a temperatura e a salinidade são os parâmetros abióticos mais importantes no meio ambiente marinho e o conhecimento desses parâmetros constitui-se em um requisito básico para todos os modelos ecológicos.

Segundo Vasconcelos (2004), a temperatura da água em um corpo hídrico é importante, pois muitas das características físicas, químicas e biológicas são diretamente afetadas pela temperatura. A fauna e flora aquáticas sobrevivem dentro de certa gama de temperatura da água pois poucas espécies podem tolerar as mudanças externas desse parâmetro. De acordo com Piveli (1998), a temperatura da água é um importante parâmetro ambiental no controle da qualidade da água. O aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações, diminuindo a solubilidade dos gases dissolvidos na água – principalmente o oxigênio, base para a decomposição aeróbica.

Com relação a temperatura das águas do estuário do rio Ceará ocorreu uma variação de 29,40 a 31,97 °C, já para o estuário do rio Coreaú ocorreu um leve aumento na temperatura onde a variação foi de 30,20 a 32,10 °C.

A salinidade é classicamente definida como a quantidade total de material sólido, em gramas, contido em um quilograma de água do mar, onde todo o carbonato foi convertido a óxido, o bromo e o iodo substituídos por cloro e toda a matéria orgânica foi completamente oxidada (ALCÂNTARA, 2004).

Nos estuários tropicais, a salinidade é a principal variável química que condiciona a distribuição dos organismos, uma vez que a temperatura e a radiação solar têm valores pouco variáveis ao longo do ano. As espécies que habitam o estuário devem estar adaptadas a grandes variações diárias de salinidade, mas esta pode também ser considerada uma barreira ecológica para as espécies estenoalinas (BASTOS, 2006).

Os ambientes aquáticos, segundo o sistema de Veneza, classificam-se quanto à salinidade em: ambientes de água doce (salinidade abaixo de 0,5‰); ambientes oligoalinos (salinidade com valores entre 0,5 e 5,0‰); ambientes mesoalinos (salinidade com valores entre

5,0 e 18,0‰); ambientes polialinos (salinidade com valores entre 18,0 e 30,0‰) e ambientes eualinos (salinidade com valores entre 30,0 e 40,0 ‰) (AMINOT *et al.*, 1983).

A salinidade no estuário do rio Ceará variou de 22,70 a 34,20‰ (tabela 1) já no estuário do rio Coreaú a variação foi de 23,60 a 34,90‰ sendo assim classificados como ambientes polialinos, mostrando pouca variação da nascente pra foz.

Segundo Branco (1991), o parâmetro condutividade é determinado pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. A condutividade elétrica mede a capacidade da água de transmitir corrente elétrica. Os totais de sais são medidos por espécies condutoras, como o cálcio, o magnésio, o potássio, o sódio e os bicarbonatos; além de nitratos e cloretos. Em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados. A condutividade fornece indicações sobre modificações na composição da água; altos valores de condutividade podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2007).

A condutividade registrada no estuário do rio Ceará teve variações entre 36,40 a 52,00 mS/cm , já no rio Coreaú os valores ficaram em torno de 37,30 a 53,00 mS/cm , e possui uma relação com os sólidos totais dissolvidos (STD), ou seja, aumentando a condutividade o STD também aumentará, similaridade ocorrendo na maior parte dos pontos amostrais dos dois estuários, sendo verificado que a condutividade elétrica esta correlacionada com a quantidade de material dissolvido na água.

Análises de fluorescência de raios-X em sedimentos

Neste item apresentam-se todos os dados obtidos das análises de Fluorescência de raios-X obtidos nos 24 pontos coletados nos estuários do rio Ceará e rio Coreaú os dados encontram-se nas tabelas 3 e 4 (valores analisados nos sedimentos).

As concentrações de alumínio no rio Ceará (Tabela 3) variaram de 6,41 a 9,91%. O maior valor ocorreu no ponto A1SP10 já o menor no ponto A1SP2. Concentrações do mesmo elemento no rio Coreaú (Tabela 4) variaram de 3,82 a 13,15%. O maior valor ocorreu no ponto A2SP7 e o menor no ponto A2SP8.

As concentrações de magnésio e ferro no rio Ceará variaram entre 0,35 e 1,02% e 0,17 e 21,98%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A1SP11, A1SP10 e os menores nos pontos A1SP12, A1SP4. As concentrações dos mesmos elementos no rio Coreaú (Tabela 4) apresentaram a variação entre 0,66 e 0,99%, 8,16 e 24,18%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A2SP3, A2SP7 e os menores nos pontos A2SP8, A2SP. Com relação ao ferro a concentração entre as duas áreas são semelhantes com uma média de 15,76% de ferro mostrando um ambiente propício a presença de minerais pesados.

Os óxidos de Fe são reduzidos ou oxidados com facilidade para outras formas e os mais importantes são FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₃. Em baixas concentrações de O₂ e pH abaixo de 7,5, ocorre a redução de Fe⁺³ para Fe⁺². Esta forma reduzida torna-se solúvel, principalmente, sob a forma de bicarbonato, ou íons de Fe⁺³ em equilíbrio com o Fe(OH)₃, após sua oxidação (ESTEVEZ, 1998).

As concentrações de silício (SiO₂) no rio Ceará variaram entre 24,84 e 59,28%, o maior valor ocorreu no ponto A1SP2 no início da foz e o menor valor no ponto A1SP10, havendo uma variação de valores em todo o perfil. Contudo, se comparado aos valores do rio Coreaú, o rio Ceará apresentou a maior média desse elemento. No rio Coreaú as concentrações de SiO₂ variaram de 25,87 e 39,56%. O maior valor ocorreu no ponto A2SP2 no início da foz e o menor valor no ponto A2SP1. O rio Ceará apresenta uma maior concentração em sílica devido a presença de sedimentos arenosos observados no perfil, indo de mais quartzosos (foz) a argilosos (nascente).

O silício é um elemento nutritivo para algumas espécies. Entra na composição de frústulas, espículas e outras estruturas de espécies planctônicas. A concentração nos oceanos é baixa, chegando a cerca de 1 µM de silício. Em zonas costeiras e em regiões estuarinas, as concentrações são maiores, em média cerca de 150 µM. O silício não representa um poluente em potencial (AMINOT *et al.*, 1983).

As concentrações de enxofre no rio Ceará tiveram uma variação de 2,04 a 8,02%, o maior valor ocorreu no ponto A1SP12 e o menor valor no ponto A1SP1. Já no rio Coreaú a variação ocorreu entre 1,24 e 3,97% , sendo o maior valor registrado no ponto A2SP7 e o menor no ponto A2SP3. O estuário do rio Ceará apresentou a maior média desse elemento 4,17% de SO₃.

As concentrações de manganês variaram de 0,17 a 0,24%, sendo o ponto A1SP3 o maior registro desse elemento, já o ponto A1SP8 e A1SP9 os menores. No rio Coreaú variou de 0,15 a 0,27% sendo A2SP5 o ponto com maior valor e A2SP6 o menor valor.

O Mn ocorre no meio natural, geralmente, como Mn²⁺ (como cátion adsorvido, hidratado ou em solução), Mn³⁺ (muito reativo) e como Mn⁴⁺ (óxidos de grande estabilidade) (HYPOLITO, 1980). Essas três formas encontram-se em equilíbrio dinâmico, de modo que a maior estabilidade de Mn²⁺ ocorre em meios com condições redutoras e a valores de pH entre 4 e 7; enquanto as outras duas formas são favorecidas pela elevação de pH (8 a 9) e condições oxidantes (ALLOWAY, 1990; HYPOLITO, 1980).

O Mn é considerado elemento altamente sensível às variações de pH e Eh. Um exemplo é que o teor de Mn (total) no solo pode ser reduzido cerca de 100 vezes com a elevação de uma unidade do pH, pois a desprotonação dos grupos carboxílicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos eleva-se, favorecendo a ligação (quelatização) entre estes e o Mn, reduzindo seu teor no solo. Além disso, a atividade dos microrganismos que oxidam o Mn²⁺ em complexos estáveis com a matéria orgânica também é mais elevada em solos com altos valores de pH (ALLOWAY, 1990; EVANGELOU; MARSII, 2001; TISDALE *et al.*, 1985).

Com relação ao cobre e o bromo os pontos variaram de 0,08 a 0,41%, 0,06 a 0,39% respectivamente e os maiores valores foram apresentados nos pontos A1SP1, A1SP8 e os menores nos pontos A1SP3, A1SP1 já para rio Coreaú não foi detectado a presença de CuO, já o bromo apenas no ponto A2SP1.

A contaminação dos solos por compostos contendo Cu pode derivar da utilização de materiais, tais como defensivos, resíduos agrícolas e urbanos, fertilizantes, assim como, de emissões industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIA, 1984).

As taxas de adsorção de Cu são determinadas pelo pH, salinidade, presença de ligantes e óxidos de Fe e Mn, quelantes naturais ou artificiais e cátions competidores (MELLO *et al.*, 1984). Quando não está ligado à matéria orgânica se torna biodisponível podendo, desta forma, migrar pelo ambiente (ALLOWAY, 1990).

O cálcio é o segundo elemento detentor dos maiores valores registrados no rio Ceará com uma variação de 4,95 a 30,78%, sendo o ponto A1SP10 o maior registro e o ponto A1SP2

o menor. Com relação ao rio Coreaú os valores ficaram entre 17,74 e 40,69% , sendo a maior concentração no ponto A2SP5 e a menor no ponto A2SP4. Entretanto o estuário do rio Coreaú apresentou a maior média desse elemento 30,52%, de CaO. Os teores de carbonato de cálcio não estão relacionados somente com a fração granulométrica específica mas também com fontes disponíveis como fragmentos de conchas.

As concentrações de Cloro e Potássio variaram de 2,62 e 7,98%, 3,22 e 8,71% respectivamente, os maiores valores ficaram nos pontos A1SP2 e A1SP12 e os menores A1SP5 e A1SP10. No rio Coreaú esses elementos tiveram as variações entre 0,88 a 5,96%, 2,96 a 4,83%, sendo os maiores valores nos pontos A2SP1, A2SP2 e os menores nos pontos A2SP3, A2SP2.

As concentrações de Cd variaram entre 0,09 e 0,75%. As maiores concentrações foram encontradas nos pontos A1SP2, A1SP10 e as concentrações menores nos pontos A1SP7, A1SP, A1SP3 (Tabela 3). Entretanto, mesmo em concentrações baixas este metal mostra uma toxicidade muita elevada para organismos aquáticos e terrestres (KENNISH, 1992). Este elemento tende a precipitar em sedimentos anóxicos com conteúdo elevado de matéria orgânica e, conseqüentemente, bioacumulam em toda a cadeia trófica. (GRISCOM *et al.*, 2000, CHONG; WONG, 2000; LEE *et al.*, 2000). O cádmio, não tem ocorrência na natureza em estado puro. É associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. Pode ser encontrado em rochas sedimentares e fosfatos marinhos. As condições climáticas são as responsáveis pelo transporte do cádmio através dos rios até os oceanos. A principal fonte natural de lançamento de cádmio na atmosfera é a atividade vulcânica. O cádmio é um subproduto da produção do zinco (CARDOSO, 2001).

No estuário do rio Coreaú não foi detectado a presença de CdO. Para os demais elementos com valores registrados abaixo de 0,05% no rio Ceará e no rio Coreaú encontram-se nas tabelas 3 e 4.

Nestes pontos os metais encontram-se disponíveis no sedimento e podem ser facilmente mobilizados no ambiente podendo ser absorvidos pela biota e apresentar efeitos biológicos adversos. Os metais associados aos sedimentos de estuários são submetidos a várias transformações biogeoquímicas e podem estar livres ou imobilizados, dependendo especialmente das condições de óxido-redução (redox) (LEE *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos no rio Ceará e rio Coreaú mostraram que existem diferenças entre os ambientes principalmente com relação aos elementos químicos alumínio e cádmio, onde o cádmio não foi detectado no estuário do rio Coreaú isto está relacionado às características químicas e físicas do manguezal e ações antropogênicas ocorridas no rio Ceará.

Tabela 3 - Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Ceará, valores em %

Elementos	Amostras												Media
	A1SP1	A1SP2	A1SP3	A1SP4	A1SP5	A1SP6	A1SP7	A1SP8	A1SP9	A1SR10	A1SP11	A1SP12	
Na ₂ O	6,63	1,05	0,64	ND	0,40	ND	ND	ND	ND	7,31	ND	ND	1,33
MgO	ND	ND	0,69	0,66	ND	ND	ND	ND	0,97	ND	1,02	0,35	0,31
Al ₂ O ₃	7,59	6,41	8,32	7,40	9,91	8,69	8,12	9,05	9,88	9,89	9,79	8,35	8,62
SiO ₂	59,28	52,26	43,78	45,26	32,57	29,74	31,95	36,85	30,06	24,84	36,47	53,02	39,67
SO ₃	2,04	4,80	2,43	2,75	4,15	3,90	4,21	5,13	3,93	3,83	4,81	8,02	4,17
P ₂ O ₅	ND	ND	0,43	ND	0,41	ND	ND	0,60	0,38	0,23	ND	ND	0,17
Cl	4,65	9,05	3,81	5,14	2,62	7,34	7,98	5,54	7,28	4,13	6,74	3,92	5,68
K ₂ O	8,15	8,63	5,65	6,57	4,23	3,87	5,33	5,88	4,68	3,22	5,21	8,71	5,84
CaO	5,91	4,95	13,21	14,95	20,16	23,36	19,09	11,74	22,60	30,78	14,51	5,22	15,54
TiO ₂	1,55	1,65	3,32	2,36	2,56	2,48	2,82	3,11	2,31	2,40	2,49	2,00	2,42
MnO	ND	ND	0,24	ND	0,20	0,18	0,18	0,17	0,17	0,20	0,18	ND	0,13
Cr ₂ O ₃	0,50	0,54	ND	0,28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,22
Fe ₂ O ₃	9,93	9,16	16,16	0,17	21,73	19,72	19,77	21,63	20,13	21,98	18,42	10,34	15,76
CuO	0,41	0,12	0,08	13,50	0,08	0,11	0,16	0,10	0,12	0,09	0,12	ND	1,24
Br	0,06	0,06	0,08	ND	0,07	0,09	0,09	0,39	0,07	0,12	0,08	ND	0,08
Rb ₂ O	0,09	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
SrO	0,21	0,14	0,27	0,30	0,45	0,51	ND	0,13	0,37	0,40	0,24	0,08	0,26
CdO	ND	0,75	0,15	ND	ND	ND	0,09	ND	ND	0,59	ND	ND	0,13
ZrO ₂	ND	ND	0,57	0,60	0,44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,13
Y ₂ O ₃	ND	0,22	0,38	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Nb ₂ O ₅	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
MoO ₃	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
Ag ₂ O	ND	0,29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
At	ND	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
ThO ₂	ND	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
PuO ₂	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01

*A1SP1 ao A1SP12 refere-se a área1, sedimentos dos pontos. ND - Não Detectado.

Fonte: autor

Tabela 4 - Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Coreaú, valores em %

Elementos	Amostras												Media
	A2SP1	A2SP2	A2SP3	A2SP4	A2SP5	A2SP6	A2SP7	A2SP8	A2SP9	A2SR10	A2SP11	A2SP12	
Na ₂ O	0,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
MgO	ND	0,89	0,99	ND	ND	ND	ND	0,66	ND	ND	0,64	ND	0,26
Al ₂ O ₃	7,41	6,24	3,82	9,24	6,94	6,36	13,15	6,02	11,35	7,92	10,48	7,73	8,06
SiO ₂	26,55	39,56	26,86	35,85	25,87	26,69	37,13	31,52	35,85	31,57	32,08	38,05	32,30
SO ₃	2,83	3,18	1,24	3,35	2,63	2,94	3,97	2,39	3,41	3,17	3,34	3,00	2,95
P ₂ O ₅	ND	0,26	ND	0,15	0,24	0,18	ND	0,30	ND	ND	ND	0,14	0,11
Cl	5,96	1,87	0,88	2,86	2,63	3,66	3,03	3,20	3,97	2,65	3,22	2,33	3,02
K ₂ O	3,87	2,96	3,25	4,73	3,64	3,74	4,83	4,04	4,15	4,34	4,34	4,43	4,03
CaO	36,25	31,23	52,26	17,74	40,69	38,39	10,52	35,98	21,56	33,65	19,83	28,16	30,52
TiO ₂	2,29	2,16	1,45	2,88	2,28	1,62	2,78	2,49	3,07	3,05	2,86	2,30	2,43
MnO	ND	ND	0,19	0,17	0,27	0,15	ND	0,20	ND	0,23	ND	ND	0,10
Cr ₂ O ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
Fe ₂ O ₃	13,45	11,42	8,16	22,33	14,30	15,72	24,18	12,80	16,20	13,01	22,86	13,32	15,65
ZnO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	0,12	ND	ND	ND	0,02
CuO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
Ag ₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,16	ND	0,01
Br	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
Rb ₂ O	ND	ND	ND	0,08	ND	0,08	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
SrO	0,50	0,23	0,51	0,27	0,50	0,48	0,11	0,41	0,33	0,41	0,19	0,24	0,35
CdO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
ZrO ₂	ND	ND	0,38	0,35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,30	0,08

*A2SP1 ao A2SP12 refere-se a área 2, sedimentos dos pontos. ND – Não Detectado.

Fonte: autor

Análises de fluorescência de raios-X em tecidos foliares

Neste item apresentam-se todos os dados obtidos das análises de Fluorescência de raios-X nos 24 pontos coletados nos estuários do rio Ceará e rio Coreaú os dados encontram-se nas tabelas 5 e 6.

As concentrações de, alumínio no rio Ceará (Tabela 5) foram registradas em três pontos entre os doze coletados e teve uma variação entre 0,37 e 0,81%, sendo o ponto A1FRP2 o maior valor e o ponto A1FRP6 o menor valor registrado nessa área. Comparado ao rio Coreaú também houve um registro entre três pontos dos doze trabalhados onde a variação foi de 0,28 a 0,31% sendo o ponto A1SP6 o maior e o ponto A1SP8 o menor. Para o alumínio o rio Ceará apresentou a maior média (0,13%) se comparado com a média desse elemento no rio Coreaú (0,07%).

As concentrações de sódio no rio Ceará foram detectadas em apenas dois pontos dos doze trabalhados, variando entre 1,27 e 1,54%. O maior valor ocorreu no ponto A1FRP8 e o menor no ponto A1FRP4. As concentrações do mesmo elemento no rio Coreaú (Tabela 6) também foram detectadas em apenas dois dos doze pontos com uma variação entre 1,20 e 1,93%. O maior valor ocorreu no ponto A2FRP7 e o menor no ponto A2FRP10.

Plantas halófitas apresentam uma característica peculiar de elevadas concentrações de Na, que tem a função de controlar a absorção de nutrientes e água do sedimento. Nesse trabalho a baixa concentração de Na (< 1%) pode estar relacionada com a influência fluvial.

O magnésio foi quantificado em apenas um ponto em ambas as áreas e teve uma média de 0,04% tanto para o rio Ceará quanto para o rio Coreaú.

Segundo Larcher (2000), este elemento se encontra na planta sob a forma iônica, formando complexos; faz parte da molécula de clorofila e é importante componente das enzimas. O Mg atua em antagonismo com o Ca, na regulação da hidratação das células e no processo fotossintético e em sinergismo com o Mn e o Zn.

As concentrações de silício no rio Ceará variou de 0,43 a 0,89%. O maior valor ocorreu no ponto A1FRP8 e o menor no A1FRP1 e A1FRP12. Já no rio Coreaú a variação ficou entre 0,56 e 1,07% sendo ponto A2FRP5 o maior registro e o ponto A2FRP3 o menor. O rio Coreaú apresentou a maior média (0,41%) se comparado ao rio Ceará (0,38%).

As concentrações de fósforo e enxofre variaram de 0,93 a 4,67% e de 3,59 a 29,35% respectivamente. Os maiores valores ocorreram no mesmo ponto A1FRP12 para ambas as áreas e os menores nos pontos A1FRP7 e A1FRP6. No rio Coreaú as concentrações variaram entre 0 a 1,47% e 0,99 a 8,89% os pontos A2FRP11 e A2FRP7 apresentaram os maiores valores de

P₂O₅ e SO₃ e os pontos A2FRP3, A2FRP12 os menores. Esses elementos tiveram uma maior média no rio Ceará se comparados as médias de P₂O₅ e SO₃ do rio Coreaú.

Com relação a função biológica o silício, fósforo e o enxofre estão classificados como elementos estruturais. O fósforo é geralmente limitante para o crescimento vegetal, possuindo um papel no metabolismo basal e nos processos de fosforilação. As bactérias têm um papel essencial sobre a disponibilidade de fósforo, pois, indiretamente, mediam a liberação do ortofosfato dissolvido, a partir dos fosfatos insolúveis no meio. A principal fonte de fósforo para o mangue é o sedimento trazido pela maré (PANITZ, 1986).

Ramos e Silva *et al.*, (2007) estudaram a dinâmica de fósforo no manguezal do rio Potengi-RN, demonstrando que o maior estoque desse elemento encontra-se no sedimento. Os autores observaram ainda, que as árvores de *R. mangle* contribuíram apenas com 23% da reserva total de P (sedimento + árvores). Os tecidos perenes, como a fração troncos, foram a principal reserva para o elemento P em *R. mangle*.

As concentrações de cloro no rio Ceará variou de 0 a 40,11%, o maior valor ocorreu no ponto A1FRP10, o cloro apresentou valores elevados em todos os pontos exceto no A1SP12 onde o registro foi zero. No rio Coreaú a variação ocorreu entre 4,78 e 46,10%, onde o ponto A2FRP5 registrou o maior valor e o ponto A2FRP12 o menor. Sendo o Cloro no rio Coreaú a maior média (35,75%) registrada entre todos os elementos quantificados nos tecidos foliares nessa pesquisa.

As concentrações de potássio e cálcio tiveram variações de 18,84 a 33,31% e 19,19 a 44,74%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A1SP7, A1SP10 e os menores nos pontos A1SP7, A1SP10. As concentrações dos mesmos elementos no rio Coreaú (Tabela 6) teve a variação entre 0,28 e 0,31%, 1,20 e 1,93%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A2SP6, A2SP7 e os menores nos pontos A2SP8, A2SP10. Sendo o Cálcio no rio Ceará a maior média (34,21%) registrada entre todos os elementos quantificados nos tecidos foliares nessa pesquisa.

O elemento Ca é um importante componente da parede celular e de várias funções dentro da célula, tendo a capacidade de formar sistemas tampão com os carbonatos, determinando o pH do meio (SCHIMDT, 1988). Conforme Bernini (2006) a correlação entre K e Ca, verificada pode ser explicada pelo processo de absorção de K pelas raízes da planta que é ativo e que pode atingir seu máximo em presença de Ca no meio, ou ser inibido com o excesso deste e, assim, contribuir diretamente para a diminuição da concentração de K nas folhas. Dessa forma, um aumento na concentração de cálcio nas folhas pode estar associado a uma redução da entrada de potássio nas células, corroborando com os valores encontrados nessa pesquisa,

onde o óxido de cálcio é o detentor da maior média entre os analitos nos dois ambientes estudados.

Ukpong (1997) num estudo em um manguezal na Nigéria mostrou que nutrientes como Ca, Na, Mg e K determinados no sedimento apresentaram uma influência na estrutura da vegetação. A relação da vegetação com os nutrientes do sedimento revela a produtividade do ecossistema.

As concentrações de manganês variaram no rio Ceará de 0 a 2,11%, sendo o ponto A1FRP11 o de maior valor e o ponto A1FRP10 o registro zero. Já no rio Coreaú a variação ocorreu entre 0,76 e 34,77% o maior valor ocorreu no ponto A1FRP12 próximo a nascente e o menor no ponto A2FRP4.

Como as plantas acumulam mais facilmente Mn devido ao fato deste elemento não formar sulfetos estáveis, era de se esperar que as concentrações de Mn fossem relativamente altas. Porém exceto o ponto A2FRP12 a média foi menor que a média dos elementos como cloro, cálcio e potássio. Essas concentrações são consequência da solubilização do Mn nas condições redutoras típicas do ecossistema manguezal, fazendo com que esteja mais biodisponível em relação aos outros metais.

A concentração de ferro no rio Ceará teve uma variação de 0 a 2,27%. O maior valor foi no ponto A1FRP4 e o menor no ponto A1FRP10. No rio Coreaú a variação foi de 0,68 e 3% sendo o ponto A2FRP5 o maior valor e o ponto A2FRP11 o menor valor. O Fe_2O_3 teve uma maior média (1,70%) no rio Coreaú se comparado ao rio Ceará.

Na função biológica o sódio, manganês, cloro potássio e cálcio são classificados como elementos eletrolíticos já o magnésio, manganês e o ferro como elementos enzimáticos.

As concentrações de bromo e estrôncio no rio Ceará variaram entre 0,16 a 1,41% e 0 a 0,72% respectivamente. Os maiores valores ficaram nos pontos A1FRP10 e A1FRP11, já os menores nos pontos A1FRP8 e A1FRP1. As concentrações desses elementos no rio Coreaú variaram entre 0,17 a 1,41% e 0 a 2,82% os maiores valores foram registrados nos pontos A2FRP12 e A2FRP7 e os menores nos pontos A2FRP8 e A2FRP3.

As concentrações de cádmio no rio Ceará foram registradas em quatro pontos entre os doze coletados e teve uma variação entre 1,80 a 1,95% sendo o ponto A1FRP12 o maior valor e o ponto A1FRP4 o menor valor registrado nessa área. Com relação ao rio Coreaú o cádmio não foi encontrado em nenhum dos pontos trabalhados nessa área.

São considerados elementos tóxicos aqueles que não se enquadram como um nutriente ou elemento benéfico. Assim, os elementos tóxicos, mesmo em concentrações baixas no ambiente, podem apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e

diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal. Como exemplo, tem-se: Al, Cd, Pb, Hg etc. O alumínio tem sido muito estudado pois os solos tropicais têm reação ácida com alta concentração do Al⁺³ tóxico. A presença deste elemento debilita e reduz o crescimento das raízes, interferindo na absorção de nutrientes como P, Mg, Ca e K (Freitas *et al.*, 2006). O estresse com alumínio aumenta a massa molecular de hemicelulose da parede celular deixando-a rígida, inibindo o alongamento das raízes (ZAKIR HOSSAIN *et al.*, 2006).

Com relação ao cádmio as principais aplicações são: revestimento do aço e do ferro, exemplo: parafusos, pregos, fechaduras, partes de aeronaves, motores de veículos, equipamentos marítimos e máquinas industriais, estabilizador para cloreto de polivinila (PVC), pigmentos para plásticos e vidro, baterias de níquel-cádmio. Nos primeiros pontos do rio Ceará (A1SP1 e A1SP2) havia a presença de embarcações com alto índice de oxidação, podendo assim participar na contribuição da disponibilização de cádmio para o ambiente. As maiores concentrações de cádmio ocorreram também em pontos diretamente influenciados pelo despejo de esgotos, em campo foi possível observar a emissão de dejetos entre os pontos A1SP1 e A1SP2. O cádmio existente no ambiente é absorvido e retido por plantas aquáticas e terrestres, pelos animais que se alimentam dessas plantas e, finalmente, pelo ser humano como último membro da cadeia alimentar.

O ródio (Rh) foi encontrado em apenas um ponto em ambos os estuários com o valor de 7,22% no ponto A1FRP11 do rio Ceará e 1% no ponto A1FRP12 do rio Coreaú. O ródio é um elemento considerado tóxico em qualquer valor usado em processos industriais como catalisador automotivo e não apresenta nenhum papel biológico nos seres vivos.

Na literatura mundial dezesseis elementos químicos são considerados nutrientes de plantas H, C, O, N, Fe, Ca, P, K, Cl, Mg, S, Mn, Zn, Cu, B e Mo. Os nutrientes desempenham funções importantes no metabolismo, seja como substrato (composto orgânico) ou em sistemas enzimáticos. Os macronutrientes são exigidos pelas plantas em maiores quantidades: N, P, K, Mg, Ca, S. Os micronutrientes são exigidos pelas plantas em menores quantidades: Fe, Mo, Mn, Cu, Zn, B e Cl. Sendo o alumínio e o cádmio um elemento tóxico mesmo em menores quantidades, podendo apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal.

Tabela 5 - Fluorescência de raios-X das folhas de *Rhizophora mangle* do estuário do rio Ceará, valores em %

Elementos	Amostras												Media
	A1FRP1	A1FRP2	A1FRP3	A1FRP4	A1FRP5	A1FRP6	A1FRP7	A1FRP8	A1FRP9	A1FRP10	A1FRP11	A1FRP12	
Al ₂ O ₃	ND	0,81	ND	ND	ND	0,37	ND	ND	ND	0,45	ND	ND	0,13
Na ₂ O	ND	ND	ND	1,27	ND	ND	ND	1,54	ND	ND	ND	ND	0,23
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,48	ND	ND	ND	ND	0,04
SiO ₂	0,43	ND	ND	0,67	ND	0,70	ND	0,89	0,77	ND	0,70	0,43	0,38
P ₂ O ₅	1,42	1,58	ND	1,39	ND	1,44	0,93	1,97	1,50	1,57	1,69	4,67	1,51
SO ₃	3,63	4,19	4,37	4,86	5,74	3,59	4,45	7,08	4,13	4,41	4,79	29,35	6,72
Cl	24,61	31,55	35,15	30,20	23,05	30,99	28,89	38,41	37,04	40,11	23,28	ND	28,61
K ₂ O	21,59	24,34	22,98	22,35	22,44	21,53	18,84	28,34	23,50	33,31	21,10	25,83	23,85
CaO	43,68	35,71	32,97	32,15	44,74	38,23	41,09	19,80	31,04	19,19	36,18	35,77	34,21
MnO	1,62	1,15	1,41	1,61	1,22	1,29	1,18	ND	1,08	ND	2,11	1,72	1,20
Fe ₂ O ₃	1,31	1,26	1,89	2,27	2,20	1,17	1,86	1,35	0,75	ND	1,39	1,39	1,40
Br	0,60	0,22	1,24	0,91	0,60	0,44	0,73	0,16	0,20	1,41	0,82	0,54	0,65
SrO	ND	ND	ND	0,53	ND	0,27	0,51	ND	ND	ND	0,72	0,30	0,19
CdO	1,90	ND	ND	1,80	ND	ND	1,93	ND	ND	ND	ND	1,95	0,63
Rh ₂ O ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,22	ND	0,60

*A1FRP1 ao A1FRP12 refere-se a área 1, folhas dos pontos. ND – Não Detectado.

Fonte: autor

Tabela 6 - Fluorescência de raios-X das folhas de *Rhizophora mangle* do estuário do rio Coreáú, valores em %

Elementos	Amostras												Media
	A2FRP1	A2FRP2	A2FRP3	A2FRP4	A2FRP5	A2FRP6	A2FRP7	A2FRP8	A2FRP9	A2FRP10	A2FRP11	A2FRP12	
Al ₂ O ₃	0,29	ND	ND	ND	ND	0,31	ND	0,28	ND	ND	ND	ND	0,07
Na ₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,93	ND	ND	1,20	ND	ND	0,26
MgO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,50	0,04
SiO ₂	ND	0,58	0,56	ND	1,07	ND	ND	1,04	0,61	1,03	ND	ND	0,41
P ₂ O ₅	1,03	1,10	ND	0,99	1,23	ND	1,04	0,67	1,03	ND	1,47	0,35	0,74
SO ₃	6,31	6,11	4,18	3,67	3,43	4,47	8,89	3,18	3,78	3,62	6,90	0,99	4,63
Cl	31,14	27,32	34,86	42,80	46,10	40,04	38,53	43,67	39,33	36,37	44,07	4,78	35,75
K ₂ O	16,74	16,22	20,66	18,84	17,62	19,45	14,05	18,56	21,70	3,99	15,84	36,70	18,36
CaO	39,42	44,50	36,22	29,39	25,60	30,95	29,56	29,99	30,07	49,65	29,16	18,40	32,74
MnO	2,44	1,44	1,54	0,76	1,01	1,14	0,99	0,91	1,60	2,40	1,55	34,77	4,21
Fe ₂ O ₃	1,74	1,59	1,23	2,86	3,00	2,15	1,79	1,34	1,67	1,45	0,68	0,87	1,70
Br	0,76	0,35	0,31	0,70	0,94	1,00	0,40	0,17	0,21	0,19	0,34	1,41	0,57
SrO	0,42	0,40	ND	ND	ND	0,38	2,82	0,09	ND	0,10	ND	0,22	0,37
CdO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
Rh ₂ O ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,00	0,08

*A2FRP1 ao A2SF12 referese-se a área 2, folhas dos pontos. ND – Não Detectado.

Fonte: autor

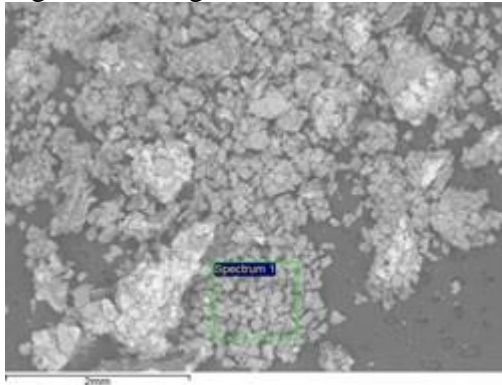
Imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS), das 12 amostras coletadas no estuário do rio Ceará (área 1)

Especificações: tempo de aquisição (s) 10,0, voltagem de aceleração (kV) 15,0. Configurações de quantificação; método de quantificação- estequiometria (normalizado), elemento combinado-oxigênio, número de anões 8,0, elemento de revestimento nenhum.

A1SP01

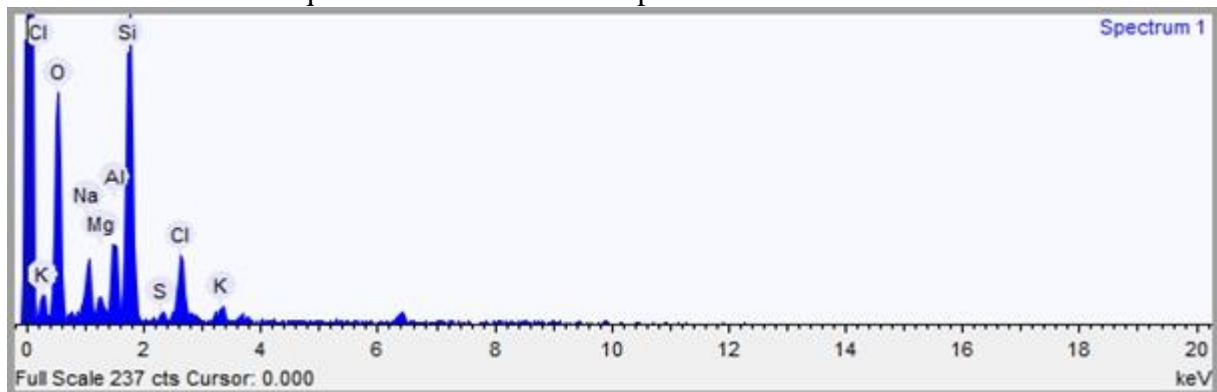
Imagem: 5.418 mm

Figura 4 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 1 rio Ceará.



Fonte: autor

Gráfico 1 - Elementos químicos identificados do ponto 1



Fonte: autor

Tabela 7 - resultados do ponto 1

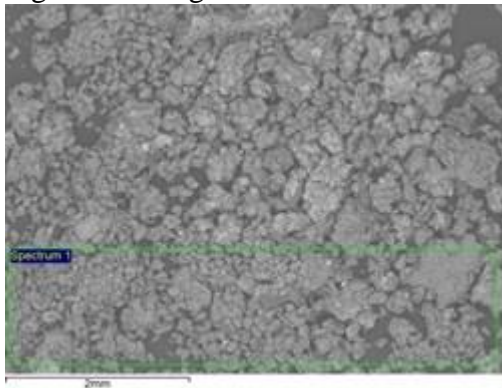
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	5.700	0.685	5.267	7.684	Na ₂ O
Magnésio	1.728	0.446	1.510	2.864	MgO
Alumínio	6.522	0.575	5.135	12.323	Al ₂ O ₃
Silício	28.533	0.956	21.581	61.039	SiO ₂
Enxofre	1.435	0.379	0.951	3.584	SO ₃
Cloro	9.900	0.760	5.932	0.000	
Potássio	2.163	0.454	1.175	2.606	K ₂ O
Oxigênio	44.019	1.139	58.449		

Fonte: autor

A1SP02

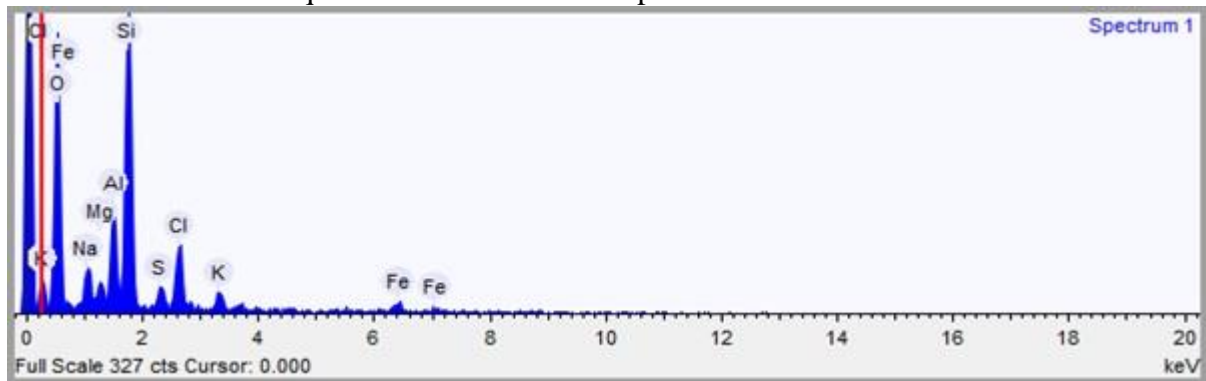
Imagem: 5.418 mm

Figura 5 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 2 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 2 - Elementos químicos identificados do ponto 2



Fonte: autor

Tabela 8 - resultados do ponto 2

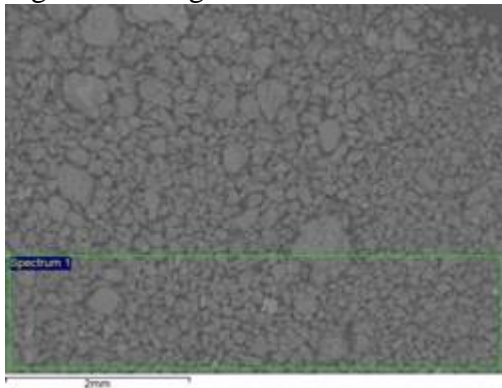
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	4.229	0.493	3.995	5.700	Na ₂ O
Magnésio	2.087	0.364	1.864	3.460	MgO
Alumínio	6.820	0.469	5.489	12.886	Al ₂ O ₃
Silício	25.557	0.762	19.762	54.674	SiO ₂
Enxofre	2.378	0.372	1.611	5.938	SO ₃
Cloro	8.095	0.546	4.958	0.000	
Potássio	2.655	0.365	1.474	3.198	K ₂ O
Ferro	4.702	0.845	1.828	6.049	FeO
Oxigênio	43.478	0.999	59.018		

Fonte: autor

A1SP03

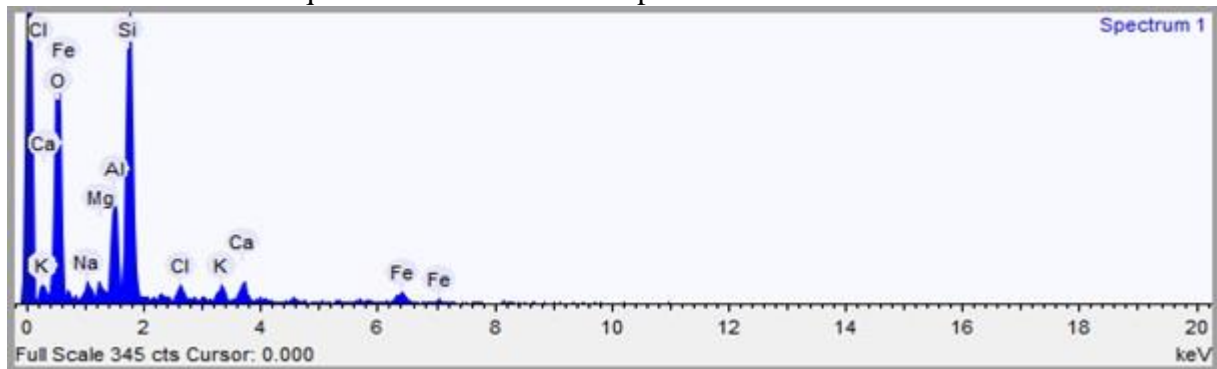
Image: 5.418 mm

Figura 6 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 3 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 3 - Elementos químicos identificados do ponto 3



Fonte: autor

Tabela 9 - resultados do ponto 3

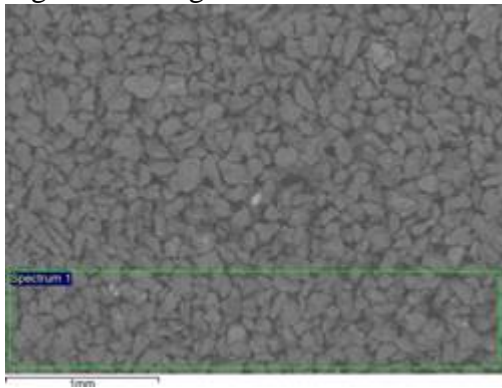
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Sódio	1.734	0.424	1.623	2.338	Na ₂ O
Magnésio	1.203	0.335	1.065	1.995	MgO
Alumínio	8.354	0.518	6.661	15.784	Al ₂ O ₃
Silício	29.457	0.835	22.564	63.017	SiO ₂
Cloro	2.378	0.370	1.443	0.000	
Potássio	2.245	0.372	1.235	2.704	K ₂ O
Cálcio	3.140	0.421	1.685	4.393	CaO
Ferro	5.746	0.950	2.213	7.392	FeO
Oxigênio	45.744	1.036	61.511		

Fonte: autor

A1SP04

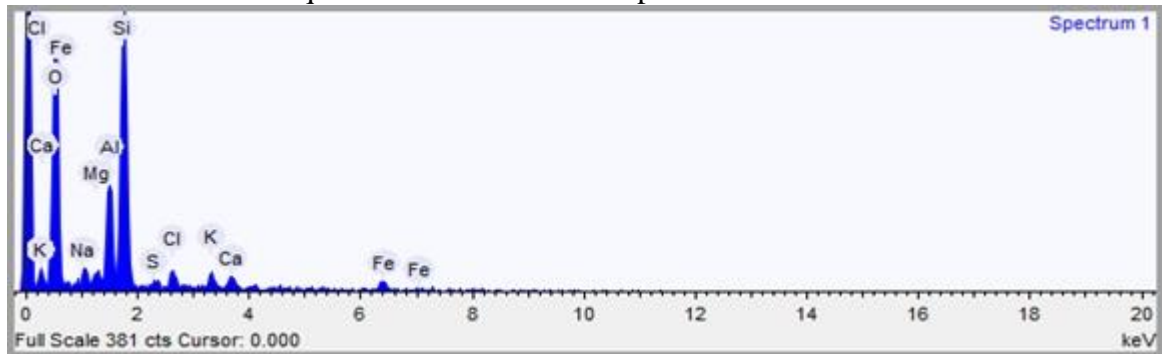
Imagem: 3.251 mm

Figura 7 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 4 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 4 - Elementos químicos identificados do ponto 4



Fonte: autor

Tabela 10 - resultados do ponto 4

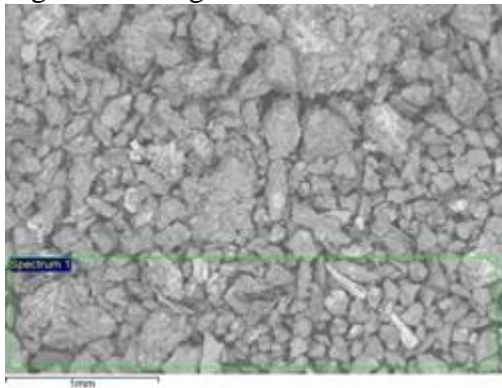
Elemento	Peso %	Peso % σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	2.209	0.407	2.054	2.978	Na ₂ O
Magnésio	1.146	0.317	1.008	1.900	MgO
Alumínio	8.598	0.483	6.813	16.245	Al ₂ O ₃
Silício	28.660	0.764	21.818	61.311	SiO ₂
Enxofre	1.001	0.270	0.667	2.498	SO ₃
Cloro	2.638	0.343	1.591	0.000	
Potássio	2.180	0.342	1.192	2.626	K ₂ O
Cálcio	2.286	0.350	1.219	3.199	CaO
Ferro	5.135	0.814	1.966	6.607	FeO
Oxigênio	46.149	0.960	61.672		

Fonte: autor

A1SP05

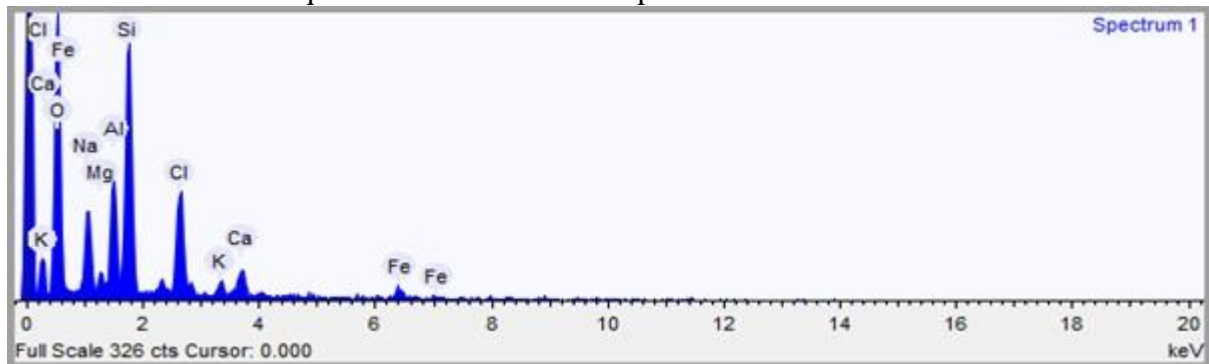
Imagem: 3.251 mm

Figura 8 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 5 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 5 - Elementos químicos identificados do ponto 5



Fonte: autor

Tabela 11 - resultados do ponto 5

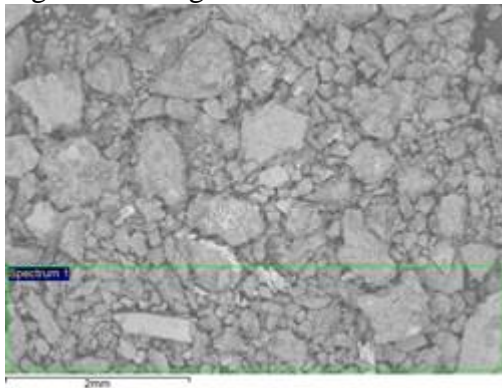
Elemento	Peso%	Pesot % σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Sódio	8.805	0.566	8.678	11.868	Na ₂ O
Magnésio	1.687	0.349	1.572	2.797	MgO
Alumínio	8.129	0.475	6.827	15.360	Al ₂ O ₃
Silício	19.908	0.657	16.061	42.590	SiO ₂
Cloro	12.729	0.592	8.135	0.000	
Potássio	1.835	0.326	1.064	2.211	K ₂ O
Cálcio	4.061	0.409	2.296	5.682	CaO
Ferro	5.258	0.796	2.133	6.764	FeO
Oxigênio	37.588	0.919	53.234		

Fonte: autor

A1SP06

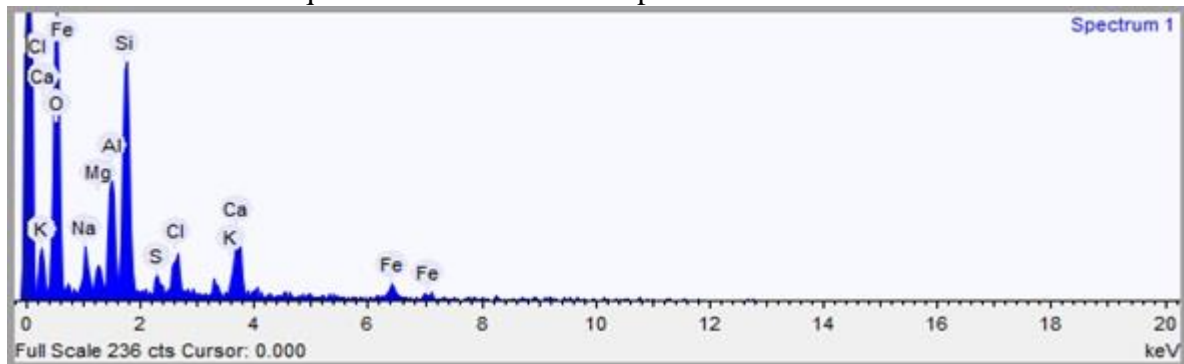
Imagem: 5.418 mm

Figura 9 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 6 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 6 - Elementos químicos identificados do ponto 6



Fonte: autor

Tabela 12 - resultados do ponto 6

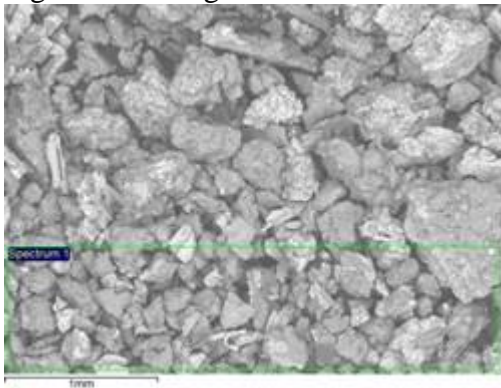
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	4.197	0.558	4.095	5.658	Na ₂ O
Magnésio	2.195	0.420	2.025	3.639	MgO
Alumínio	8.486	0.564	7.054	16.034	Al ₂ O ₃
Silício	19.766	0.776	15.785	42.284	SiO ₂
Enxofre	1.574	0.359	1.101	3.931	SO ₃
Cloro	4.468	0.501	2.827	0.000	
Potássio	1.943	0.368	1.115	2.341	K ₂ O
Cálcio	9.769	0.643	5.467	13.668	CaO
Ferro	6.201	0.991	2.490	7.977	FeO
Oxigênio	41.401	1.136	58.041		

Fonte: autor

A1SP07

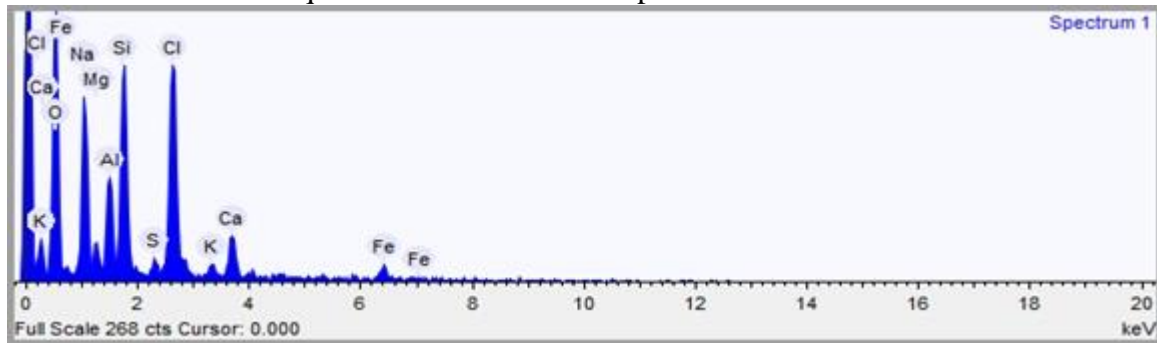
Imagem: 3.251 mm

Figura 10 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 7 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 7 - Elementos químicos identificados do ponto 7



Fonte: autor

Tabela 13 - resultados do ponto 7

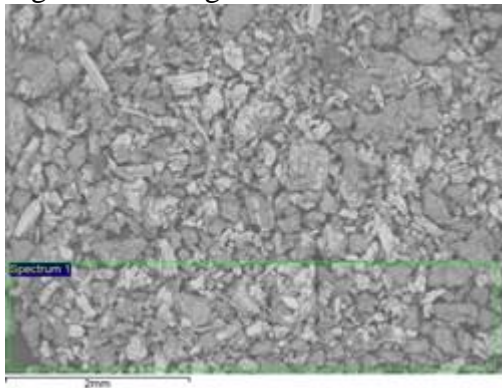
Elemento	Peso %	Peso% σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Sódio	14.760	0.620	14.961	19.896	Na ₂ O
Magnésio	2.045	0.363	1.960	3.391	MgO
Alumínio	6.118	0.424	5.283	11.559	Al ₂ O ₃
Silício	13.875	0.558	11.512	29.683	SiO ₂
Enxofre	1.066	0.266	0.775	2.662	SO ₃
Cloro	19.472	0.688	12.798	0.000	
Potássio	1.042	0.292	0.621	1.255	K ₂ O
Cálcio	4.812	0.416	2.798	6.733	CaO
Ferro	4.158	0.724	1.735	5.350	FeO
Oxigênio	32.652	0.889	47.557		

Fonte: autor

A1SP08

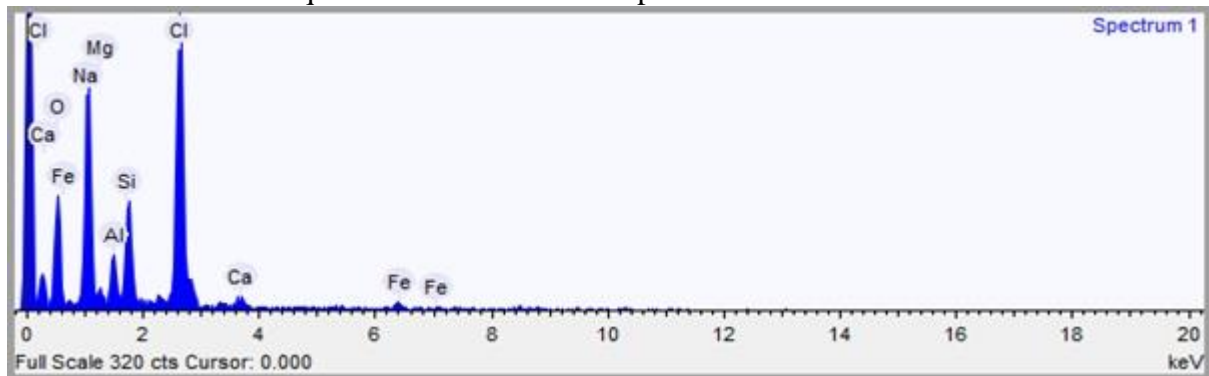
Imagem: 5.418 mm

Figura 11 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 8 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 8 - Elementos químicos identificados do ponto 8



Fonte: autor

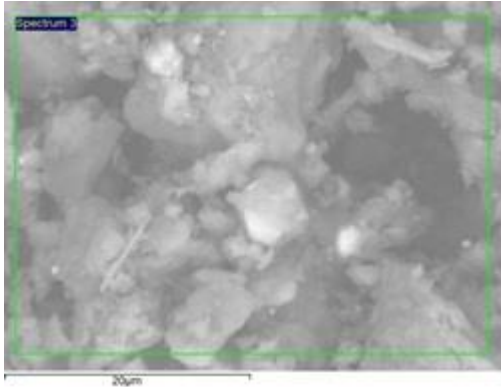
Tabela 14 - resultados do ponto 8

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	23.396	0.781	24.964	31.537	Na ₂ O
Magnésio	1.302	0.402	1.314	2.159	MgO
Alumínio	3.637	0.400	3.306	6.872	Al ₂ O ₃
Silício	9.004	0.515	7.865	19.263	SiO ₂
Cloro	33.893	0.900	23.452	0.000	
Cálcio	1.221	0.341	0.747	1.708	CaO
Ferro	3.551	0.732	1.560	4.569	FeO
Oxigênio	23.996	0.882	36.792		

Fonte: autor

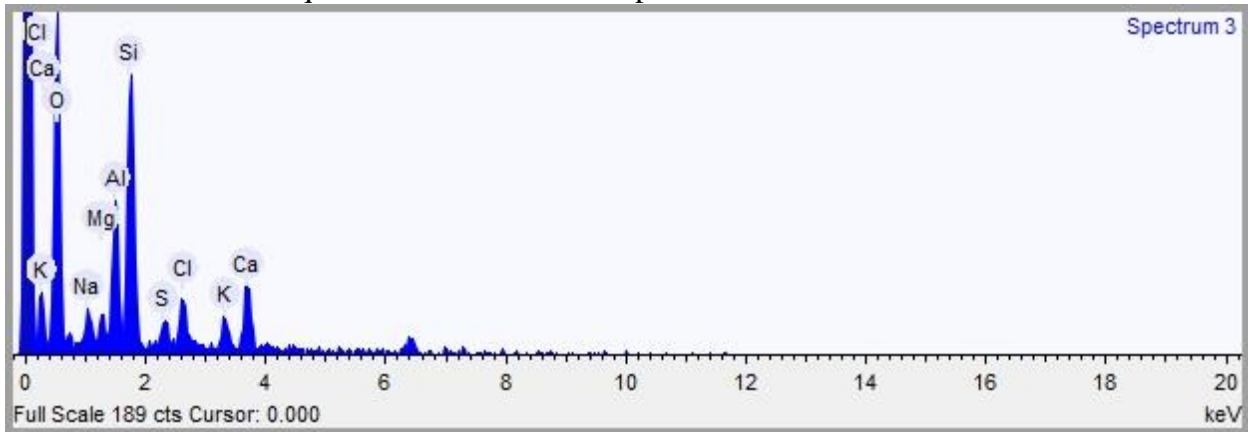
A1SP09Imagem: 40.6 μm

Figura 12 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 9 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 9 - Elementos químicos identificados do ponto 9



Fonte: autor

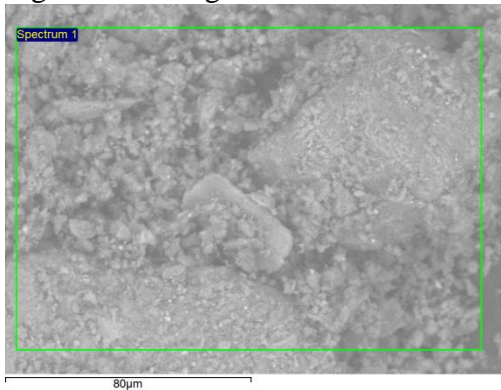
Tabela 15 - resultados do ponto 9

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	3.191	0.613	3.015	4.301	Na ₂ O
Magneésio	1.895	0.485	1.693	3.143	MgO
Alumínio	9.831	0.693	7.914	18.575	Al ₂ O ₃
Silício	21.166	0.949	16.369	45.279	SiO ₂
Enxofre	2.810	0.549	1.903	7.016	SO ₃
Cloro	4.981	0.667	3.052	0.000	
Potássio	4.062	0.584	2.256	4.893	K ₂ O
Cálcio	8.441	0.767	4.575	11.811	CaO
Oxigênio	43.622	1.277	59.223		

Fonte: autor

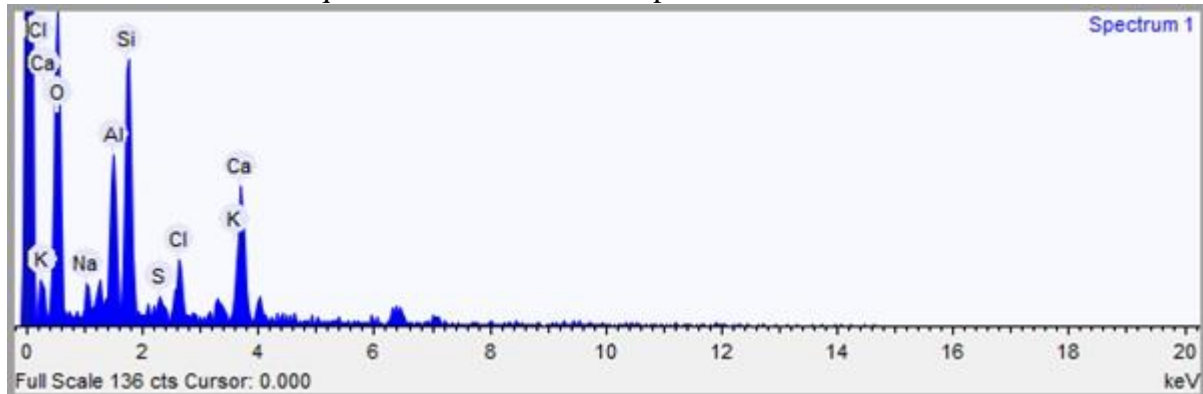
A1SP10Imagem: 162.5 μm

Figura 13 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 10 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 10 - Elementos químicos identificados do ponto 10



Fonte: autor

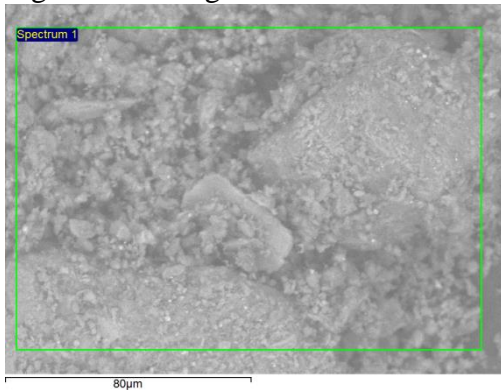
Tabela 16 - resultados do ponto 10

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Sódio	3.363	0.633	3.263	4.533	Na ₂ O
Alumínio	10.270	0.763	8.492	19.405	Al ₂ O ₃
Silício	19.061	0.962	15.141	40.778	SiO ₂
Enxofre	1.818	0.541	1.265	4.540	SO ₃
Cloro	4.901	0.682	3.084	0.000	
Potássio	2.478	0.562	1.414	2.985	K ₂ O
Cálcio	16.337	1.007	9.094	22.858	CaO
Oxigênio	41.771	1.330	58.247		

Fonte: autor

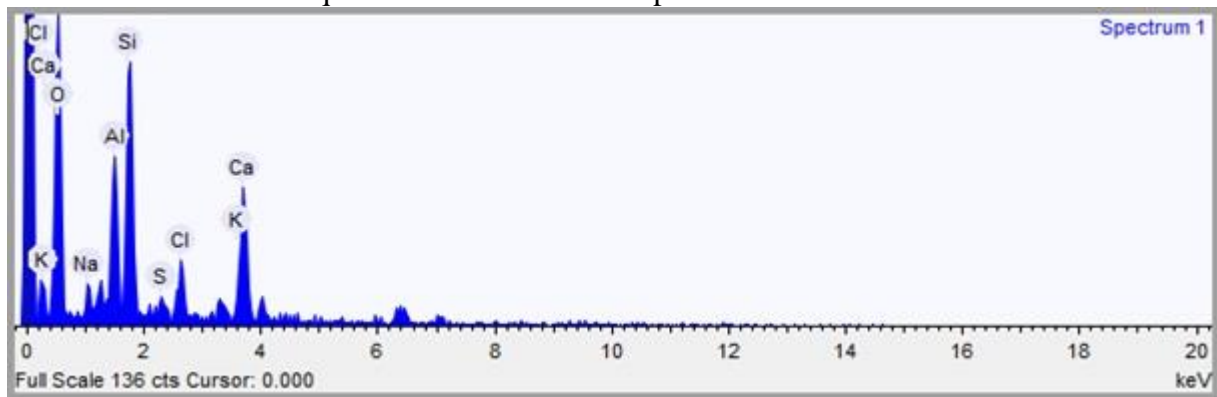
A1SP11Imagem: 162.5 μm

Figura 14 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 11 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 11 - Elementos químicos identificados do ponto 11



Fonte: autor

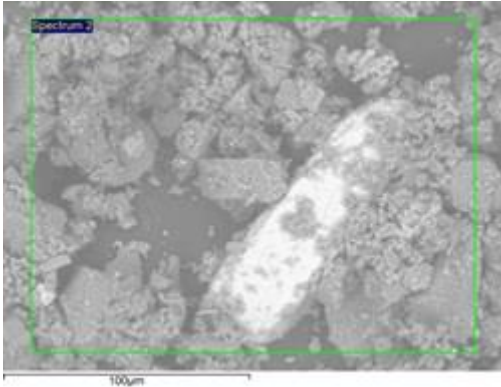
Tabela 17 - resultados do ponto 11

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Sódio	3.363	0.633	3.263	4.533	Na_2O
Alumínio	10.270	0.763	8.492	19.405	Al_2O_3
Silício	19.061	0.962	15.141	40.778	SiO_2
Enxofre	1.818	0.541	1.265	4.540	SO_3
Cloro	4.901	0.682	3.084	0.000	
Potássio	2.478	0.562	1.414	2.985	K_2O
Cálcio	16.337	1.007	9.094	22.858	CaO
Oxigênio	41.771	1.330	58.247		

Fonte: autor

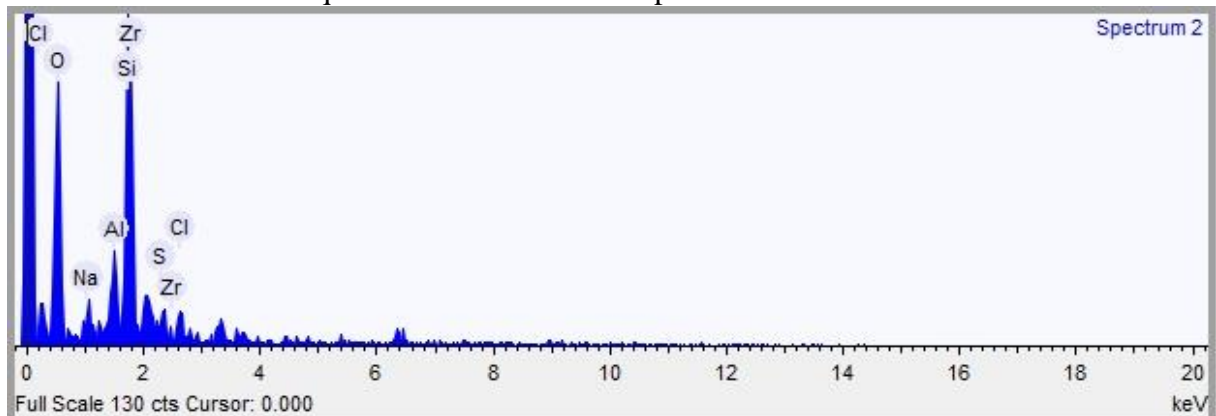
A1SP12Imagem: 203.2 μm

Figura 15 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 12 rio Ceará



Fonte: autor

Gráfico 12 - Elementos químicos identificados do ponto 12



Fonte: autor

Tabela 18 - resultados do ponto 12

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	2.934	0.738	2.839	3.955	Na ₂ O
Alumínio	5.546	0.741	4.573	10.478	Al ₂ O ₃
Silício	27.471	1.483	21.761	58.769	SiO ₂
Enxofre	2.925	0.808	2.030	7.304	SO ₃
Cloro	4.059	0.779	2.547	0.000	
Zircônio	11.427	2.372	2.787	15.436	ZrO ₂
Oxigênio	45.638	2.058	63.464		

Fonte: autor

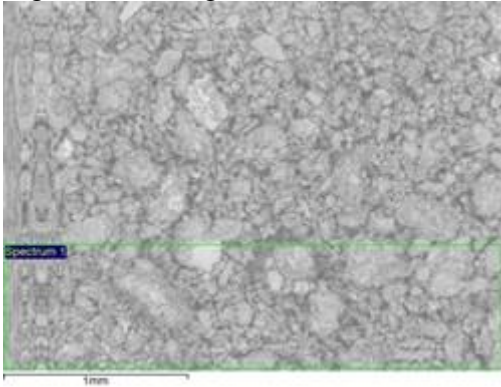
Imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS), das 12 amostras coletadas no estuário do rio Coreau (área 2)

Especificações: tempo de aquisição (s) 10,0, voltagem de aceleração (kV) 15,0. Configurações de quantificação; método de quantificação- estequiometria (normalizado), elemento combinado- oxigênio, número de anões 8,0, elemento de revestimento nenhum.

A2SP01

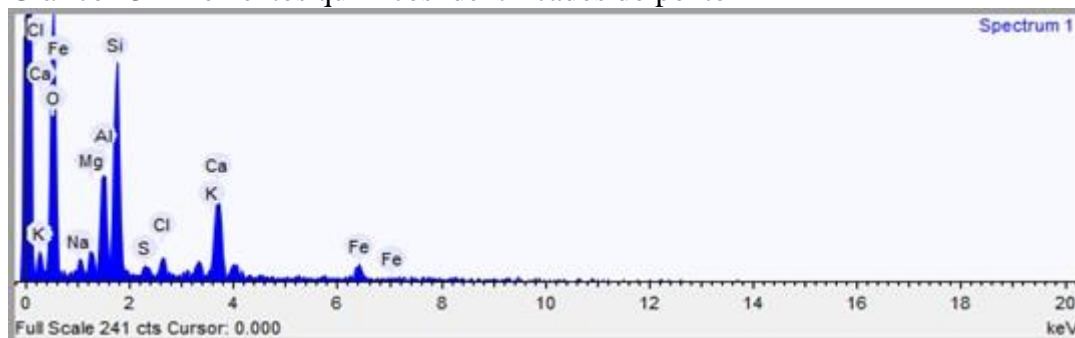
Imagem: 2.709 mm

Figura 16 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 1 rio Coreau



Fonte: autor

Gráfico 13 - Elementos químicos identificados do ponto 1



Fonte: autor

Tabela 19 - resultados do ponto 1

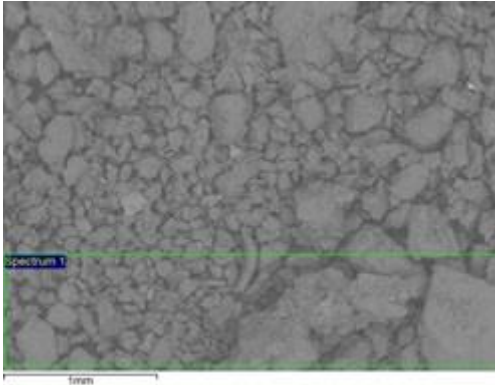
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	2.004	0.459	1.974	2.701	Na ₂ O
Magnésio	2.521	0.402	2.348	4.180	MgO
Alumínio	8.313	0.569	6.977	15.706	Al ₂ O ₃
Silício	19.297	0.766	15.559	41.281	SiO ₂
Enxofre	1.312	0.337	0.927	3.276	SO ₃
Cloro	2.424	0.400	1.549	0.000	
Potássio	2.277	0.400	1.319	2.743	K ₂ O
Cálcio	14.253	0.741	8.053	19.942	CaO
Ferro	6.022	1.034	2.442	7.747	FeO
Oxigênio	41.578	1.140	58.853		

Fonte: autor

A2SP02

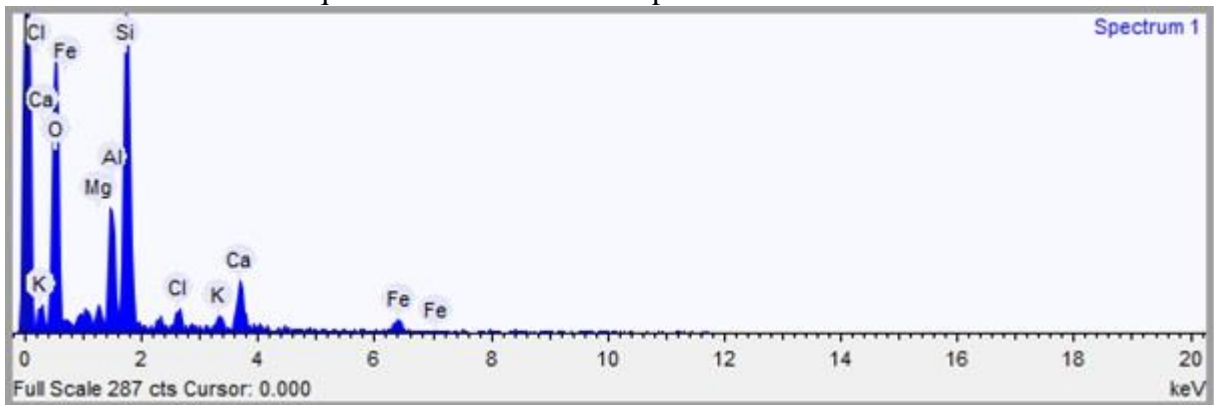
Imagem: 3.251 mm

Figura 17 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 2 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 14 - Elementos químicos identificados do ponto 2



Fonte: autor

Tabela 20 - resultados do ponto 2

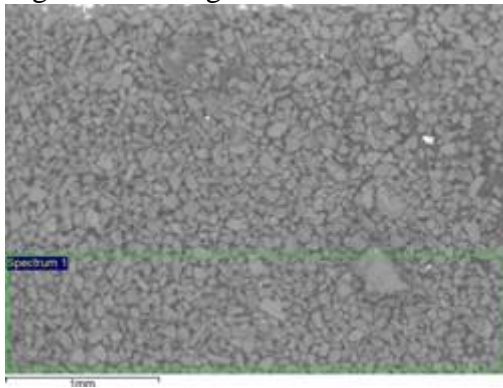
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto%	Fórmula
Magnésio	1.763	0.363	1.581	2.923	MgO
Alumínio	8.979	0.554	7.255	16.965	Al ₂ O ₃
Silício	27.456	0.854	21.311	58.736	SiO ₂
Cloro	2.428	0.394	1.493	0.000	
Potássio	1.636	0.375	0.912	1.971	K ₂ O
Cálcio	6.724	0.558	3.657	9.408	CaO
Ferro	5.884	0.961	2.297	7.569	FeO
Oxigênio	45.131	1.067	61.495		

Fonte: autor

A2SP03

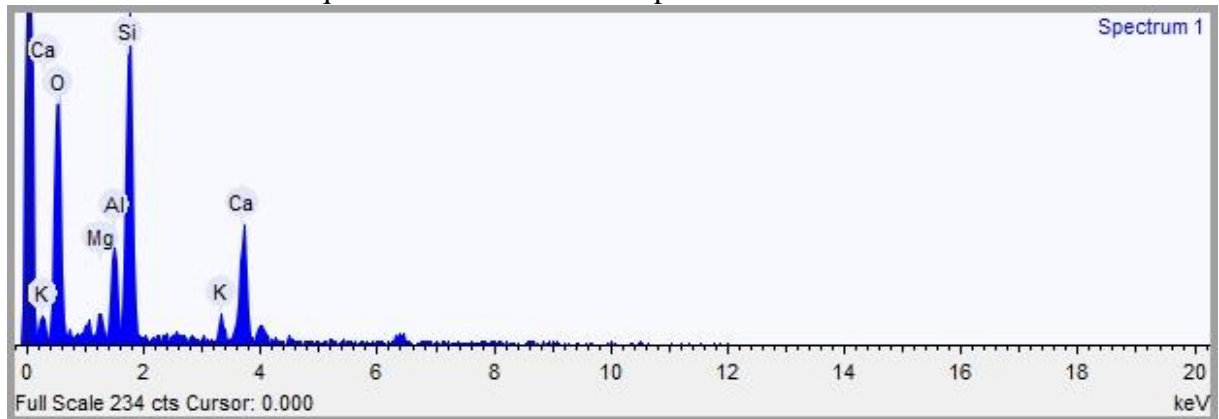
Imagem: 3.251 mm

Figura 18 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 3 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 15 - Elementos químicos identificados do ponto 3



Fonte: autor

Tabela 21 - Resultados do ponto 3

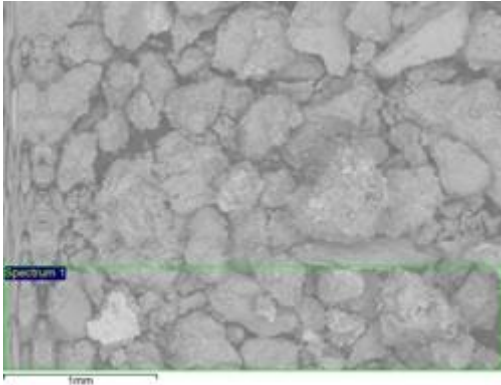
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Magnésio	2.014	0.408	1.807	3.339	MgO
Alumínio	6.696	0.556	5.414	12.652	Al ₂ O ₃
Silício	26.750	0.879	20.776	57.225	SiO ₂
Potássio	3.125	0.455	1.743	3.764	K ₂ O
Cálcio	16.453	0.834	8.955	23.020	CaO
Oxigênio	44.963	1.046	61.306		

Fonte: autor

A2SP04

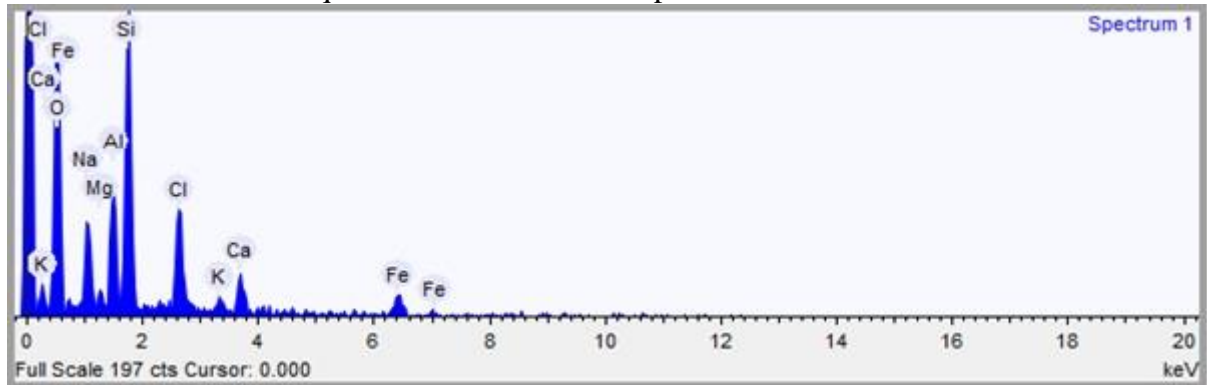
Imagem: 3.251 mm

Figura 19 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 4 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 16 - Elementos químicos identificados do ponto 4



Fonte: autor

Tabela 22 - resultados do ponto 4

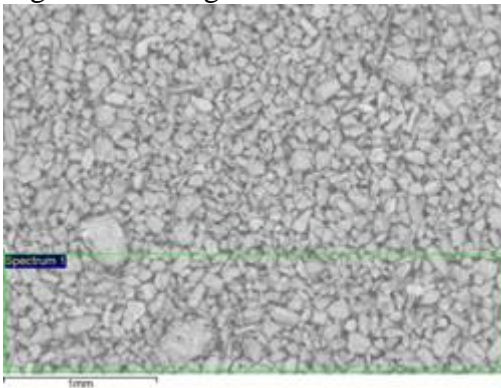
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	8.716	0.680	8.589	11.749	Na ₂ O
Magnésio	1.293	0.395	1.205	2.145	MgO
Alumínio	7.786	0.563	6.537	14.711	Al ₂ O ₃
Silício	20.597	0.806	16.614	44.063	SiO ₂
Cloro	10.848	0.684	6.932	0.000	
Potássio	1.228	0.362	0.712	1.479	K ₂ O
Cálcio	4.266	0.484	2.411	5.969	CaO
Ferro	7.024	1.015	2.849	9.036	FeO
Oxigênio	38.241	1.118	54.150		

Fonte: autor

A2SP05

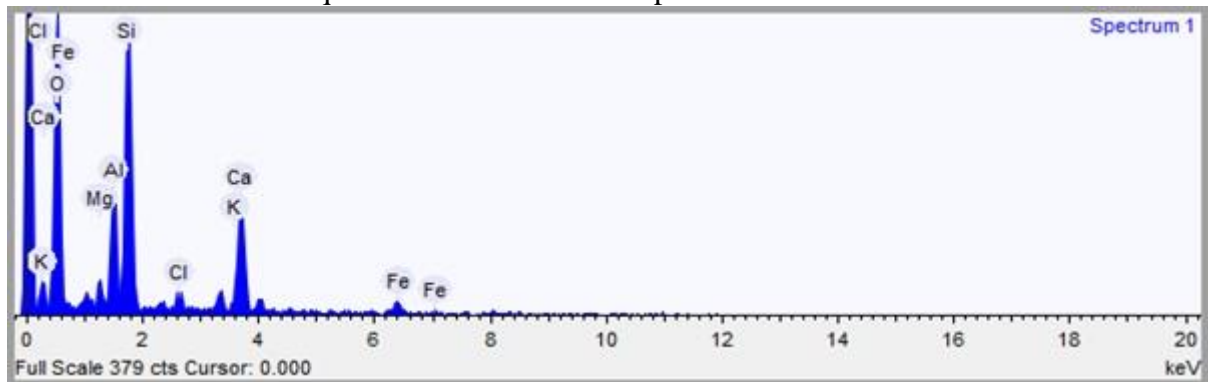
Imagem: 3.251 mm

Figura 20 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 5 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 17 - Elementos químicos identificados do ponto 5



Fonte: autor

Tabela 23 - Resultados do ponto 5

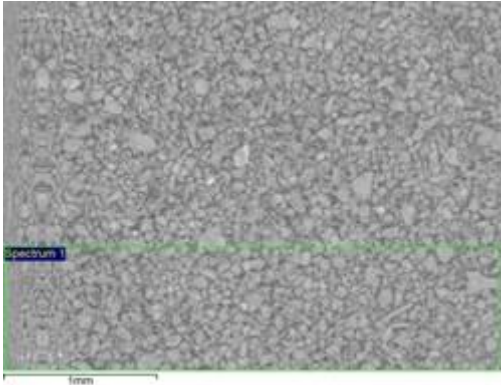
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Magnésio	2.179	0.306	2.004	3.614	MgO
Alumínio	7.664	0.433	6.349	14.480	Al ₂ O ₃
Silício	23.985	0.649	19.088	51.312	SiO ₂
Cloro	1.559	0.297	0.983	0.000	
Potássio	2.538	0.315	1.451	3.057	K ₂ O
Cálcio	14.438	0.590	8.052	20.202	CaO
Ferro	4.490	0.758	1.797	5.776	FeO
Oxigênio	43.146	0.857	60.277		

Fonte: autor

A2SP06

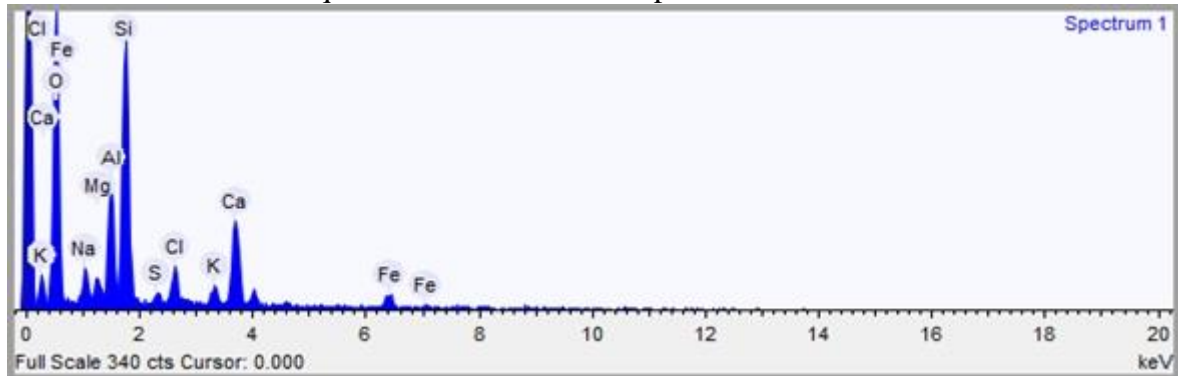
Imagem: 3.251 mm

Figura 21 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 6 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 18 - Elementos químicos identificados do ponto 6



Fonte: autor

Tabela 24 - Resultados do ponto 6

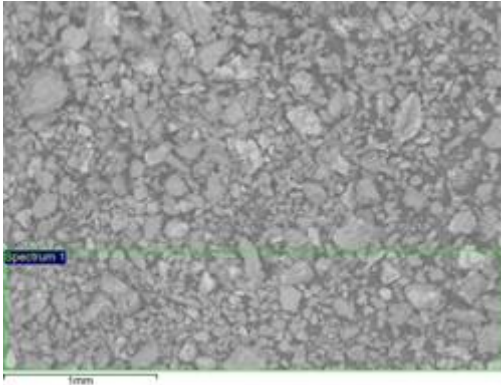
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	3.005	0.436	2.953	4.050	Na ₂ O
Magnésio	1.751	0.336	1.627	2.903	MgO
Alumínio	7.590	0.456	6.357	14.342	Al ₂ O ₃
Silício	20.957	0.659	16.861	44.833	SiO ₂
Enxofre	0.988	0.267	0.696	2.468	SO ₃
Cloro	3.873	0.390	2.469	0.000	
Potássio	2.168	0.328	1.253	2.611	K ₂ O
Cálcio	12.254	0.581	6.909	17.145	CaO
Ferro	6.043	0.820	2.445	7.775	FeO
Oxigênio	41.371	0.942	58.430		

Fonte: autor

A2SP07

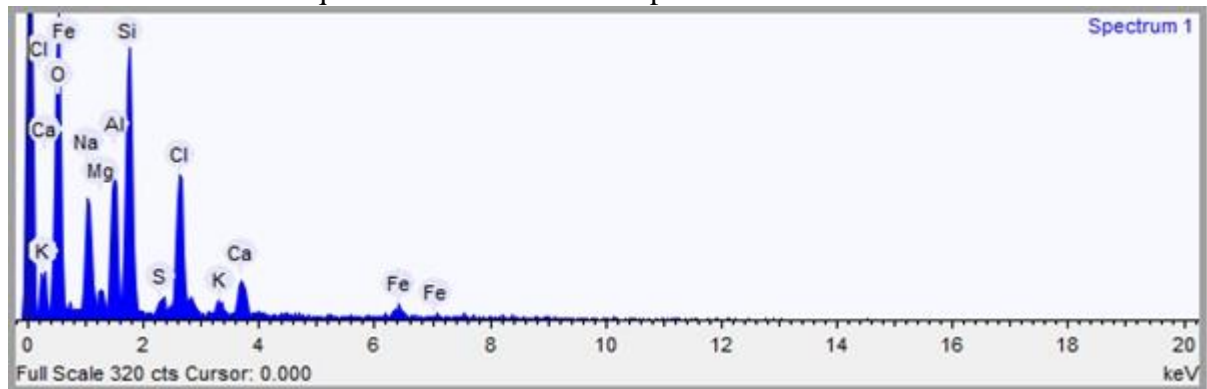
Imagem: 3.251 mm

Figura 22 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 7 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 19 - Elementos químicos identificados do ponto 7



Fonte: autor

Tabela 25 - Resultados do ponto 7

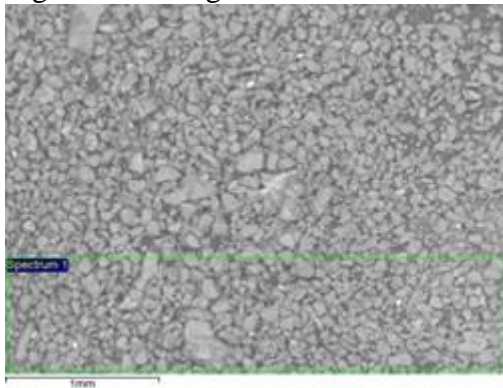
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	9.591	0.540	9.424	12.928	Na ₂ O
Magnésio	1.524	0.318	1.416	2.527	MgO
Alumínio	8.723	0.454	7.302	16.481	Al ₂ O ₃
Silício	18.075	0.606	14.537	38.667	SiO ₂
Enxofre	1.059	0.276	0.746	2.644	SO ₃
Cloro	13.279	0.586	8.460	0.000	
Potássio	1.526	0.293	0.881	1.838	K ₂ O
Cálcio	4.378	0.404	2.467	6.125	CaO
Ferro	4.283	0.766	1.733	5.511	FeO
Oxigênio	37.563	0.897	53.034		

Fonte: autor

A2SP08

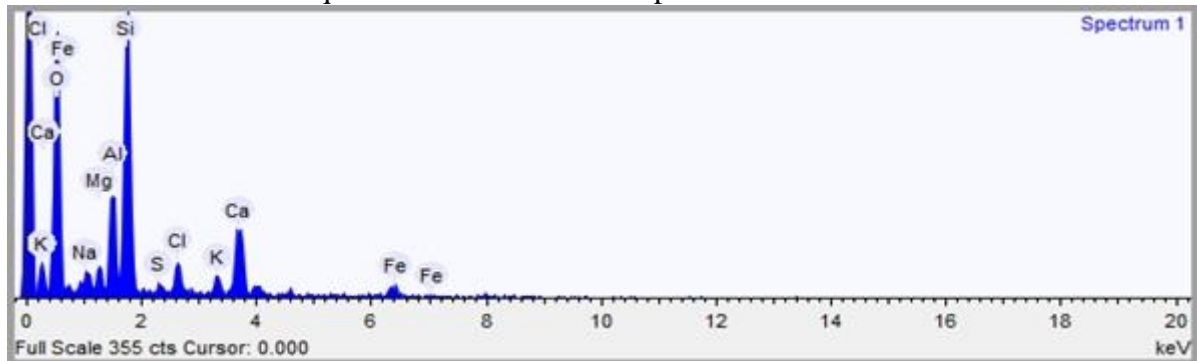
Imagem: 3.251 mm

Figura 23 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 8 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 20 - Elementos químicos identificados do ponto 8



Fonte: autor

Tabela 26 - Resultados do ponto 8

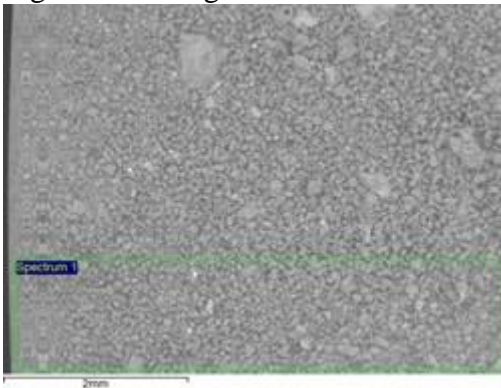
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	1.602	0.418	1.548	2.159	Na ₂ O
Magnésio	2.256	0.321	2.062	3.741	MgO
Alumínio	7.743	0.446	6.377	14.629	Al ₂ O ₃
Silício	23.305	0.692	18.440	49.857	SiO ₂
Enxofre	0.835	0.265	0.579	2.085	SO ₃
Cloro	3.442	0.374	2.157	0.000	
Potássio	2.526	0.334	1.436	3.043	K ₂ O
Cálcio	10.882	0.571	6.034	15.226	CaO
Ferro	4.523	0.795	1.800	5.818	FeO
Oxigênio	42.886	0.942	59.568		

Fonte: autor

A2SP09

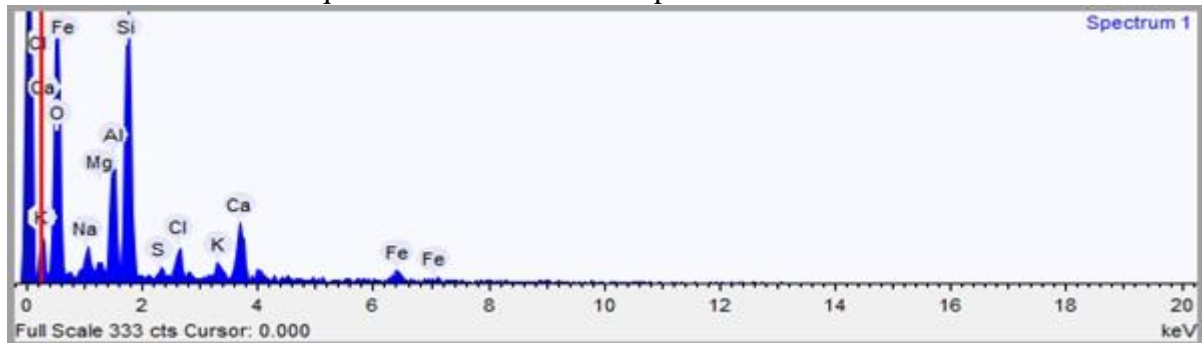
Imagem: 5.418 mm

Figura 24 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 9 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 21 - Elementos químicos identificados do ponto 9



Fonte: autor

Tabela 27 - Resultados do ponto 9

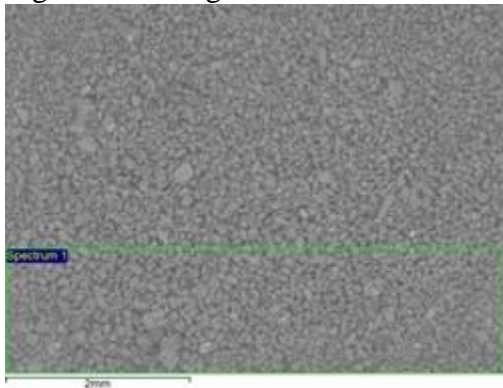
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	2.638	0.447	2.534	3.556	Na ₂ O
Magnésio	1.243	0.314	1.130	2.062	MgO
Alumínio	8.821	0.479	7.220	16.666	Al ₂ O ₃
Silício	23.429	0.704	18.424	50.121	SiO ₂
Enxofre	1.121	0.279	0.772	2.799	SO ₃
Cloro	3.365	0.379	2.096	0.000	
Potássio	2.102	0.352	1.187	2.532	K ₂ O
Cálcio	8.398	0.522	4.628	11.751	CaO
ferro	5.557	0.854	2.198	7.149	FeO
Oxigênio	43.326	0.968	59.811		

Fonte: autor

A2SP10

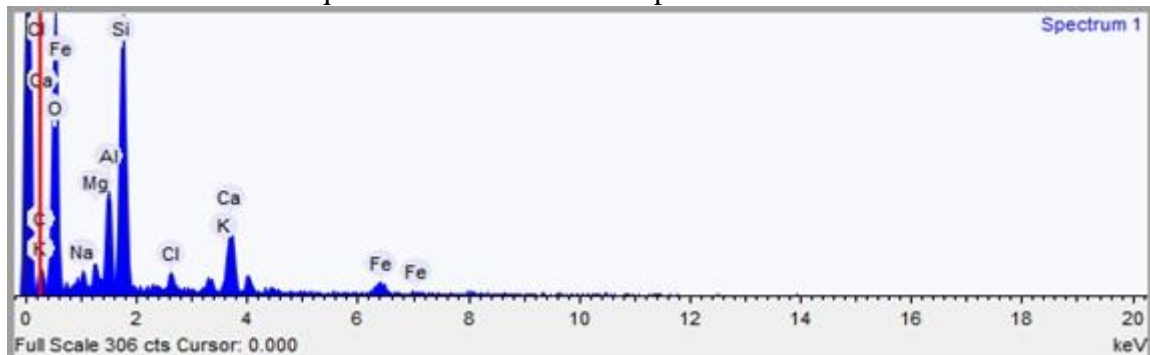
Imagem: 5.418 mm

Figura 25 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 10 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 22 - Elementos químicos identificados do ponto 10



Fonte: autor

Tabela 28 - resultados do ponto 10

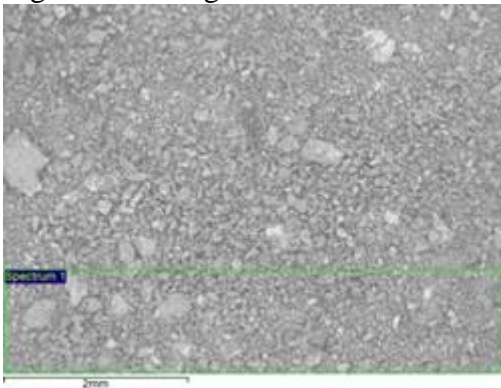
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Carbono	9.276	9.773	14.584	33.986	CO ₂
Sódio	0.969	0.359	0.796	1.306	Na ₂ O
Magnésio	1.315	0.361	1.022	2.181	MgO
Alumínio	5.496	1.166	3.846	10.383	Al ₂ O ₃
Silício	16.044	3.299	10.788	34.323	SiO ₂
Cloro	1.538	0.390	0.819	0.000	
Potássio	1.276	0.342	0.616	1.536	K ₂ O
Cálcio	7.412	1.561	3.493	10.371	CaO
Ferro	3.401	0.950	1.150	4.375	FeO
Oxigênio	53.274	9.910	62.886		

Fonte: autor

A2SP11

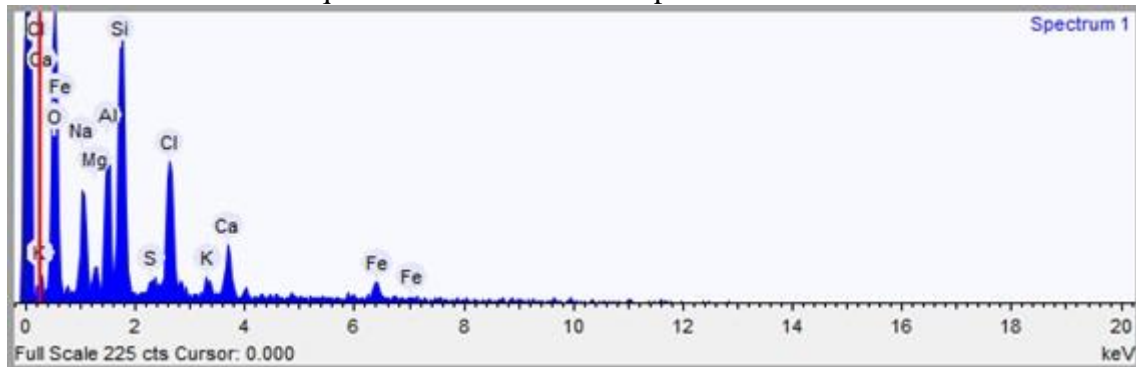
Image: 5.418 mm

Figura 26 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 11 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 23 - Elementos químicos identificados do ponto 11



Fonte: autor

Tabela 29 - Resultados do ponto 11

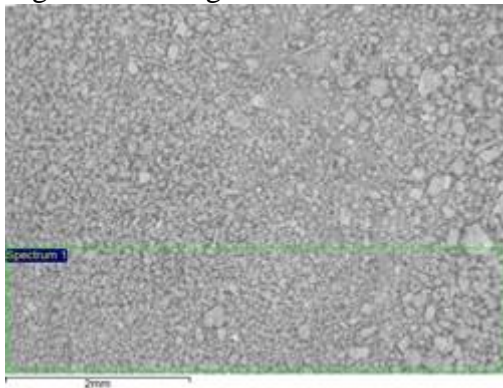
Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	7.849	0.590	7.773	10.580	Na ₂ O
Magnésio	1.712	0.366	1.603	2.839	MgO
Alumínio	8.580	0.506	7.240	16.211	Al ₂ O ₃
Silício	18.282	0.694	14.821	39.109	SiO ₂
Enxofre	0.867	0.312	0.616	2.165	SO ₃
Cloro	12.460	0.665	8.002	0.000	
Potássio	1.634	0.346	0.951	1.968	K ₂ O
Cálcio	5.532	0.476	3.143	7.740	CaO
Ferro	5.386	0.908	2.196	6.929	FeO
Oxigênio	37.700	1.028	53.654		

Fonte: autor

A2SP12

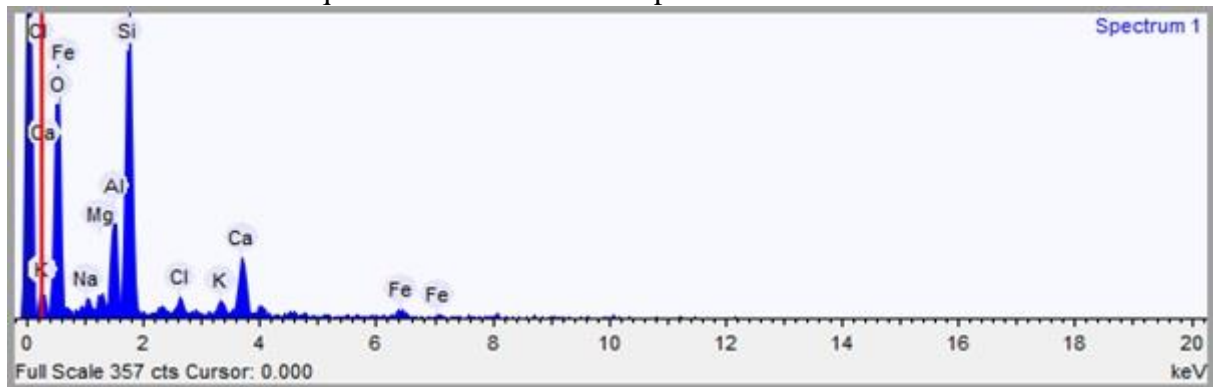
Imagem: 5.418 mm

Figura 27 - Imagem eletrônica dos sedimentos do ponto 12 rio Coreaú



Fonte: autor

Gráfico 24 - Elementos químicos identificados do ponto 12



Fonte: autor

Tabela 30 - Resultados do ponto 12

Elemento	Peso%	Peso% σ	Atômico %	Composto %	Fórmula
Sódio	1.475	0.383	1.397	1.989	Na ₂ O
Magnésio	1.475	0.322	1.320	2.445	MgO
Alumínio	7.716	0.470	6.225	14.580	Al ₂ O ₃
Silício	27.412	0.759	21.244	58.642	SiO ₂
Cloro	1.911	0.338	1.173	0.000	
Potássio	1.757	0.335	0.978	2.116	K ₂ O
Cálcio	9.364	0.545	5.086	13.102	CaO
Ferro	4.054	0.818	1.580	5.215	FeO
Oxigênio	44.836	0.957	60.998		

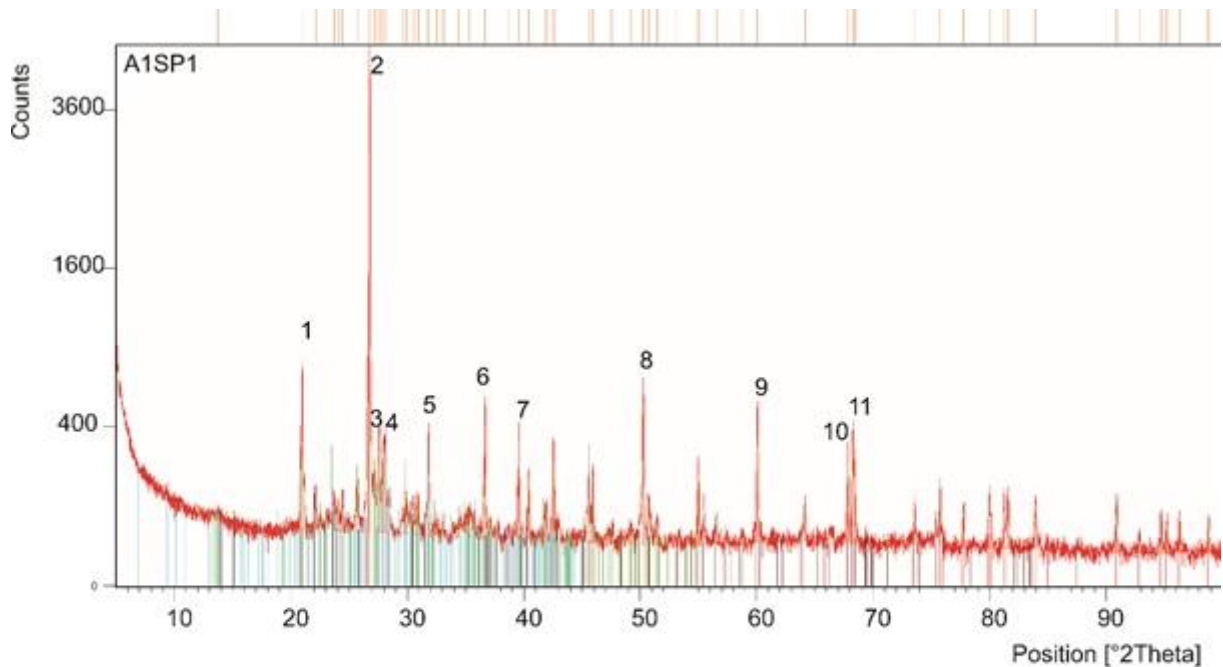
Fonte: autor

Análises de difração de raios-X nos 12 pontos (A1SP1 a A1SP12) do rio Ceará

A1SP1

Figura 28 - Difratograma de raio X do ponto1 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-005-0490	46	Quartz, low	0,000	0,181	SiO ₂
*	00-022-1212	23	Orthoclase	0,000	0,062	K Al Si ₃ O ₈
*	00-001-0994	35	Halite	0,000	0,057	Na Cl
*	00-041-1480	25	Albite, calcian, ordered	0,000	0,055	(Na , Ca) Al (Si , Al) ₃ O ₈
*	01-070-0287	19	Anorthite	0,000	0,050	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈



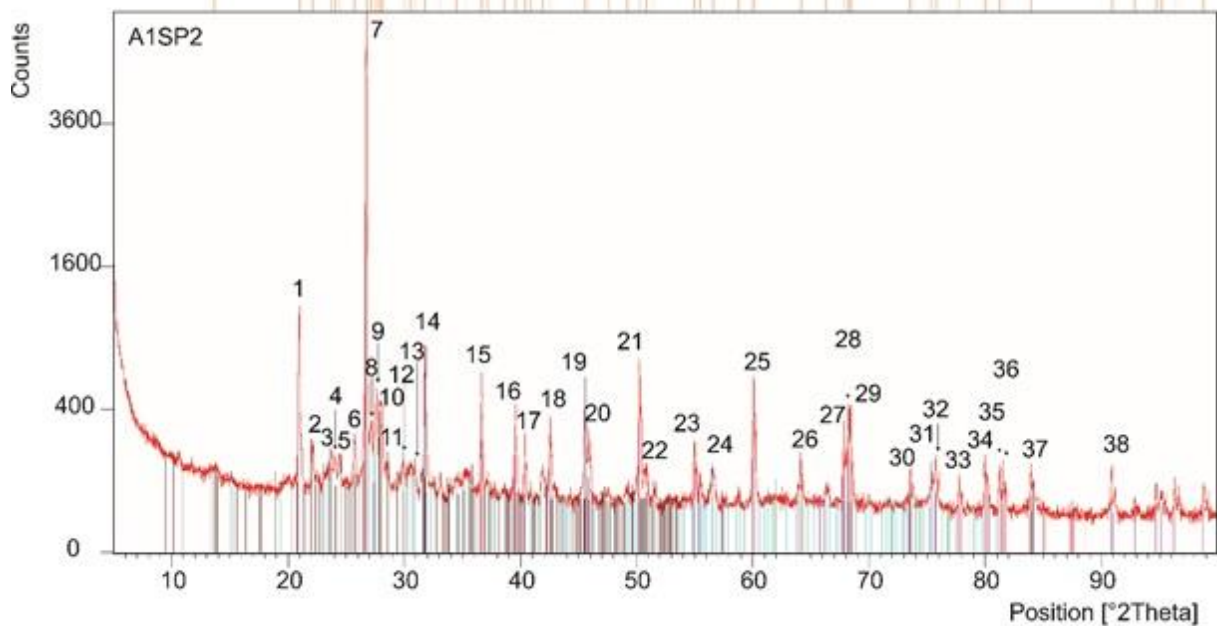
- | | |
|---|---|
| 1. Quartz, low; Orthoclase; Anorthite | 8. Quartz, low; Orthoclase |
| 2. Quartz, low; Orthoclase | 9. Quartz, low; Albite, calcian, ordered |
| 3. Orthoclase; Halite; Anorthite | 10. Quartz, low; Albite, calcian, ordered |
| 4. Albite, calcian; Ordered; Anorthite | 11. Quartz, low; Albite, calcian, ordered |
| 5. Halite; Anorthite | |
| 6. Quartz, low; Albite, calcian, ordered; Anorthite | |
| 7. Quartz, low; Orthoclase; Albite, calcian, ordered; Anorthite | |

Fonte: autor

A1SP2

Figura 29 - Difratoograma de raio X do ponto 2 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	51	Quartz low	0,000	0,445	SiO ₂
*	00-001-0994	45	Halite	0,000	0,107	NaCl
*	01-089-3057	32	Pyrite, syn	0,000	0,012	FeS ₂
*	01-089-1464	26	Anorthite	0,000	0,055	(Ca _{0.96} Na _{0.04}) (Al _{1.96} Si _{0.04}) Si ₂ O ₈
*	01-076-0742	32	Orthoclase	0,000	0,051	K (Al Si _{3.02} O ₈)
*	00-033-1161	46	Sílica	0,000	0,275	SiO ₂



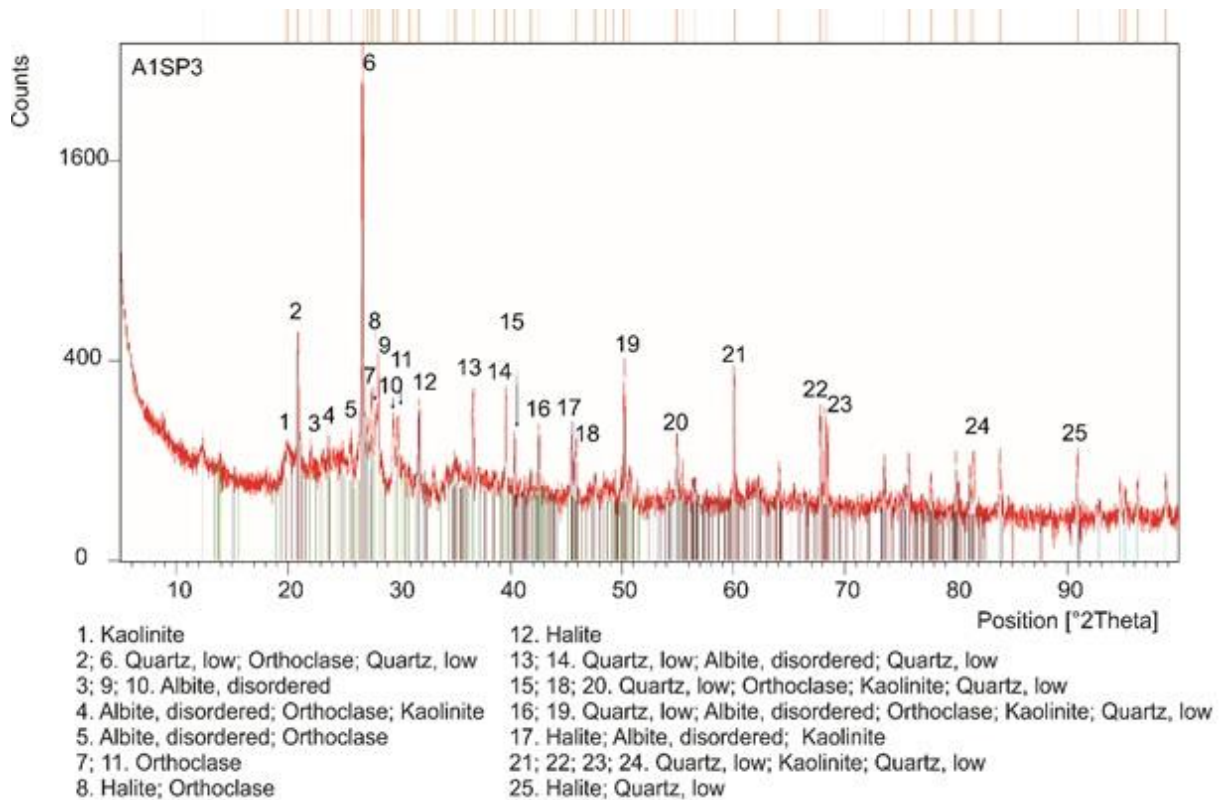
- 1; 7; 15; 23; 26; 27; 28; 29; 32; 33; 34; 35. Quartz, low; Orthoclase; Quartz, Syn
 2; 4; 5; 10; 11. Anorthite
 3; 6; 8; 9; 12; 13. Anorthite; Orthoclase
 14. Halite; Anorthite; Orthoclase
 15; 16. Quartz, low; Anorthite; Quartz, syn
 17; 18; 20; 21; 22. Quartz, low; Anorthite; Orthoclase; Quartz, syn
 19. Halite; Anorthite
 24. Halite; Pyrite, syn; Orthoclase
 25. Quartz, low; Quartz, syn
 30. Quartz, low; Halite; Orthoclase; Quartz, syn
 31. Halite; Orthoclase
 36. Quartz, low; Pyrite, syn; Quartz, syn
 37. Quartz, low; Halite; Pyrite, syn; Quartz, syn
 38. Halite; Quartz, syn

Fonte: autor

A1SP3

Figura 30 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio.

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	55	Quartz low	0,000	0,826	SiO ₂
*	00-001-0994	34	Halite	0,000	0,065	NaCl
*	00-010-0393	12	Albite, disordered	0,000	0,066	Na (Si ₃ Al) O ₈
*	00-019-0931	17	Orthoclase	0,000	0,062	K Al Si ₃ O ₈
*	01-089-6538	3	Kaolinite	0,000	0,030	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄
*	00-005-0490	52	Quartz, low	0,000	0,412	SiO ₂

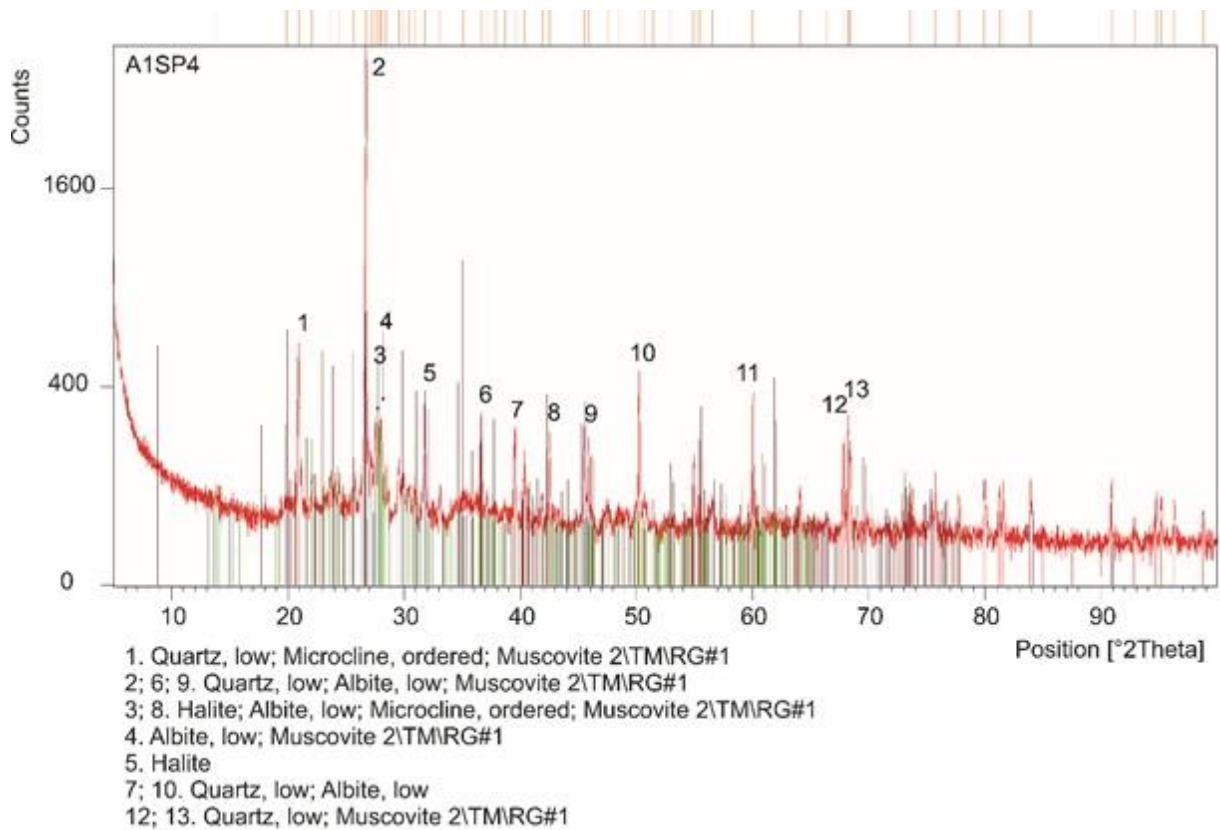


Fonte: autor

A1SP4

Figura 31 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente quartzo, albita e muscovita.

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-005-0490	56	Quartz, low	0,000	0,373	Si O ₂
*	00-001-0994	39	Halite	0,000	0,093	Na Cl
*	01-072-1245	20	Albite low	0,000	0,064	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	00-022-0687	18	Microcline, ordered	0,000	0,057	K Al Si ₃ O ₈
*	01-074-0345	9	Muscovite 2\TM\RG#1	0,000	0,281	K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂

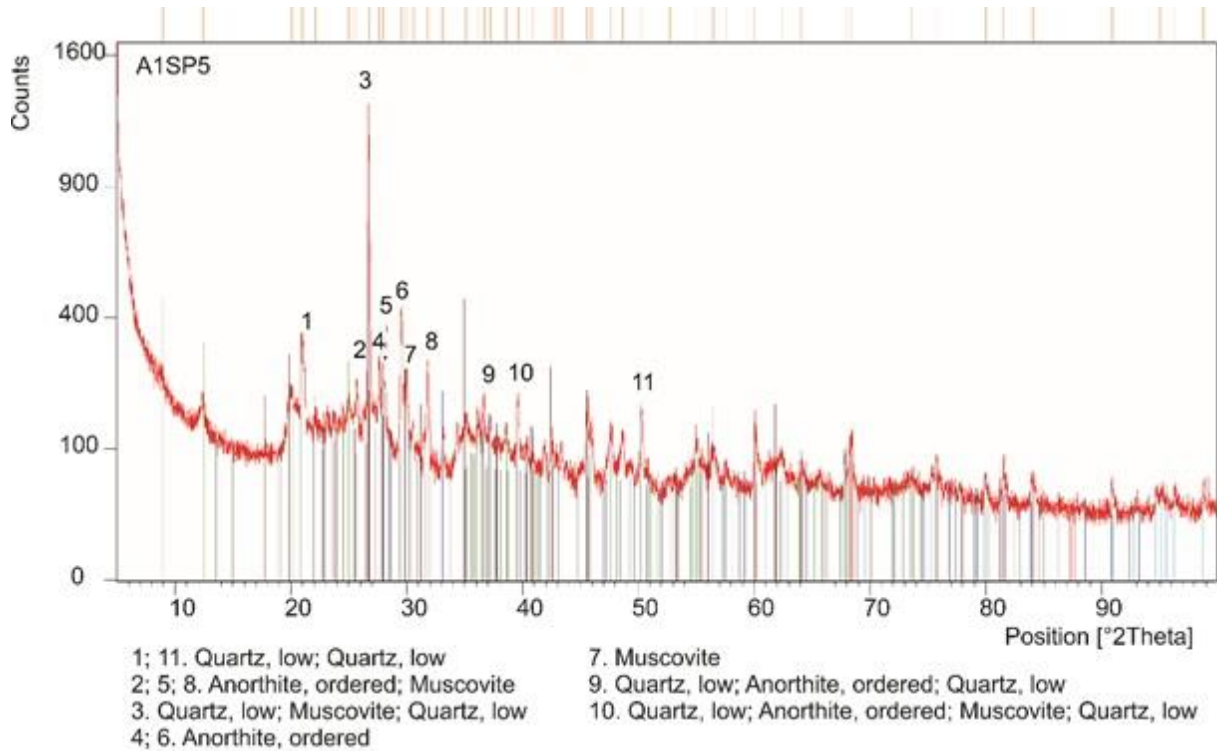


Fonte: autor

A1SP5

Figura 32 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	58	Quartz low	0,000	0,734	SiO ₂
*	03-065-7643	41	Iron Sulfide	0,000	0,080	FeS ₂
*	00-029-1488	37	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,116	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-041-1486	31	Anorthite, ordered	0,000	0,157	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈
*	00-001-1098	32	Muscovite	0,000	0,231	H ₂ K Al ₃ (Si O ₄) ₃
*	00-005-0490	55	Quartz, low	0,000	0,383	SiO ₂

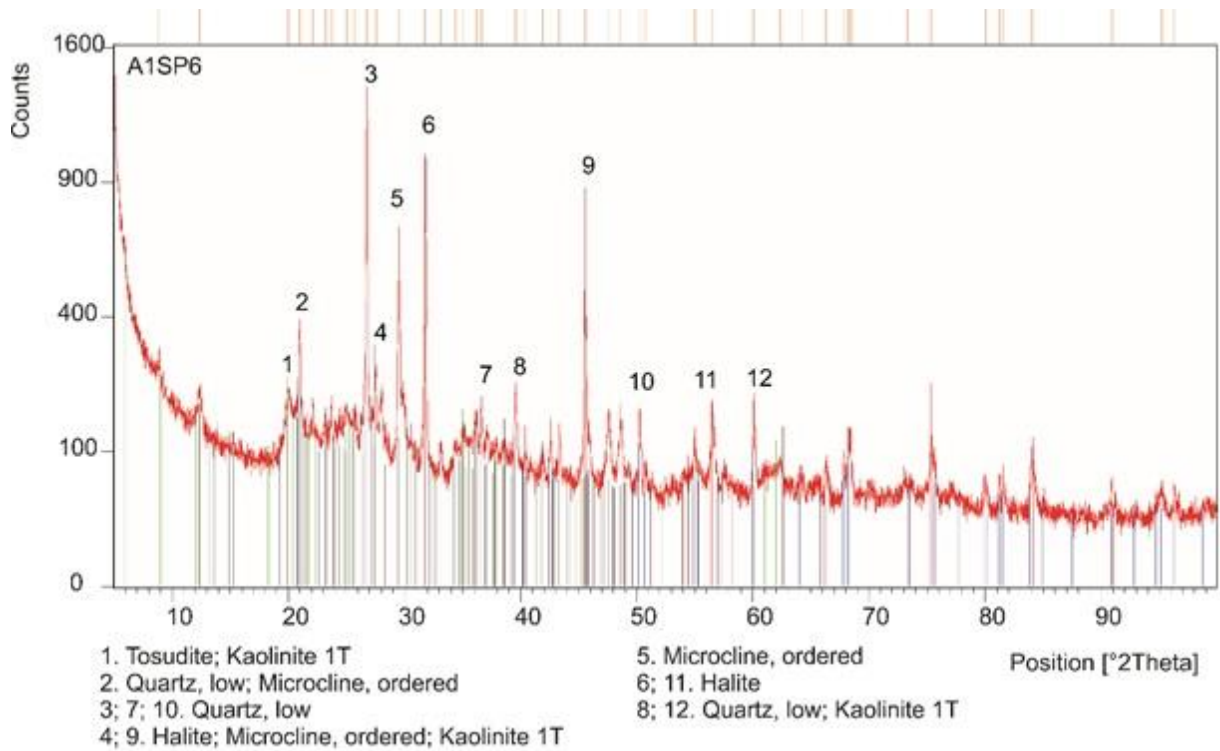


Fonte: autor

A1SP6

Figura 33 - Difratoograma de raio X do ponto 6 contendo essencialmente quartzo, halita, microclina e caulinita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-001-0994	50	Halite	0,000	0,565	NaCl
*	00-005-0490	47	Quartz, low	0,000	0,228	SiO ₂
*	00-046-1463	34	Tosudite	0,000	0,095	(K, Ca) _{0.8} Al ₆ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₀ 4 H ₂ O
*	00-022-0687	34	Microcline, ordered	0,000	0,150	K Al Si ₃ O ₈
*	00-012-0447	37	Kaolinite 1T	0,000	0,059	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄

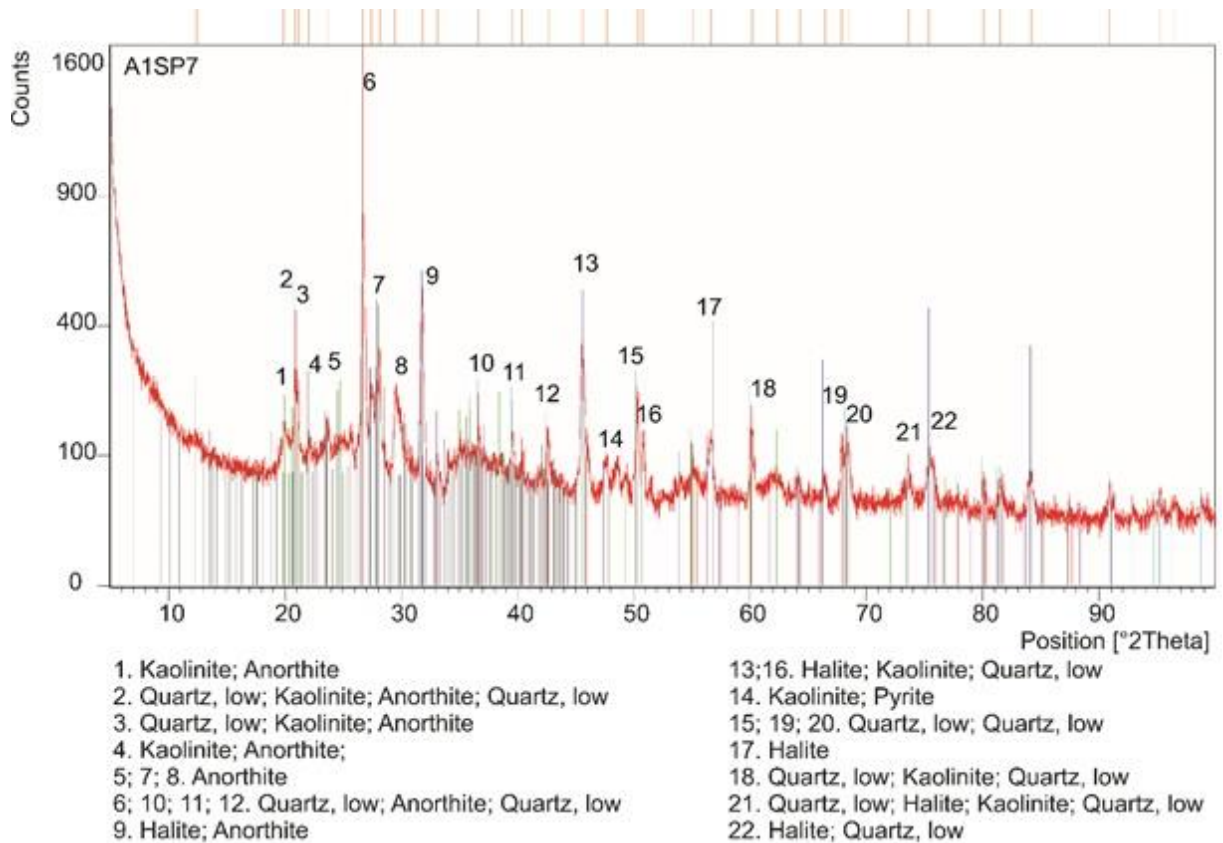


Fonte: autor

A1SP7

Figura 34 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente quartzo e anortita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1628	68	Quartz low	0,000	1,019	SiO ₂
*	00-002-0818	41	Halite	0,000	0,300	NaCl
*	00-001-0527	31	Kaolinite	0,000	0,103	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	01-070-0287	24	Anorthite	0,000	0,240	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈
*	00-005-0490	64	Quartz, low	0,000	0,775	SiO ₂
*	00-024-0076	22	Pyrite	0,000	0,065	FeS ₂

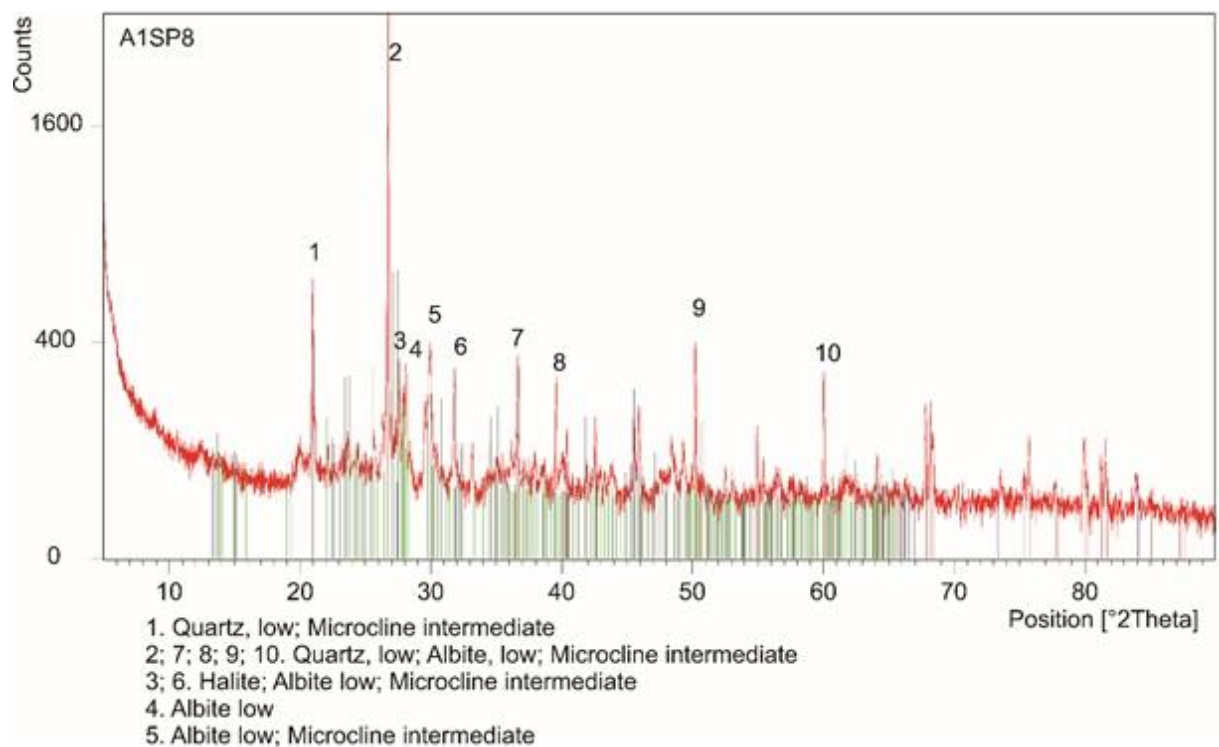


Fonte: autor

A1SP8

Figura 35 - Difratoograma de raio X do ponto 8 contendo essencialmente quartzo, albita e microclina.

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-085-0504	65	Quartz	0,000	0,939	SiO ₂
*	00-001-0994	53	Halite	0,000	0,378	NaCl
*	00-029-1488	41	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,118	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-018-0276	28	Margarite-2\ITM\RG#1	0,000	0,231	Ca Al ₂ (Si ₂ Al ₂) O ₁₀ (OH) ₂
*	00-019-0931	30	Orthoclase	0,000	0,325	K Al Si ₃ O ₈

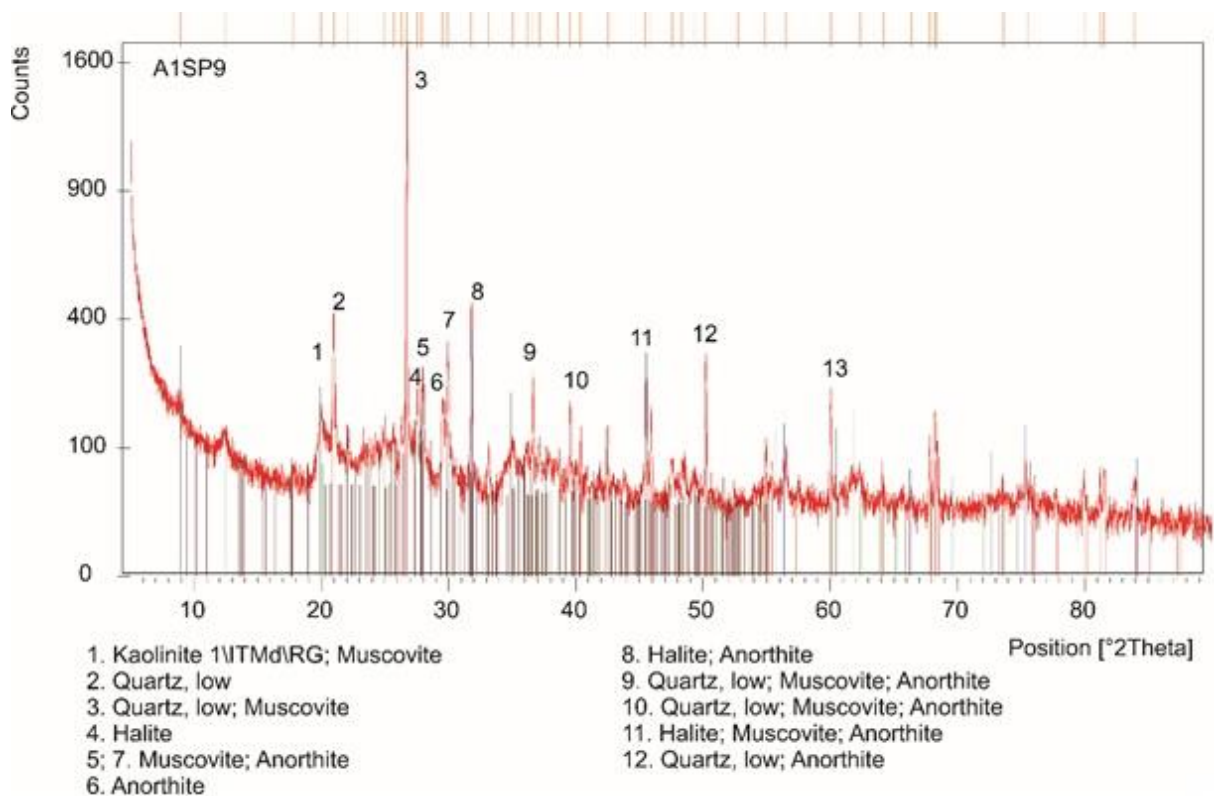


Fonte: autor

A1SP9

Figura 36 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-001-0994	48	Halite	0,000	0,401	NaCl
*	00-019-0926	38	Microcline, ordered	0,000	0,266	K Al Si ₃ O ₈
*	01-073-0291	21	Nacrite 2\ITM\RG#2	0,000	0,165	Al ₂ Si ₂ O ₇ (H ₂ O) ₂
*	01-081-0067	32	Quartz low	0,000	0,298	SiO ₂
*	00-005-0490	54	Quartz, low	0,000	0,560	SiO ₂

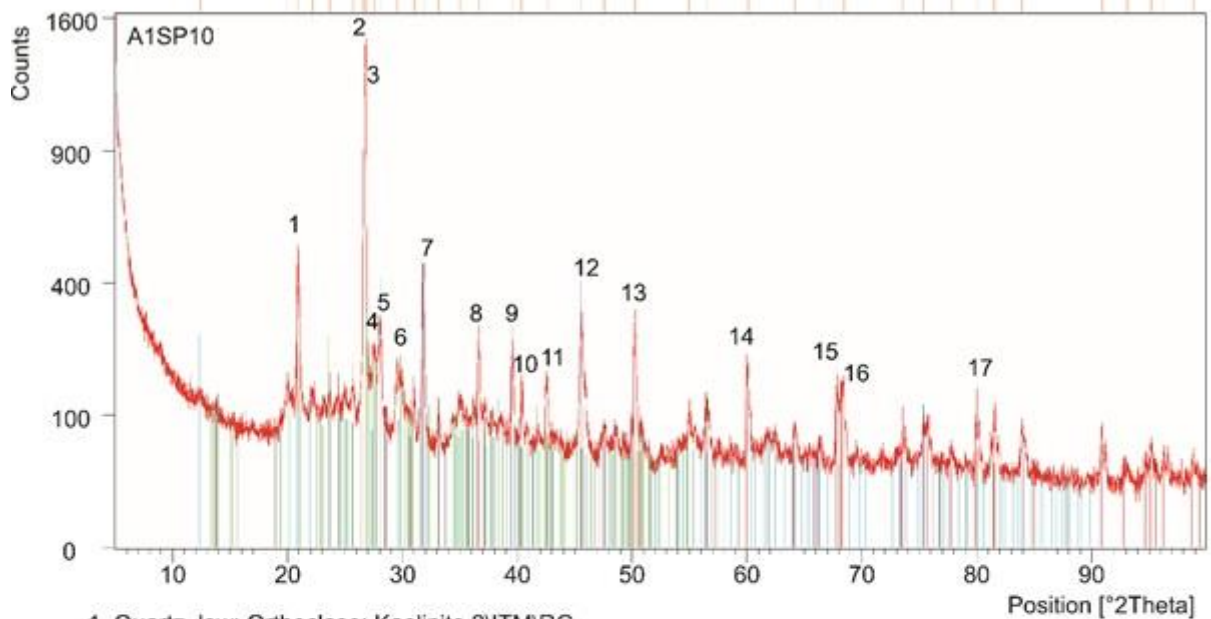


Fonte: autor

A1SP10

Figura 37 - Difratoograma de raio X do ponto 10 contendo essencialmente quartzo e albite

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-005-0490	67	Quartz, low	0,000	0,671	SiO ₂
*	00-001-0994	51	Halite	0,000	0,242	NaCl
*	00-022-1212	38	Orthoclase	0,000	0,151	K Al Si ₃ O ₈
*	00-010-0393	41	Albite, disordered	0,000	0,213	Na (Si ₃ Al) O ₈
*	00-001-1295	30	Pyrite	0,000	0,055	Fe S ₂
*	01-075-0938	23	Kaolinite 2\ITM\RG	0,000	0,086	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄



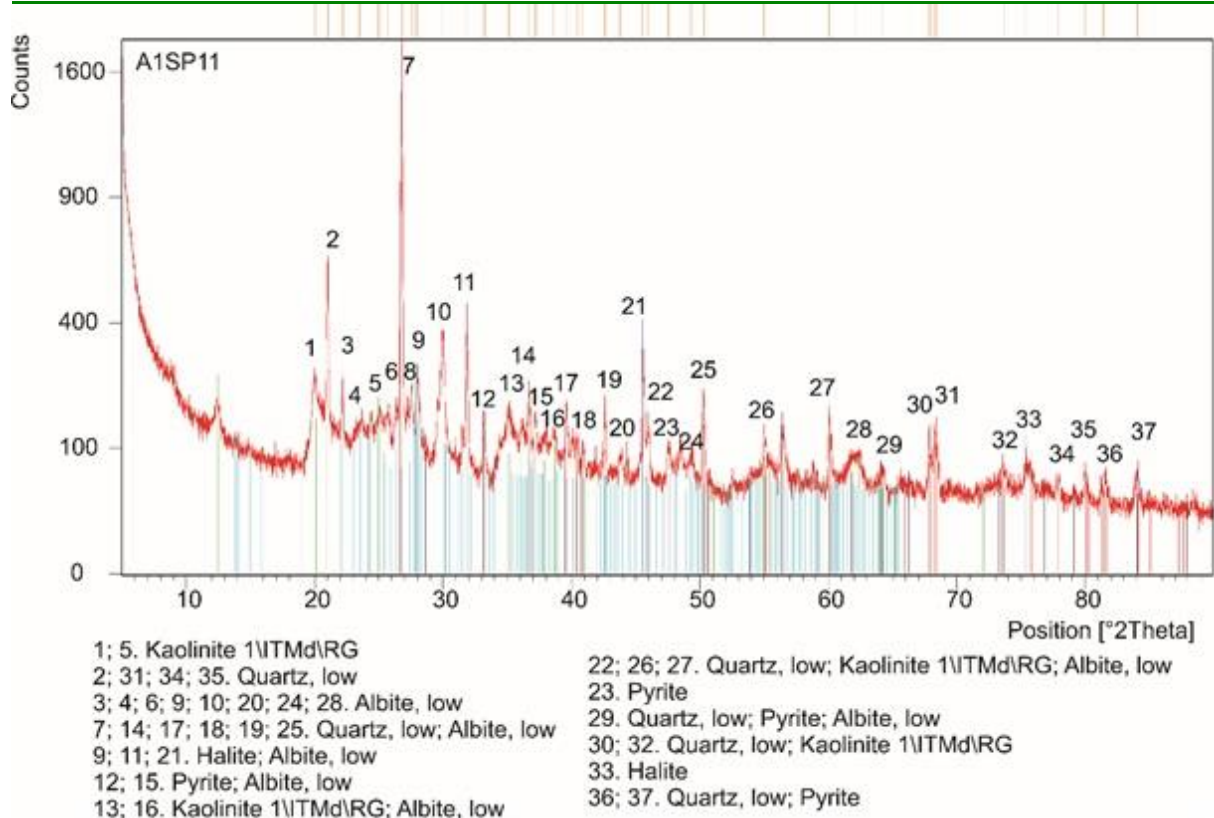
1. Quartz, low; Orthoclase; Kaolinite 2\ITM\RG
- 2; 8. Quartz, low; Albite, disordered
3. Quartz, low; Orthoclase
4. Halite; Orthoclase; Albite, disordered; Kaolinite 2\ITM\RG
5. Albite, disordered
6. Albite, disordered; Kaolinite 2\ITM\RG
7. Halite; Kaolinite 2\ITM\RG
9. Quartz, low; Orthoclase; Albite, disordered; Kaolinite 2\ITM\RG
10. Quartz, low; Orthoclase; Kaolinite 2\ITM\RG
11. Quartz, low; Halite; Albite, disordered; Kaolinite 2\ITM\RG
12. Quartz, low; Halite; Albite, disordered
13. Quartz, low; Orthoclase; Albite, disordered
14. Quartz, low
- 15; 16; 17. Quartz, low; Kaolinite 2\ITM\RG

Fonte: autor

A1SP11

Figura 38 - Difratoograma de raio X do ponto 11 contendo essencialmente quartzo e albita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-005-0490	46	Quartz, low	0,000	0,612	SiO ₂
*	00-012-0447	38	Kaolinite 1T	0,000	0,121	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-001-0994	46	Halite	0,000	0,335	NaCl
*	00-008-0048	36	Orthoclase	0,000	0,293	K (Al, Fe) Si ₂ O ₈
*	01-080-1094	26	Albite low	0,000	0,274	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	01-083-1372	22	Labradorite	0,000	0,295	Ca _{0.68} Na _{0.30} (Al _{1.66} Si _{2.34} O ₈)

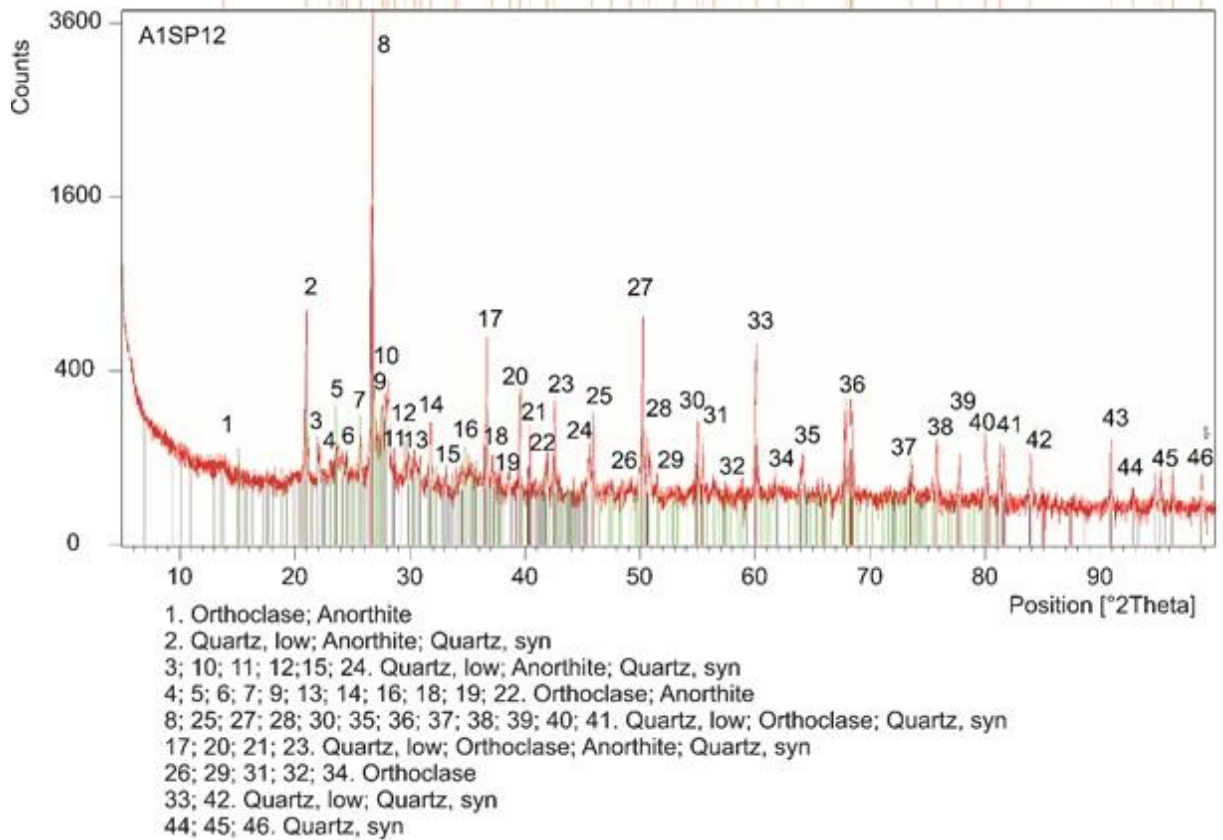


Fonte: autor

A1SP12

Figura 39 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente quartzo e ortoclásio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1628	47	Quartz low	0,000	0,389	SiO ₂
*	03-065-7643	15	Iron Sulfide	0,000	0,009	Fe S ₂
*	01-075-1190	18	Orthoclase	0,000	0,073	K (Al Si ₃) O ₈
*	01-076-0948	15	Anorthite	0,000	0,052	Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈)
*	00-033-1161	41	Sílica	0,000	0,304	SiO ₂



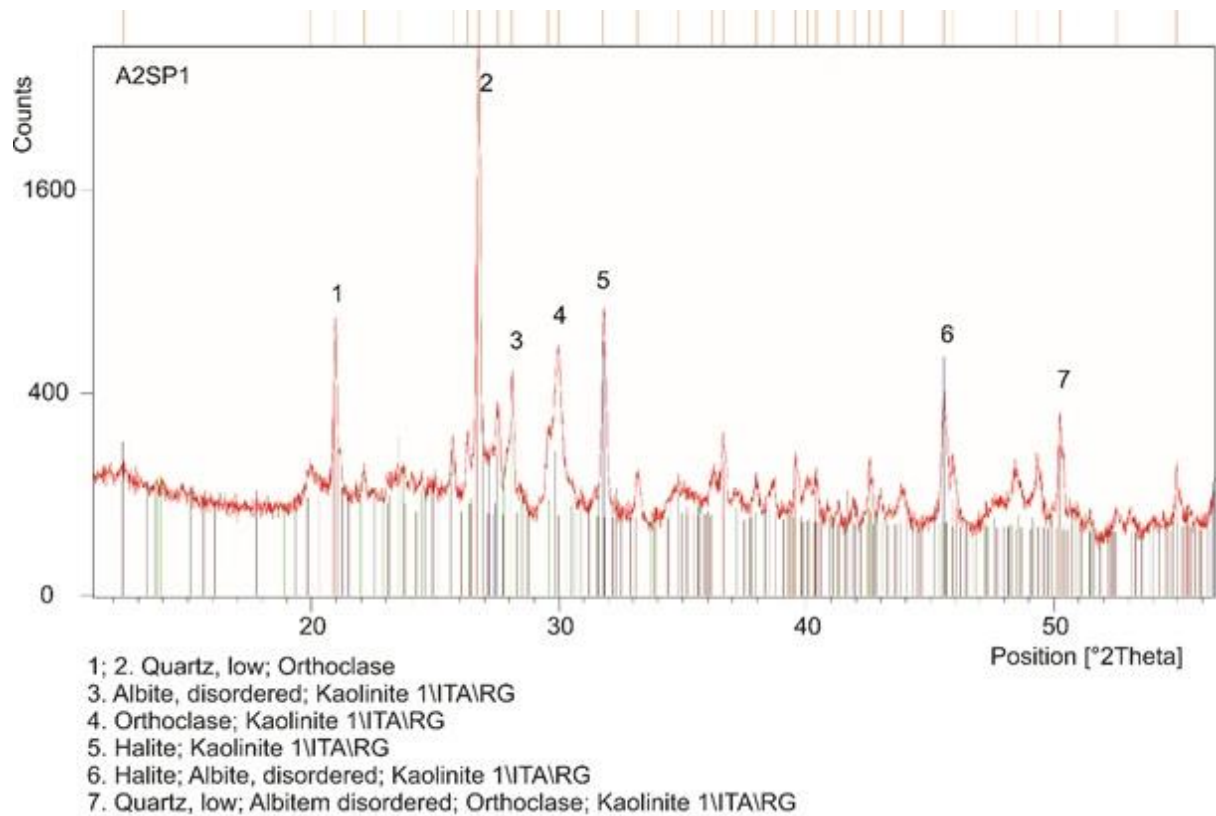
Fonte: autor

Análises de difração de raios-X nos 12 pontos (A2SP1 a A2SP12) do rio Coreaú

A2SP1

Figura 40 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente quartzo e ortoclasio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	60	Quartz low	0,000	0,552	SiO ₂
*	00-001-0994	43	Halite	0,000	0,192	NaCl
*	00-010-0393	33	Albite, disordered	0,000	0,111	Na (Si ₃ Al) O ₈
*	00-022-1212	39	Orthoclase	0,000	0,081	K Al Si ₃ O ₈
*	01-080-0886	18	Kaolinite 1\ITA\RG	0,000	0,036	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄

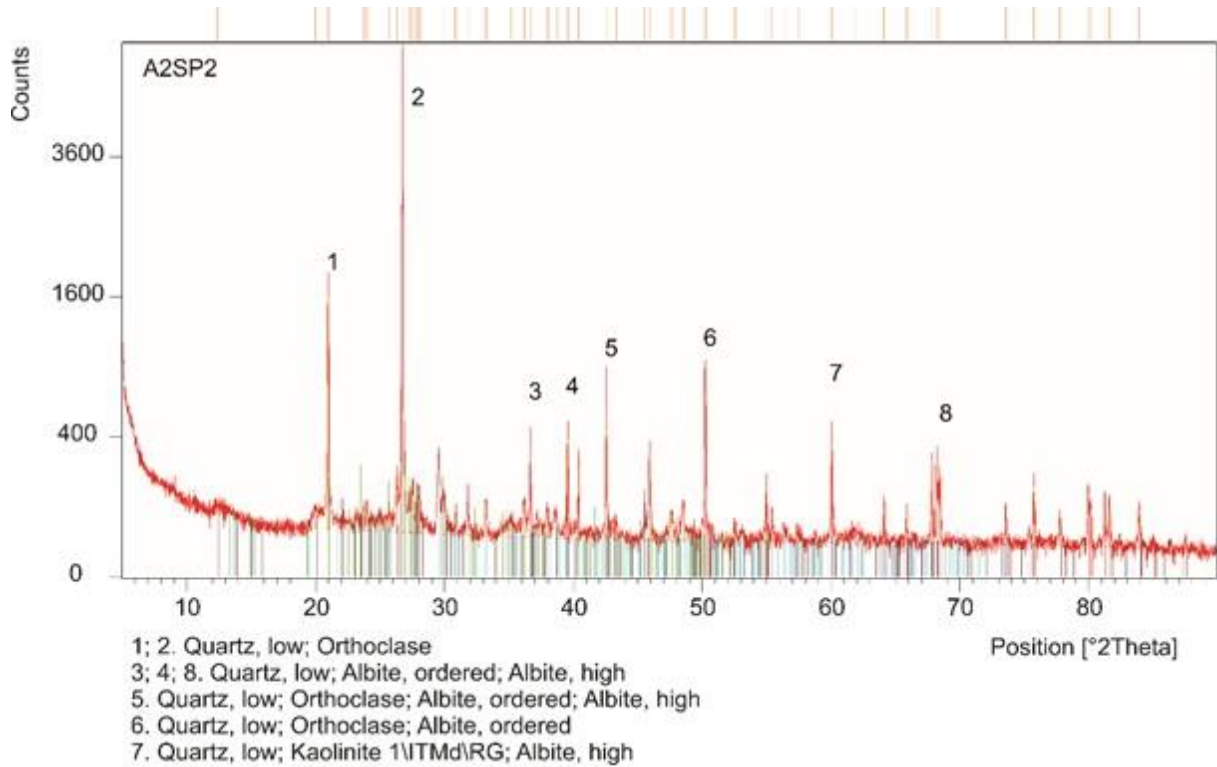


Fonte: autor

A2SP2

Figura 41 - Difratoograma de raio X do ponto 2 contendo essencialmente quartzo e ortoclasio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1628	51	Quartz low	0,000	0,401	SiO ₂
*	00-001-0994	38	Halite	0,000	0,021	NaCl
*	00-022-1212	13	Orthoclase	0,000	0,041	K Al Si ₃ O ₈
*	00-029-1488	5	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,007	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-020-0554	5	Albite, ordered	0,000	0,019	Na Al Si ₃ O ₈
*	01-071-1156	8	Albite high	0,000	0,013	Na (Al Si ₃ O ₈)

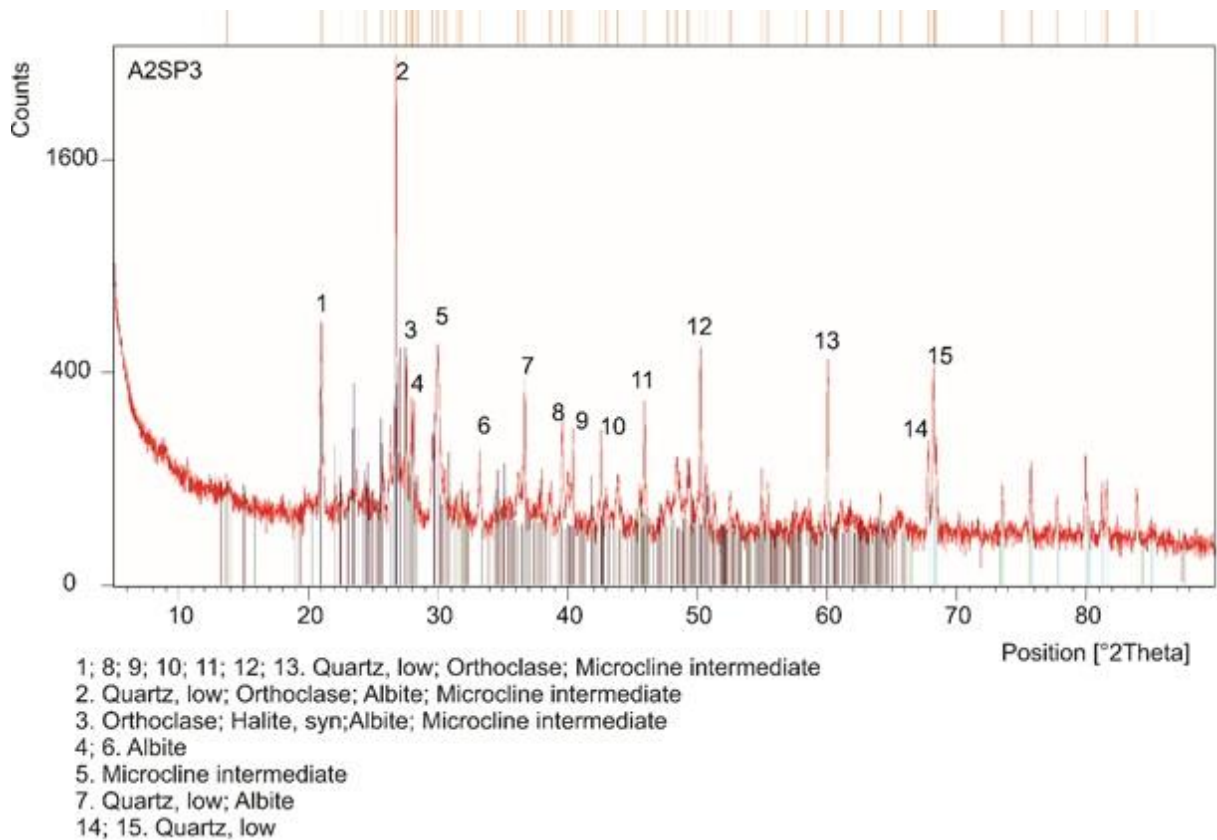


Fonte: autor

A2SP3

Figura 42 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo, ortoclasio, albite e microclina

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	46	Quartz low	0,000	0,367	Si O ₂
*	00-008-0048	17	Orthoclase	0,000	0,175	K (Al , Fe) Si ₂ O ₈
*	01-072-1668	20	Halite, syn	0,000	0,021	Na Cl
*	01-089-6423	12	Albite	0,000	0,061	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	01-077-0135	15	Microcline intermediate	0,000	0,179	K (Si0.75 Al0.25) ₄ O ₈

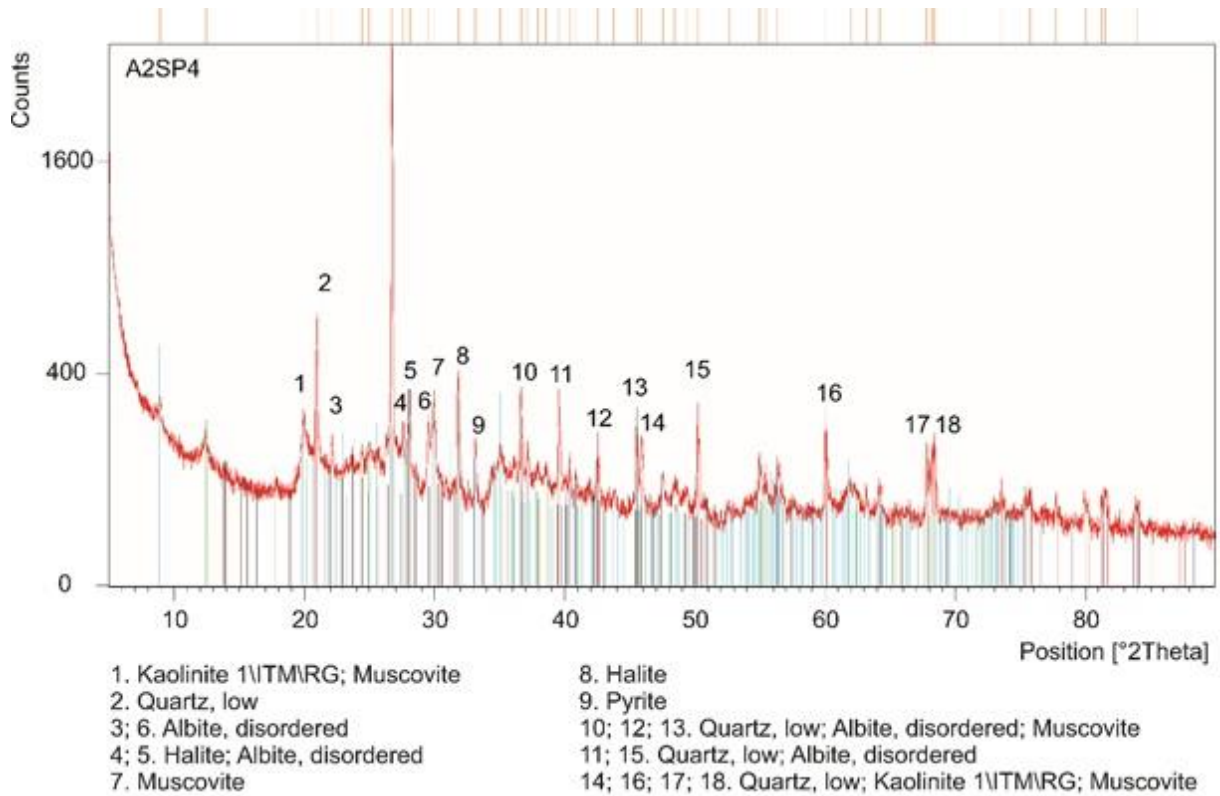


Fonte: autor

A2SP4

Figura 43 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente alita e albita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	57	Quartz low	0,000	0,762	SiO ₂
*	03-065-1211	42	Pyrite	0,000	0,032	FeS ₂
*	00-029-1488	39	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,043	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-001-0994	41	Halite	0,000	0,101	NaCl
*	00-010-0393	33	Albite, disordered	0,000	0,105	Na (Si ₃ Al) O ₈
*	01-089-5401	33	Muscovite	0,000	0,107	K Al _{2.20} (Si ₃ Al) (OH)1.72 O0.28)

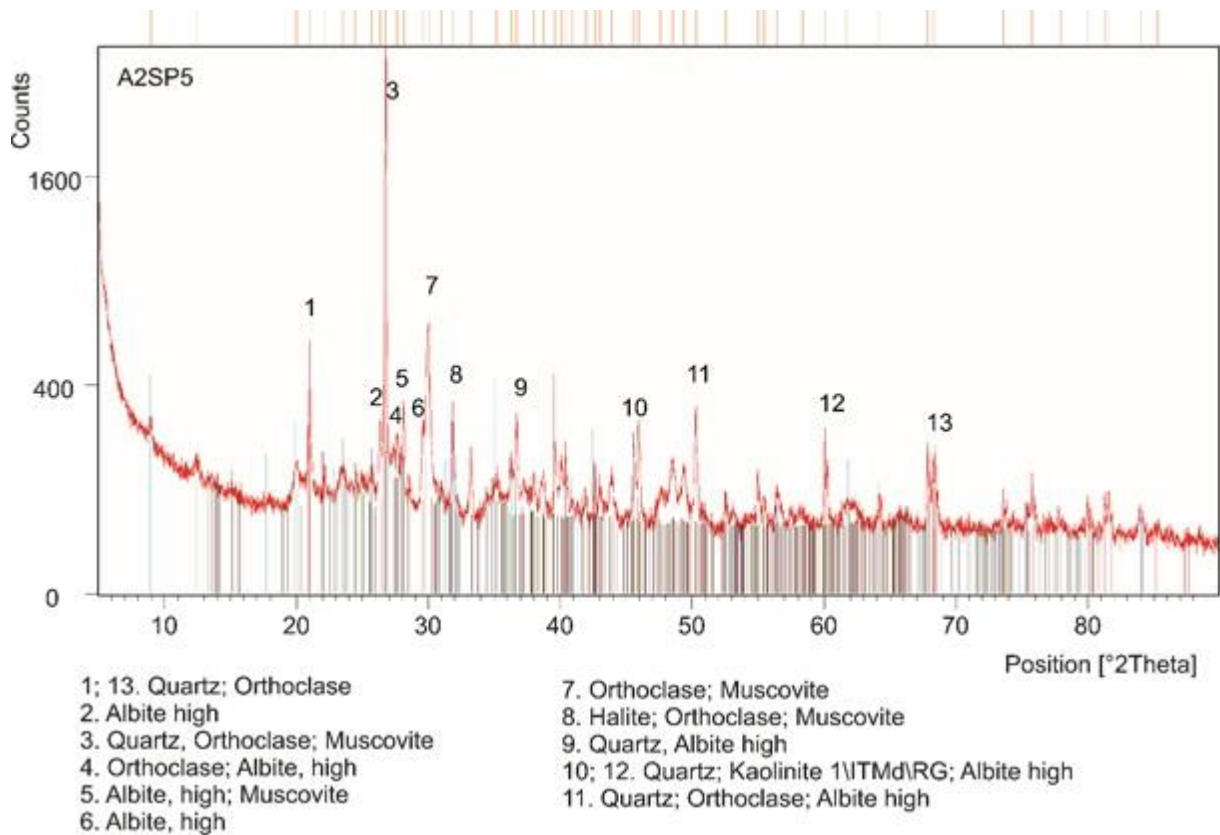


Fonte: autor

A2SP5

Figura 44 - Difratograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo, ortoclásio e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-085-0865	48	Quartz	0,000	0,239	SiO ₂
*	00-001-0994	42	Halite	0,000	0,077	NaCl
*	00-029-1488	29	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,019	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	01-075-1190	29	Orthoclase	0,000	0,074	K (Al Si ₃) O ₈
*	01-083-1606	19	Albite high	0,000	0,058	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	00-001-1098	24	Muscovite	0,000	0,137	H ₂ K Al ₃ (Si O ₄) ₃

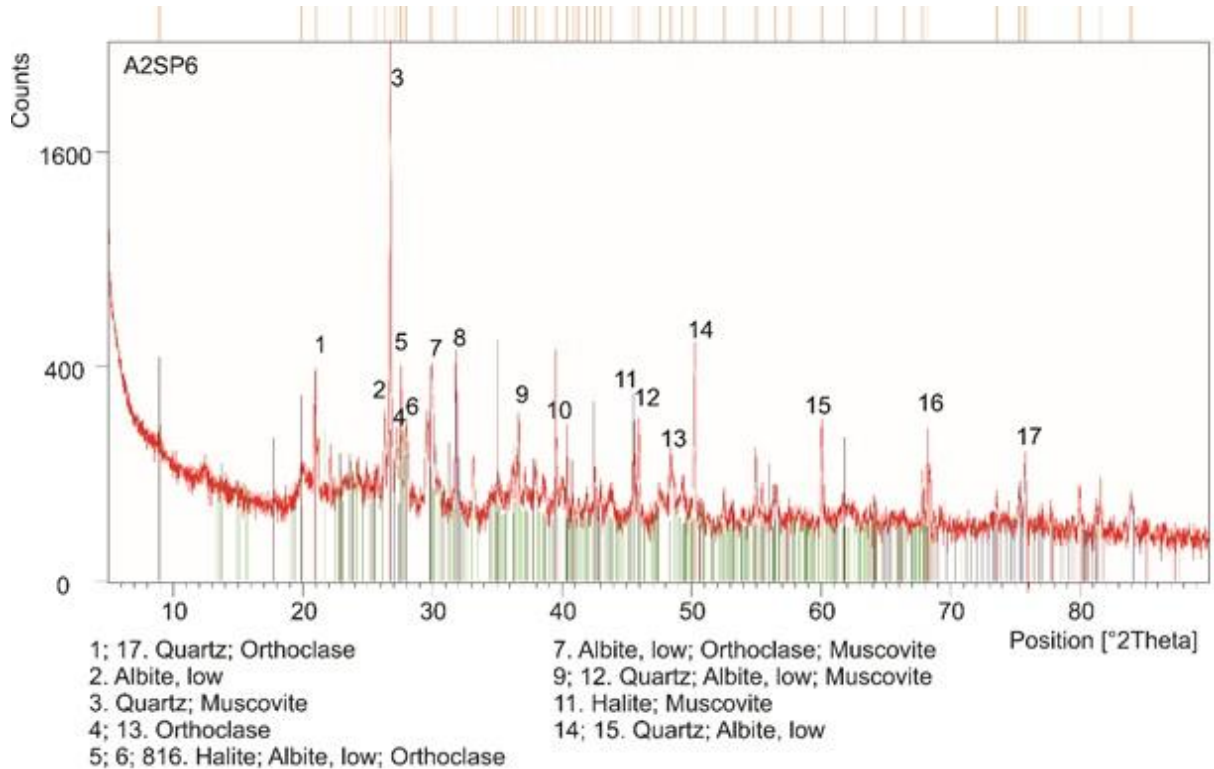


Fonte: autor

A2SP6

Figura 45 - Difratoograma de raio X do ponto 6 contendo essencialmente quartzo e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-085-0865	42	Quartz	0,000	0,288	Si O ₂
*	00-001-0994	35	Halite	0,000	0,122	Na Cl
*	01-076-0899	7	Albite low	0,000	0,063	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	01-071-1540	12	Orthoclase	0,000	0,052	K Si ₃ Al O ₈
*	00-001-1098	18	Muscovite	0,000	0,187	H ₂ K Al ₃ (Si O ₄) ₃

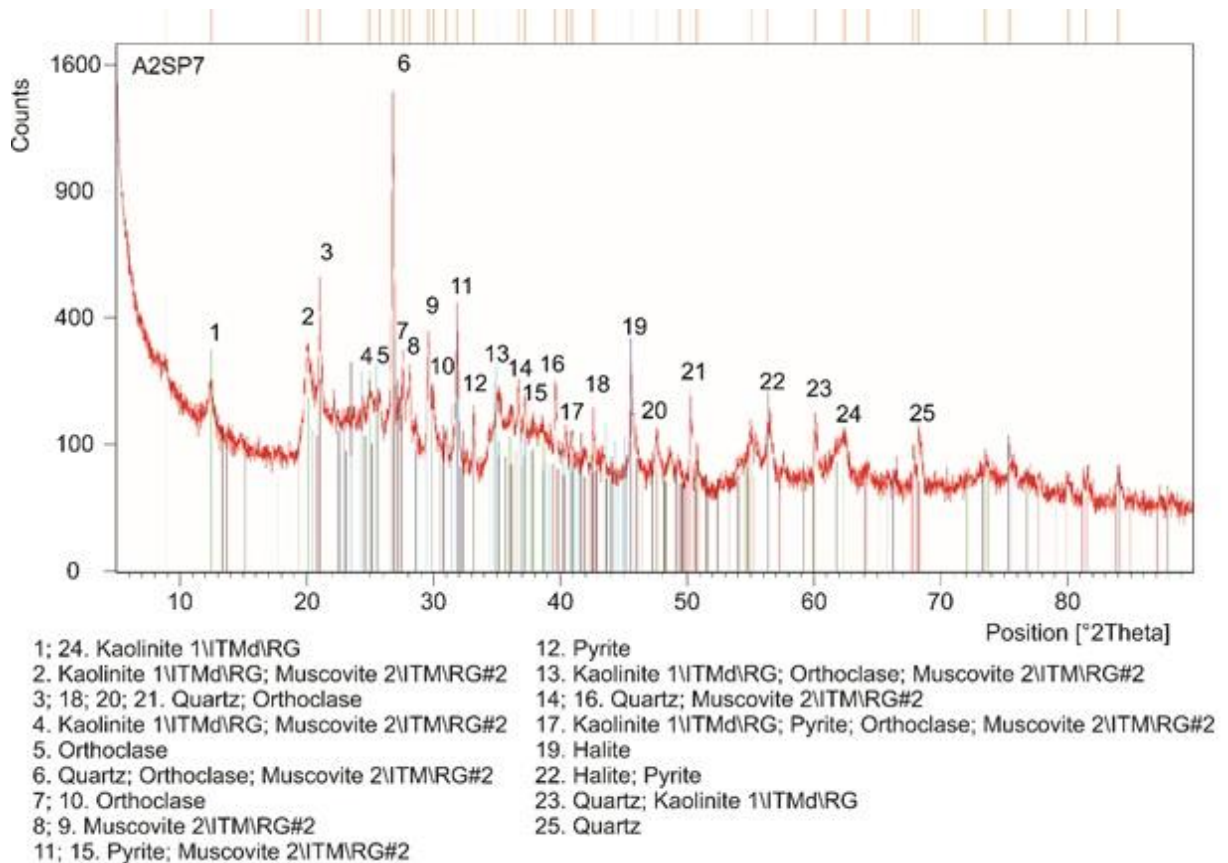


Fonte: autor

A2SP7

Figura 46 - Difratograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente quartzo, ortoclásio e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-079-1906	26	Quartz	0,000	0,134	SiO ₂
*	00-001-0994	50	Halite	0,000	0,186	NaCl
*	00-029-1488	43	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,101	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-001-1295	39	Pyrite	0,000	0,084	FeS ₂
*	00-022-1212	34	Orthoclase	0,000	0,152	K Al Si ₃ O ₈
*	00-034-0175	37	Muscovite-2\ITM\RG#2	0,000	0,133	(K , Na) Al ₂ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂

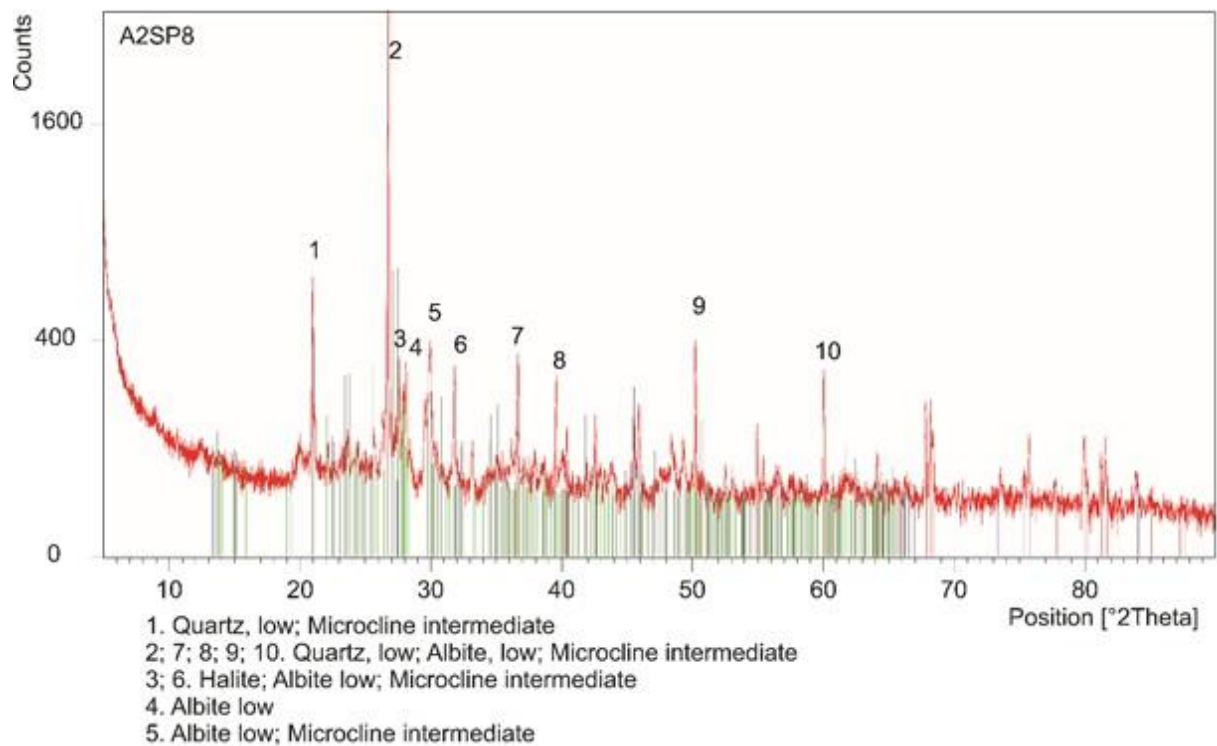


Fonte: autor

A2SP8

Figura 47 - Difratoograma de raio X do ponto 8 contendo essencialmente quartzo, albite e microclima

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	56	Quartz low	0,000	0,514	SiO ₂
*	00-001-0994	31	Halite	0,000	0,094	NaCl
*	01-076-1819	14	Albite low	0,000	0,064	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	01-071-0955	13	Microcline intermediate	0,000	0,263	K (Al Si ₃ O ₈)

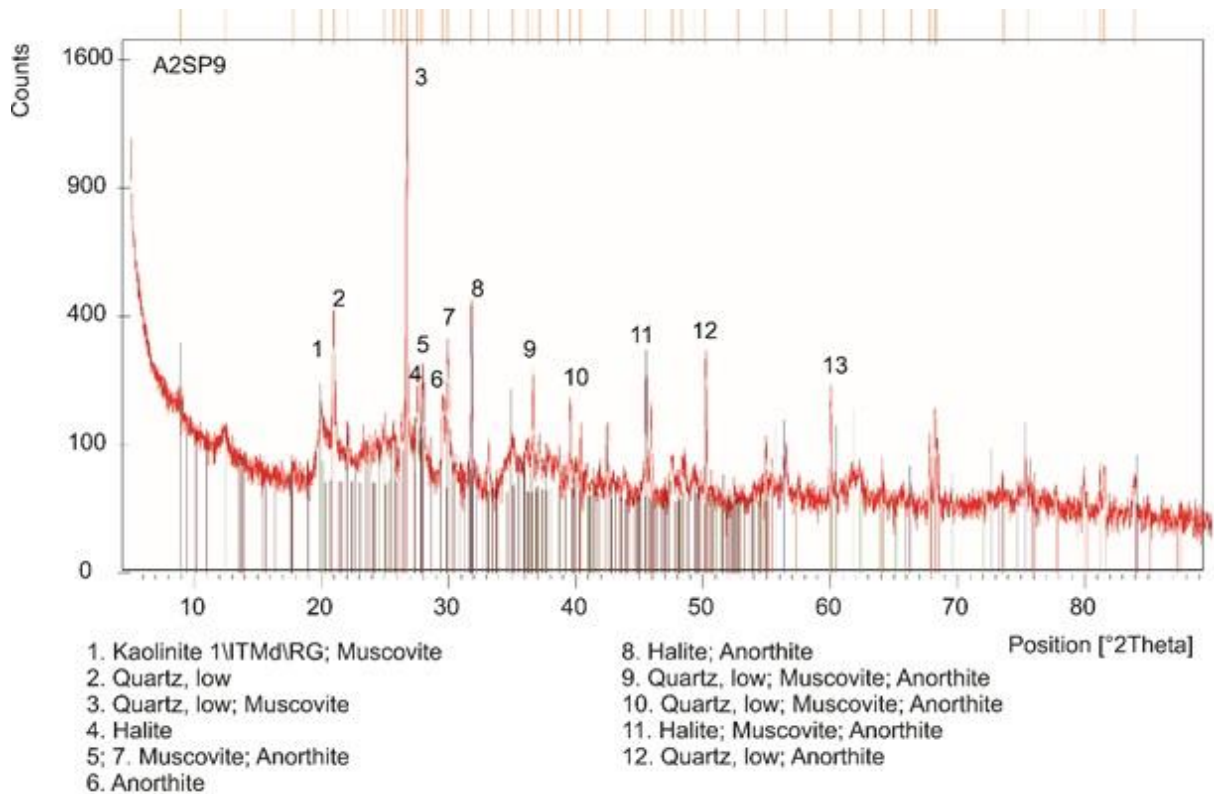


Fonte: autor

A2SP9

Figura 48 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo e muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1628	50	Quartz low	0,000	0,523	SiO ₂
*	00-001-0993	30	Halite	0,000	0,192	NaCl
*	00-029-1488	11	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,026	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-002-0058	Unmatched Strong	Muscovite	0,000	0,097	H ₂ K Al ₃ Si ₃ O ₁₂
*	01-086-1705	8	Anorthite	0,000	0,095	Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈)

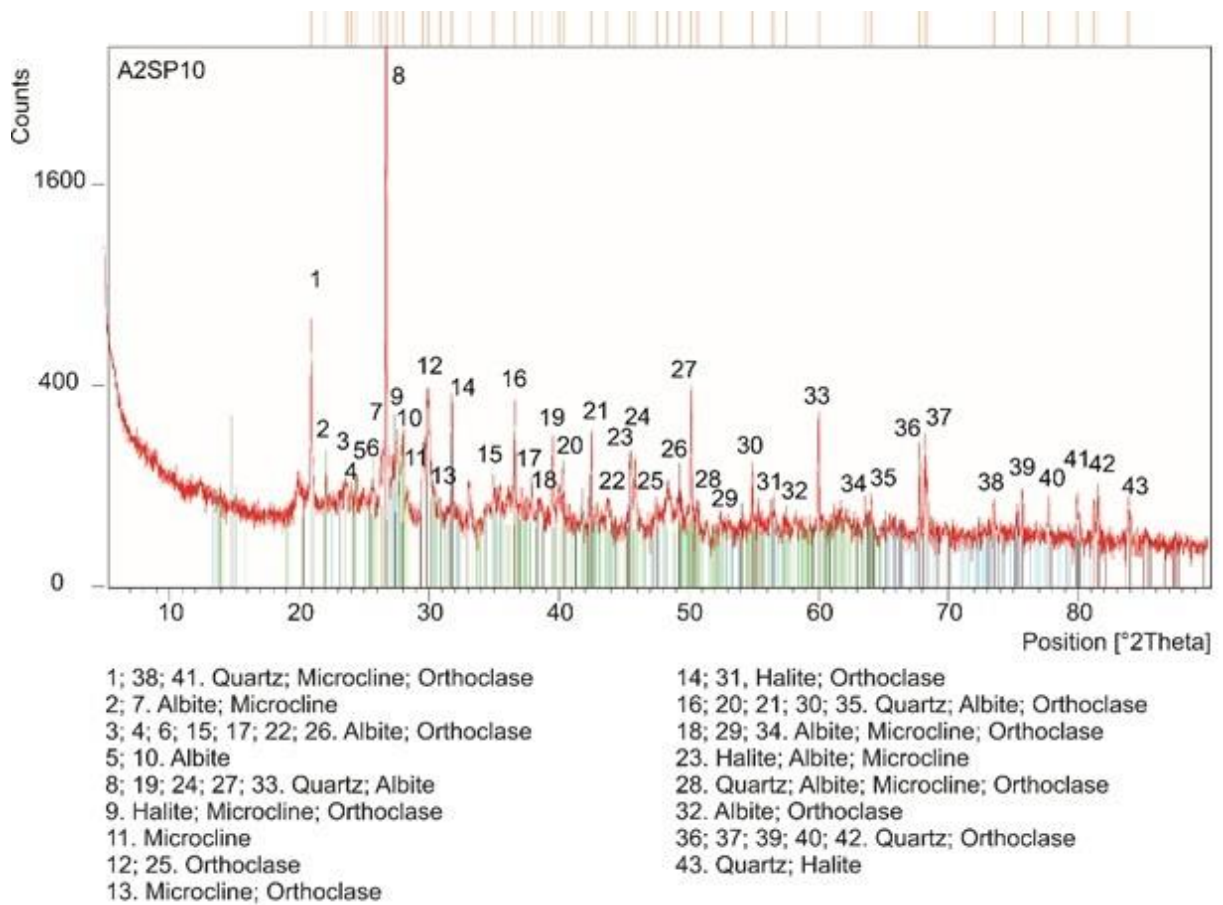


Fonte: autor

A2SP10

Figura 49 - Difratoograma de raio X do ponto 10 contendo essencialmente quartzo e albita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-085-0794	68	Quartz	0,000	0,914	SiO ₂
*	01-075-0306	38	Halite	0,000	0,049	NaCl
*	01-089-6423	16	Albite	0,000	0,059	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	00-003-0471	9	Microcline	0,000	0,088	K ₂ O (Al ₂ O ₃) 6 SiO ₂
*	01-080-1236	13	Calcium Sulfate Hydrate	0,000	0,078	Ca (SO ₄) (H ₂ O)0.6
*	01-075-1190	15	Orthoclase	0,000	0,055	K (AlSi ₃) O ₈

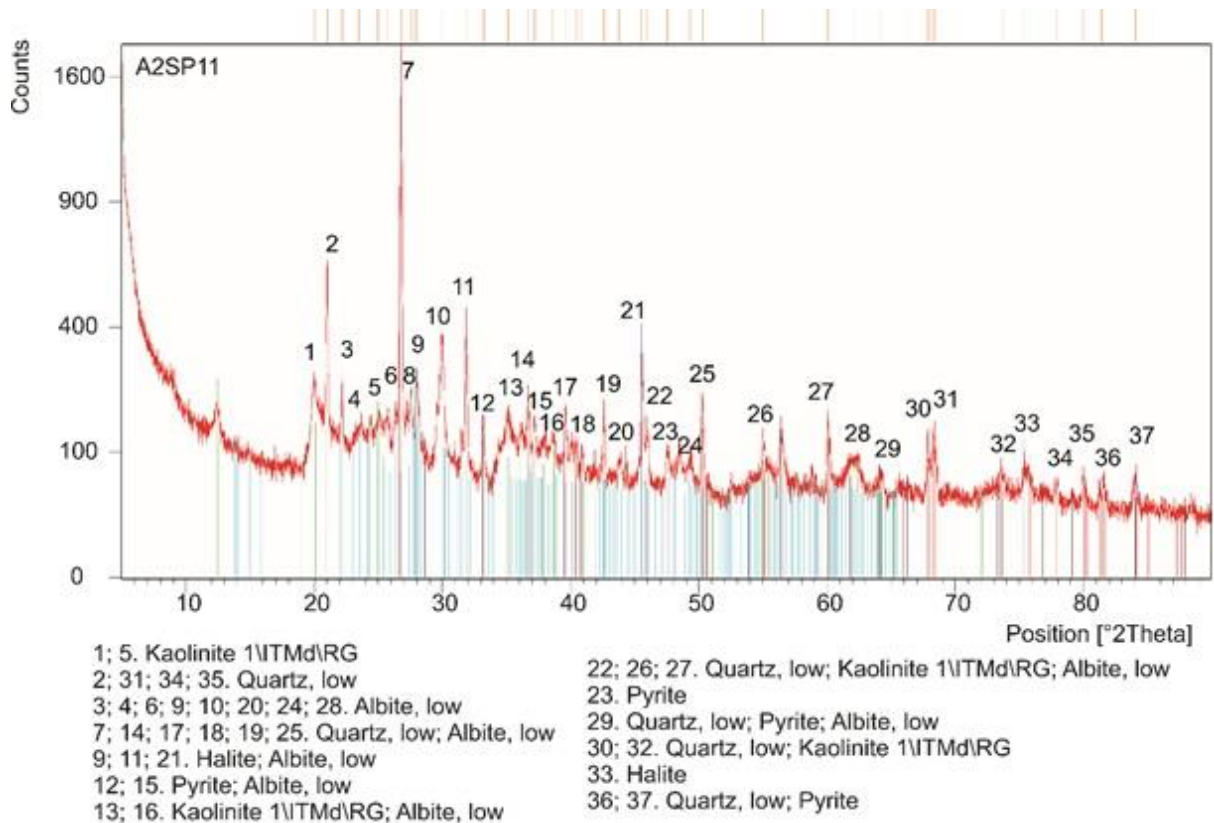


Fonte: autor

A2SP11

Figura 50 - Difratoograma de raio X do ponto 11 contendo essencialmente quartzo e albite

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	52	Quartz low	0,000	0,499	SiO ₂
*	00-001-0994	50	Halite	0,000	0,223	NaCl
*	00-029-1488	32	Kaolinite-1\ITMd\RG	0,000	0,071	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-001-1295	35	Pyrite	0,000	0,061	FeS ₂
*	01-076-0758	27	Albite low	0,000	0,120	NaAl1.09Si2.91O ₈

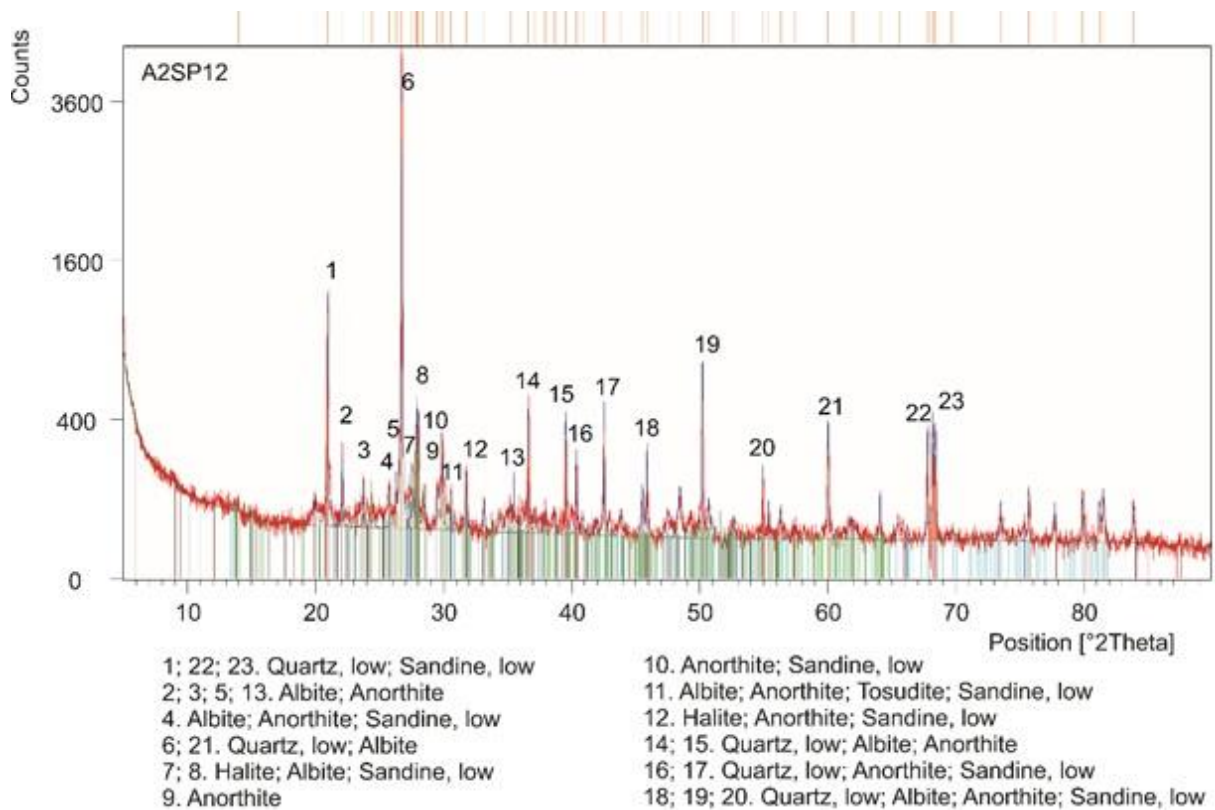


Fonte: autor

A2SP12

Figura 51 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente quartzo e albite

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-086-1629	56	Quartz low	0,000	0,570	SiO ₂
*	00-001-0994	31	Halite	0,000	0,025	NaCl
*	01-089-6423	18	Albite	0,000	0,053	Na(Al Si ₃ O ₈)
*	01-086-1705	15	Anorthite	0,000	0,054	Ca (Al ₂ Si ₂ O ₈) (K , Ca)0.8 Al ₆
*	00-046-1463	8	Tosudite	0,000	0,015	(Si , Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₀ 4 H ₂ O
*	01-087-0682	13	Sandine low	0,000	0,037	(K.86 Na.14) (Al Si ₃ O ₈)



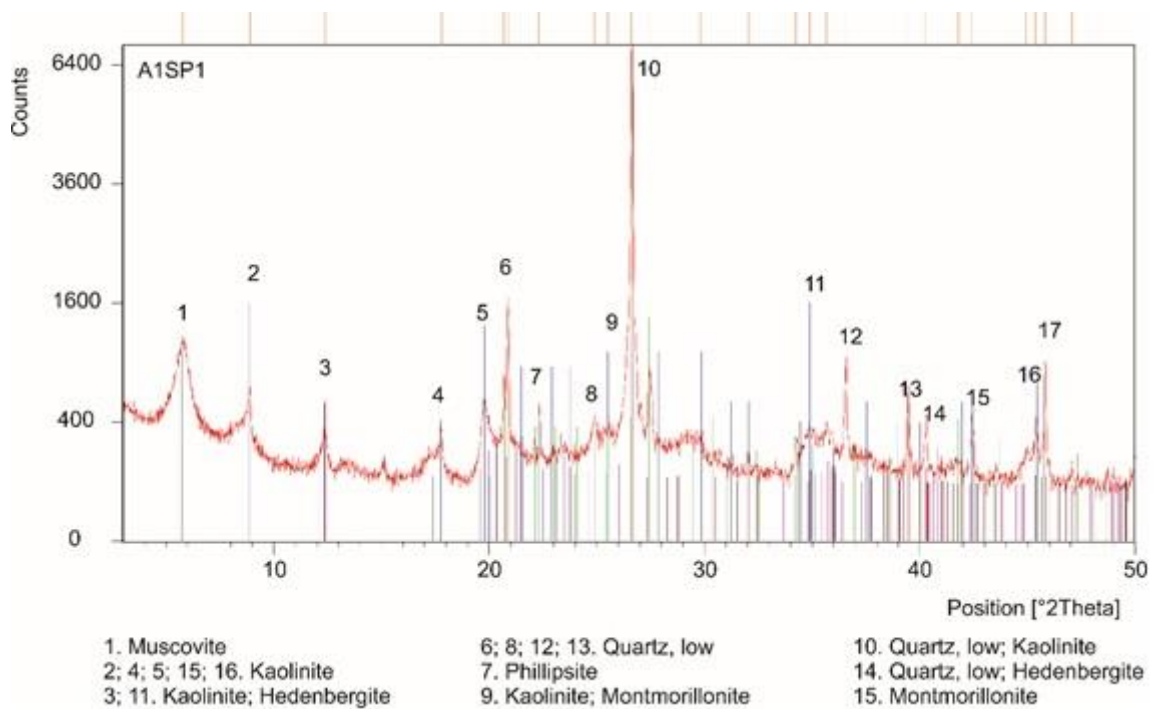
Fonte: autor

Resultados dos argilominerais identificados em 6 pontos (A1SP1, A1SP3, A1SP5, A1SP7, A1SP9, A1SP12) no estuário do rio Ceará

A1SP1

Figura 52 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente quartzo e caulinita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-079-1906	63	Quartz	0,000	0,960	SiO ₂
*	00-019-0814	25	Muscovite- 2\ITM\RG#1, vanadian	0,000	0,217	K (Al, V) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
*	00-001-0705	25	Microcline	0,000	0,189	K Al Si ₃ O ₈
*	00-005-0068	37	Saponite	0,000	0,111	Ca _{0.5} (Mg, Fe) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (O, H) ₂ 4 H ₂ O
*	01-080-0885	22	Kaolinite 1\ITA\RG	0,000	0,057	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄
*	00-001-0454	21	Diaspore	0,000	0,058	Al ₂ O ₃ H ₂ O
*	01-083-0970	18	Dickite 2\ITM\RG#1	0,000	0,062	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄

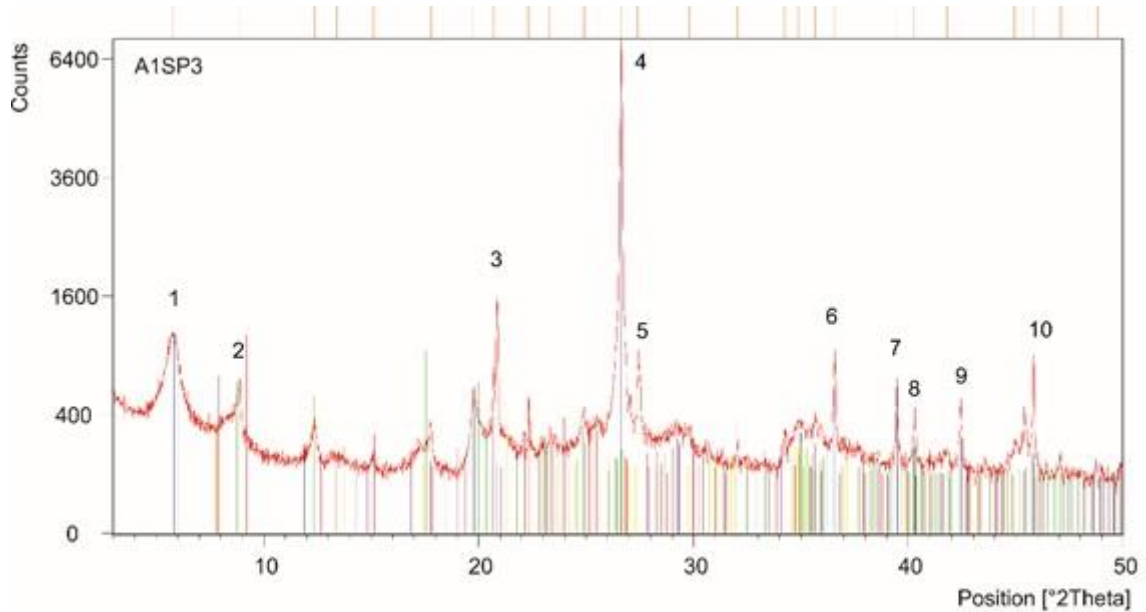


Fonte: autor

A1SP3

Figura 53 - Difratoograma de raio X do ponto 3 contendo essencialmente quartzo e nontronita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-029-1497	47	Nontronite-15A	0,000	0,108	$\text{Na}_{0.3} \text{Fe}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$
*	01-080-0885	22	Kaolinite 1\ITA\RG	0,000	0,057	$\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$
*	01-071-0657	10	Sodium Silicate Hydrate	0,000	0,059	$\text{Na}_2 \text{SiO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$
*	00-033-1204	12	Sodium Aluminum Silicate	0,000	0,041	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
*	00-039-1382	6	Ferrierite-Na	0,000	0,128	$\text{NaMg} (\text{Si}_{15} \text{Al}_3) \text{O}_{36} \cdot 9 \text{H}_2 \text{O}$
*	01-085-0798	57	Quartz	0,000	0,965	SiO_2
*	01-074-1022	19	Halloysite	0,000	0,120	$(\text{OH})_8 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5$



1; 9. Quartz; Nontronite; Kaolinite; Halloysite
 2. Kaolinite; Halloysite
 3; 4. Quartz; Nontronite
 5. Sodium Aluminium

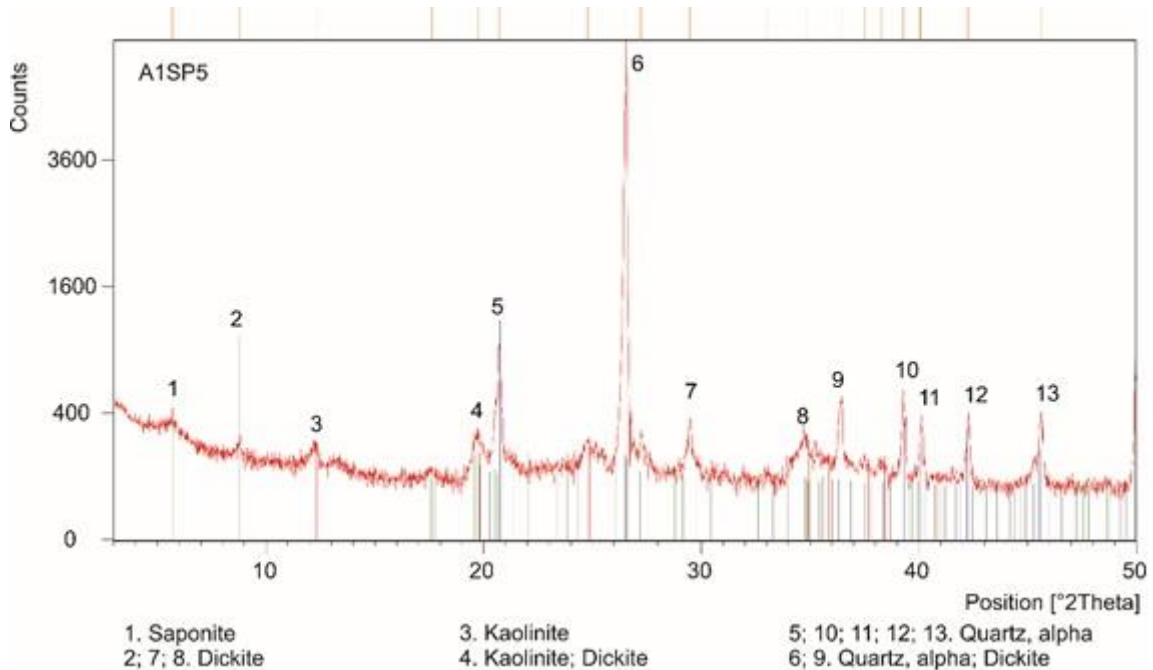
6. Quartz; Nontronite
 7. Quartz; Nontronite; Sodium Silicate
 8; 10. Quartz; Nontronite; Sodium Silicate; Kaolinite; Halloysite

Fonte: autor

A1SP5

Figura 54 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente quartzo e dickita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-006-0221	36	Kaolinite 1Md	0,000	0,017	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$
*	01-089-8937	73	Quartz α -alpha	0,000	0,801	SiO_2
*	00-025-1498	32	saponite	0,000	0,036	$\text{Ca}_{0.2} \text{Mg}_{2.9} \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$
*	01-074-1758	12	Dickite	0,000	0,133	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4 (\text{H C O N H}_2)$

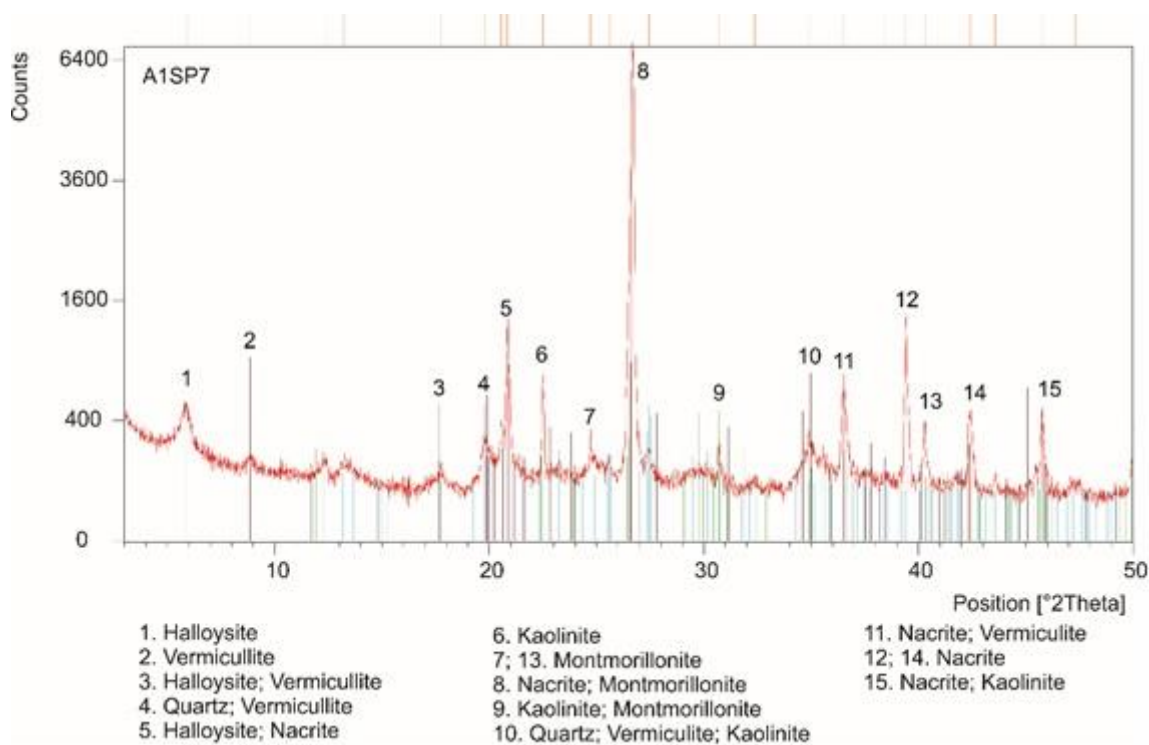


Fonte: autor

A1SP7

Figura 55 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente nacrita e montmorillonita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-079-1906	49	Quartz	0,000	0,798	SiO ₂
*	00-001-0527	31	Kaolinite	0,000	0,022	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	01-081-1866	23	Potassium Sodium Aluminum Arsenide	0,000	0,056	K ₂ Na (Al As ₂)
*	00-022-0956	28	Tosudite	0,000	0,055	Na _{0.3} Al ₆ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₀ 4 H ₂ O
*	00-007-0032	18	Muscovite 2M1, syn	0,000	0,116	K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
*	01-076-0831	22	Microline maximum	0,000	0,060	K _{0.94} Na _{0.06} Al _{1.01} Si _{2.99} O ₈

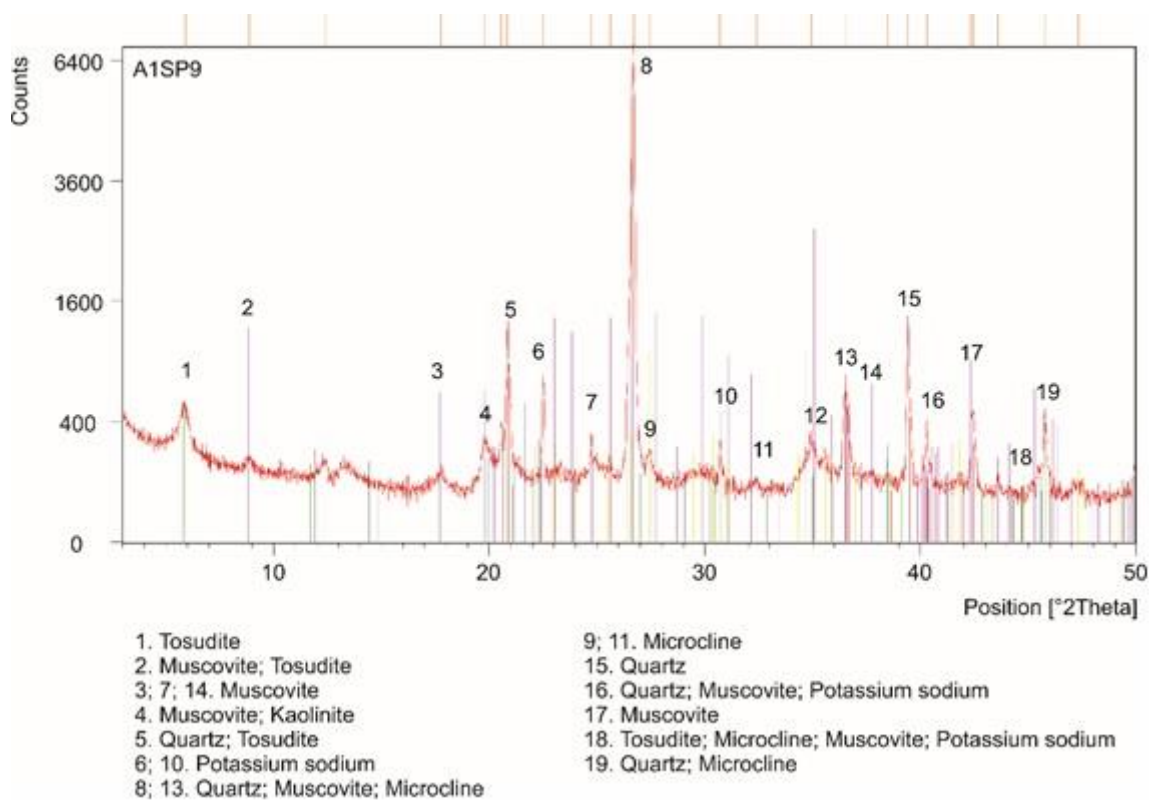


Fonte: autor

A1SP9

Figura 56 - Difratograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente quartzo, muscovita e microclina

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-079-1906	49	Quartz	0,000	0,798	SiO ₂
*	00-022-0956	28	Tosudite	0,000	0,055	Na _{0.3} Al ₆ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (O H) ₁₀ 4 H ₂ O
*	01-081-1866	23	Potassium Sodium Aluminum Arsenide	0,000	0,056	K ₂ Na (Al As ₂)
*	00-001-0527	31	Kaolinite	0,000	0,022	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	01-074-0345	18	Muscovite	0,000	0,388	K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂
*	00-001-0705	18	Microcline	0,000	0,133	K Al Si ₃ O ₈

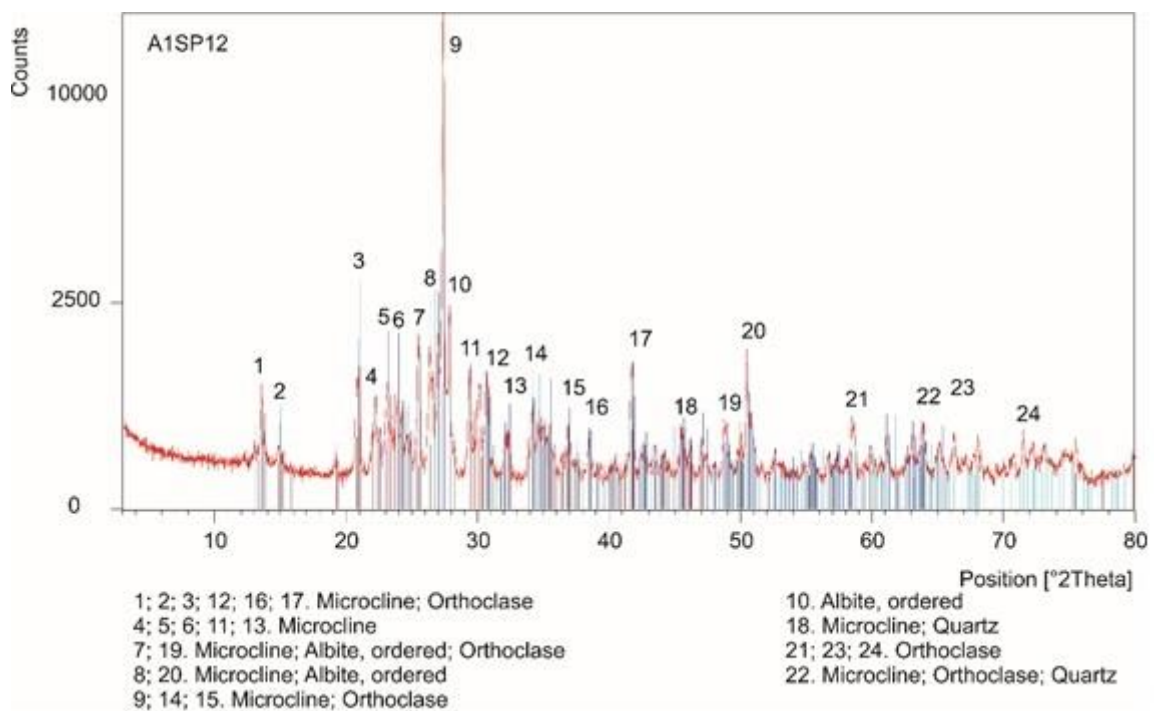


Fonte: autor

A1SP12

Figura 57 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente microclina e ortoclásio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-022-0675	47	Microcline, intermediate	0,000	0,134	K Al Si ₃ O ₈
*	01-084-0708	50	Microcline maximum	0,000	0,370	K Al Si ₃ O ₈
*	00-009-0466	42	Albite, ordered	0,000	0,152	Na Al Si ₃ O ₈
*	01-083-0539	40	Quartz	0,000	0,076	SiO ₂
*	01-075-1592	44	Orthoclase	0,000	0,192	K Al Si ₃ O ₈



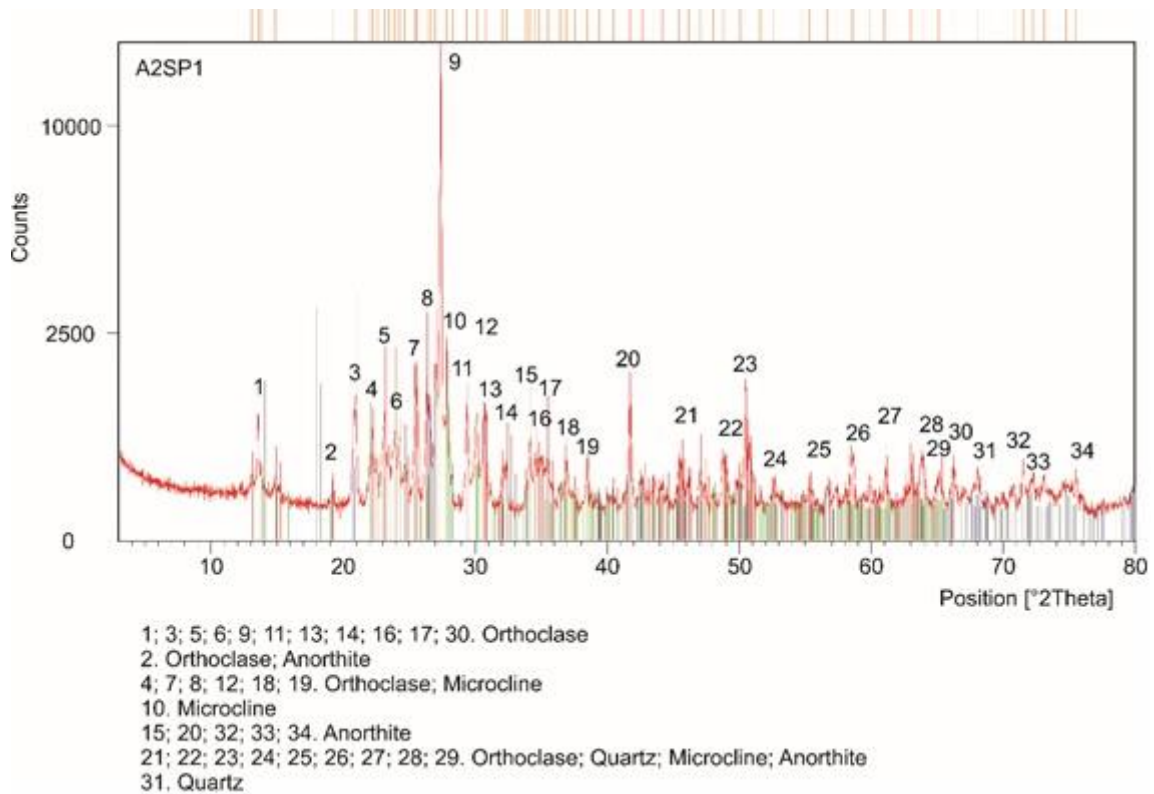
Fonte: autor

Resultados dos argilominerais identificados em 6 pontos (A2SP1, A2SP4, A2SP5, A2SP7, A2SP9, A2SP12) de coletas no estuário do rio Coreáú.

A2SP1

Figura 58 - Difratoograma de raio X do ponto 1 contendo essencialmente microclina e ortoclásio

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-076-1239	54	Microcline maximum	0,000	0,449	K (Si ₃ Al) O ₈
*	01-083-0539	40	Quartz	0,000	0,076	SiO ₂
*	01-074-0603	34	Albite low	0,000	0,094	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	01-082-1576	16	Silicon Oxide	0,000	0,213	SiO ₂

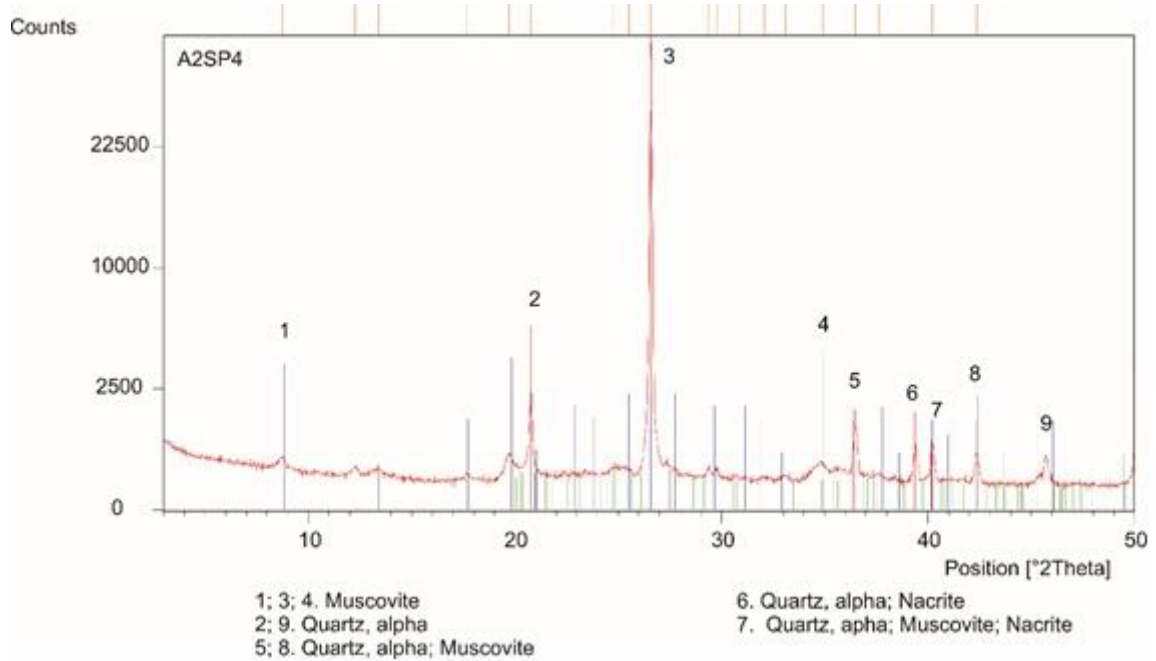


Fonte: autor

A2SP4

Figura 59 - Difratoograma de raio X do ponto 4 contendo essencialmente muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-089-8936	58	Quartz \$-alpha	0,000	0,699	SiO ₂
*	00-003-0849	15	Muscovite	0,000	0,109	H ₄ K ₂ (Al, Fe) ₆ Si ₆ O ₂₄
*	01-083-0972	32	Nacrite 2\ITM\RG#2 Manganese Vanadium	0,000	0,005	Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄
*	00-053-0738	33	Uranium Oxide Hydrate	0,000	0,005	Mn V ₂ U ₂ O ₁₂ H ₂ O

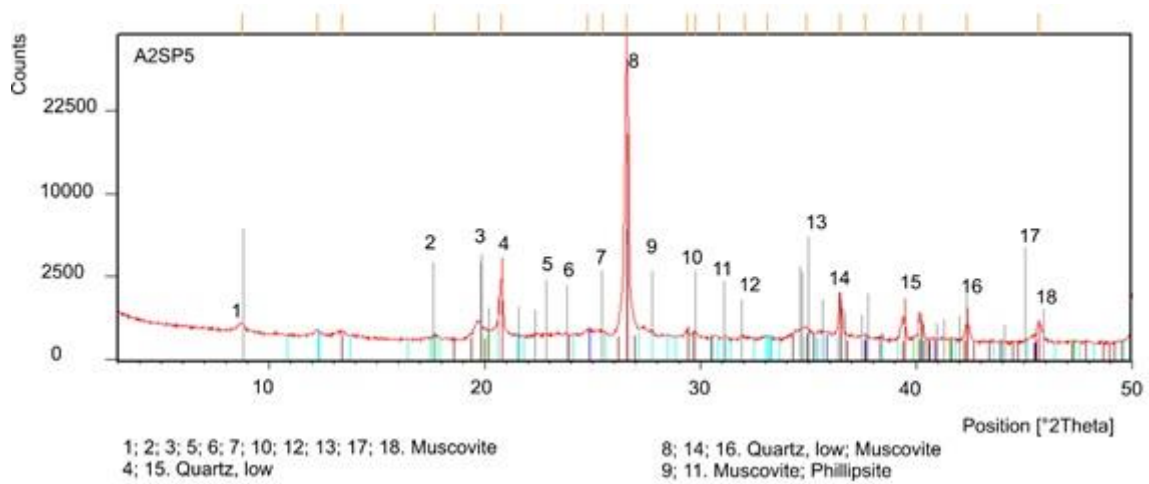


Fonte: autor

A2SP5

Figura 60 - Difratoograma de raio X do ponto 5 contendo essencialmente muscovita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-088-2487	56	Silicon Oxide	0,000	0,475	SiO ₂
*	00-003-0184	0	Halloysite-7A	0,000	0,154	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-026-0911	27	Illite- 2\ITM\RG#1 [NR]	0,000	0,072	(K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
*	01-071-1501	34	Hedenbergite, syn	0,000	0,006	CaFeSi ₂ O ₆

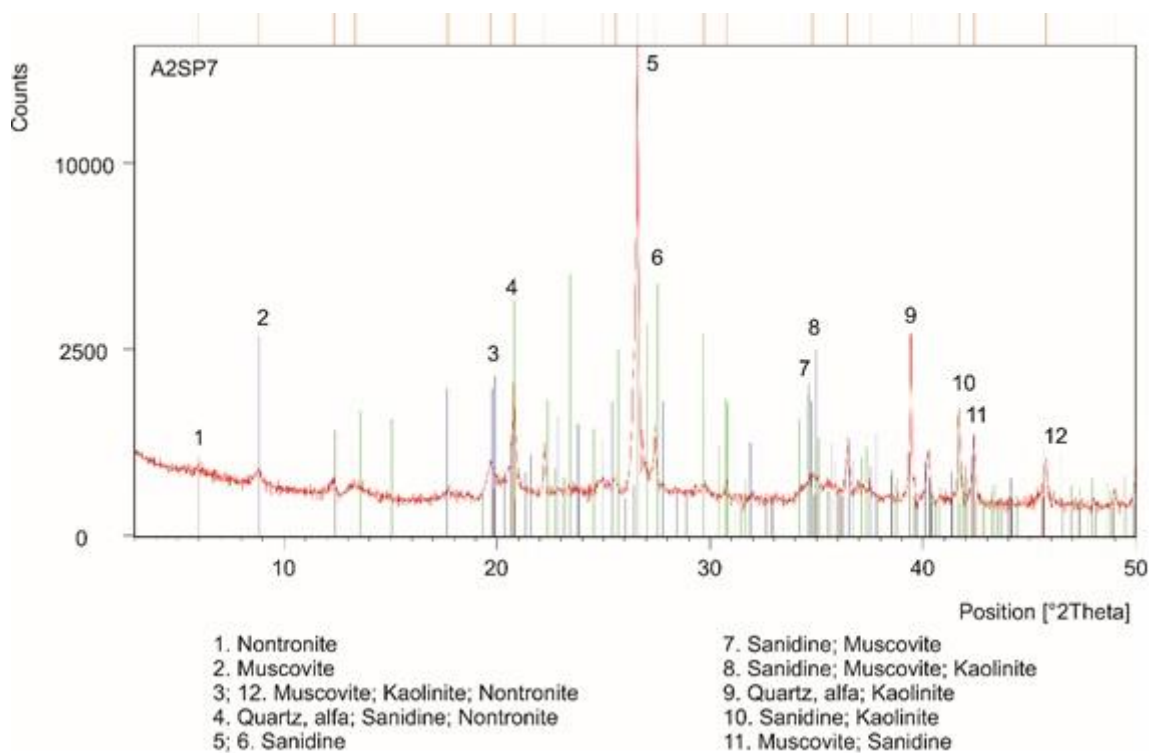


Fonte: autor

A2SP7

Figura 61 - Difratoograma de raio X do ponto 7 contendo essencialmente sanidina

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-089-8936	68	Quartz α -alpha	0,000	0,439	SiO ₂
*	00-007-0032	21	Muscovite 2M1, syn	0,000	0,154	KAl ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂
*	01-086-0683	16	Sanidine	0,000	0,307	(K0.831 Na0.169) (AlSi ₃ O ₈)
*	01-075-1593	17	Kaolinite #1\ITA\RG	0,000	0,039	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
*	00-002-0017	19	Nontronite	0,000	0,011	Na0.33 Fe ₂ ⁺³ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ x H ₂ O

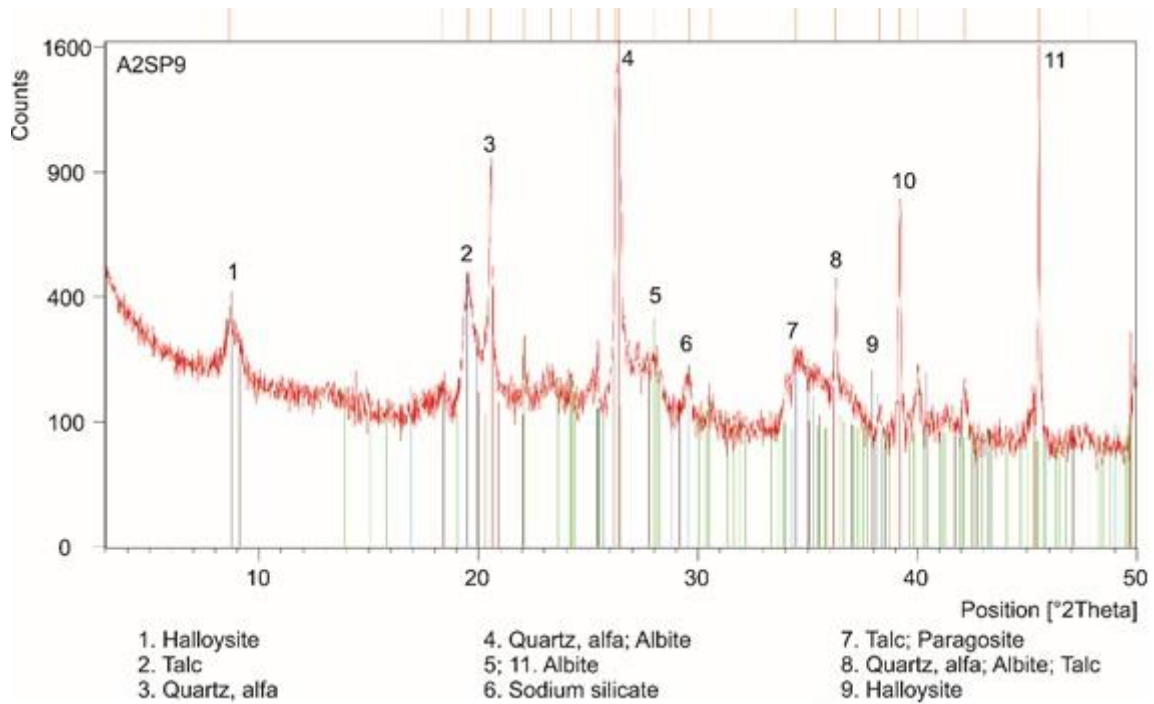


Fonte: autor

A2SP9

Figura 62 - Difratoograma de raio X do ponto 9 contendo essencialmente albita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-089-8939	54	Quartz α -alpha	0,000	0,940	SiO ₂
*	00-003-0174	50	Talc	0,000	0,209	3Mg O ₄ SiO ₂ 2 H ₂ O
*	01-089-6426	23	Albite (heat-treated)	0,000	0,143	Na (Al Si ₃ O ₈)
*	00-002-0043	24	Halloysite	0,000	0,138	Al ₂ O ₃ 2 SiO ₂ 4 H ₂ O
*	00-024-1047	13	Paragonite-1\ITM\RG, syn	0,000	0,071	NaAl ₂ (AlSi ₃) O ₁₀ (OH) ₂
*	01-082-0604	17	Sodium Silicate	0,000	0,071	Na ₂ (SiO ₃)

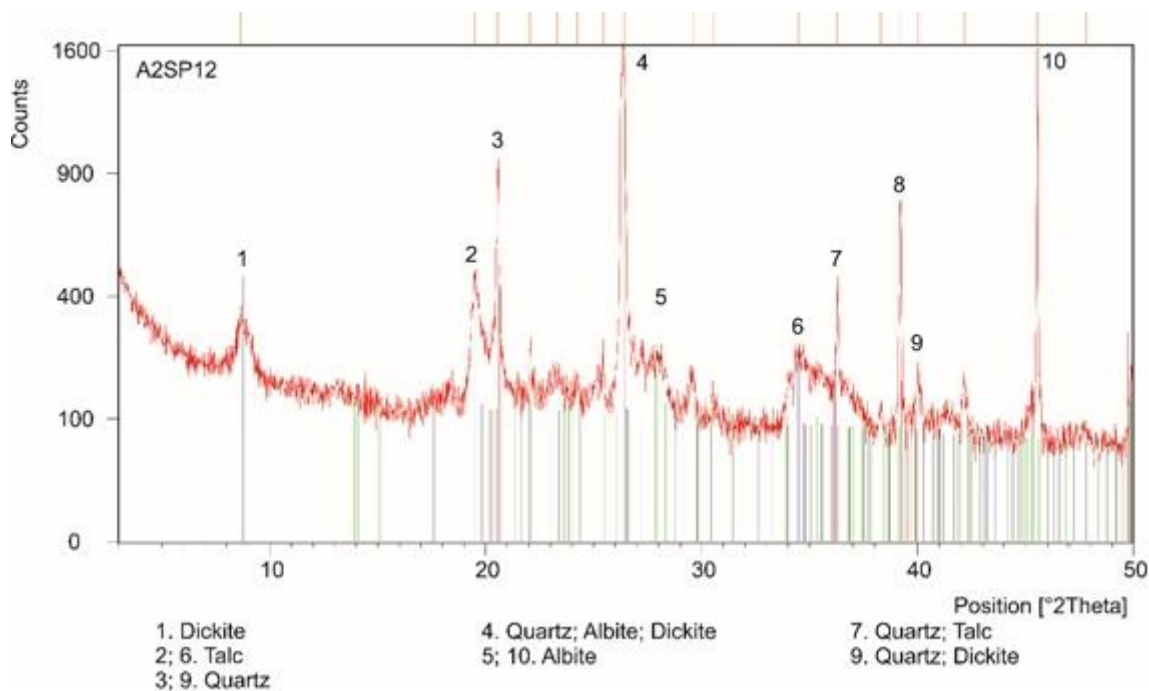


Fonte: autor

A2SP12

Figura 63 - Difratoograma de raio X do ponto 12 contendo essencialmente albita e dickita

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-074-1811	51	Quartz	0,000	0,943	SiO ₂
*	00-003-0174	50	Talc	0,000	0,209	3 Mg O ₄ Si O ₂ 2 H ₂ O
*	00-041-1480	21	Albite, calcian, ordered	0,000	0,143	(Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈
*	01-074-1758	12	Dickite	0,000	0,165	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (H C O N H ₂)



Fonte: autor

As análises de difratometria de raios-X do sedimento do rio Ceará (figuras 27 a 38) e do rio Coreaú (figuras 39 a 50) tiveram uma similaridade em seus minerais. As observações evidenciam o quartzo como um mineral predominante sendo os minerais ortoclásio, albita, muscovita, halita, microclina e pirita intermediários. A presença da caulinita foi evidenciada em apenas um ponto do rio Ceará.

A origem dos argilominerais em ambientes estuarinos pode ser de dois tipos: alóctone (caulinitas e micas) ou autóctone. Os argilominerais de origem autóctone podem ter duas explicações: a precipitação direta, a partir de íons presentes na solução (halmirólise), e a transformação, a partir de um mineral primário.

Com relação aos argilominerais analisados nas áreas; muscovita, ortoclásio estão presentes nas áreas, porém a caulinita, montronita, dickita foram evidenciados somente no rio Ceará (figuras 51 a 56), já a albita e sanidita no rio Coreaú (figuras 57 a 62).

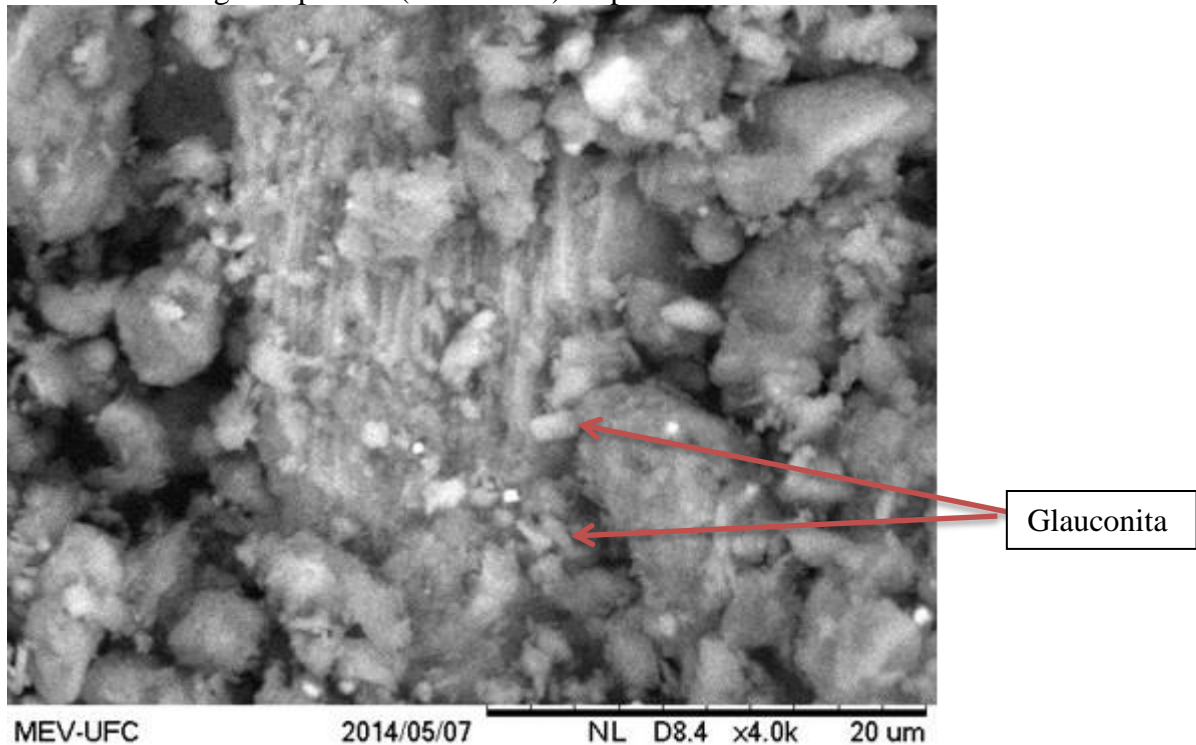
Com relação aos minerais presentes no trabalho o quartzo é o mineral mais comum em sedimentos de mangue, presentes nas frações areia e silte, predominante em todas as amostras.

Na literatura o **ortoclásio** é também conhecido como feldspato alcalino e é comum nos granitos e rochas relacionadas, também denominado ortósio ou ainda ortoclásio. A ortoclase é idêntica à microclina em todas as suas propriedades físicas e apenas se pode distinguir daquela por meio de microscópio de luz polarizada ou por difração de raios X. A **albita** pode estar associada a minerais alcalinos, quartzo, muscovita. Sendo um mineral típico de rochas magmáticas alcalinas e ácidas (sienitos, fonólitos, tinguaitos, traquítos, granitos, riólitos, pegmatitos graníticos ou sieníticos etc), ocorre também em veios hidrotermais e em rochas metamórficas de grau baixo, de temperaturas inferiores a 480°C e normalmente superior a 350°C. A **muscovita** é um mineral comum, em rochas tais como gnaisses, xistos, granitos, arenitos e pegmatitos, onde forma cristais grandes, atingindo dimensões métricas. Formada por processos pneumatolíticos, hidrotermais e metamórficos (metamorfismo regional e de contato em condições de temperaturas baixas e altas); forma-se também na cristalização magmática de rochas ácidas, especialmente em fase final, aparecendo nos granitos com duas micas, aplitos e pegmatitos, sendo que nos granitos a maioria dos casos resulta de transformações pós-magmáticas (metamorfismos e hidrotermalismo). **Halita** é um sal de rocha de origem sedimentar de fórmula NaCl, com traços de iodo, bromo, ferro, flúor e silício. A **microclina** é um mineral comum, geminações simples é a variedade de feldspato alcalino mais freqüente, gerado por processos magmáticos, metamórficos, pneumatolíticos e/ou hidrotermais de alta temperatura e mesmo processos diagenéticos. Portanto, é encontrada em uma gama muito

grande de rochas, especialmente de origem plutônica, tais como xistos, gnaisses, granitos, pegmatitos, sienitos etc. A **pirita** muito variada, gerada por processos metamórficos, magmáticos, hidrotermais e sedimentares ou diagenéticos em ambiente redutor. A **caulinita** é um argilo-mineral de alumínio hidratado, formado pelo intemperismo gerado pela hidrólise parcial, em condições de drenagem menos eficientes, onde todo o potássio é totalmente eliminado pela quebra da água, e 66% da sílica permanece no mineral (PERCIO, 1982).

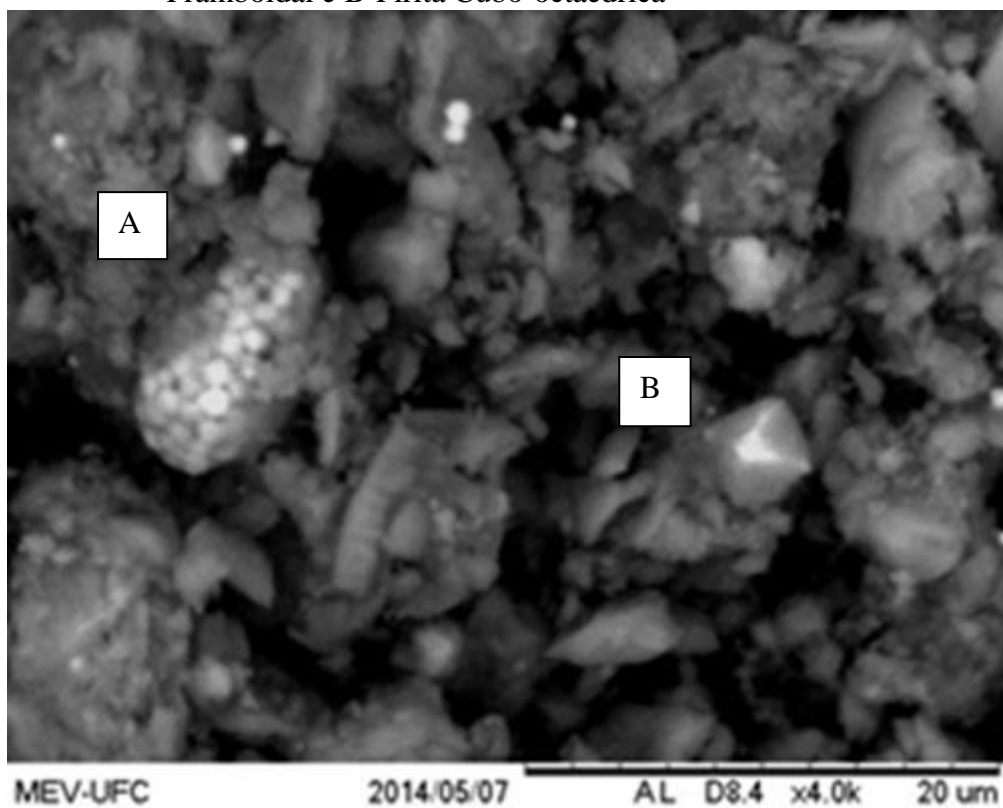
As análises por MEV da micromorfologia no sedimento do rio Ceará detectaram a presença de glauconita. Carapaças em especial de foraminíferos em processos de oxi-redução cria um micro-ambiente propício a transformações mineralógicas que originam a glauconita. (figura 63), pirita framboidal e cubo-octaédrica (figura 64) e diversos bioclastos (figura 65), entre os elementos identificados o molibdênio apresentou uma média de 3,9%, ao contrário de alguns outros micronutrientes como o Fe, Mn, CU e Zn, a disponibilidade do Molibdênio aumenta com o aumento do pH do solo sendo elemento essencial para a nutrição das plantas, corroborando com os valores encontrados nessa pesquisa.

Figura 64 - imagem por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP10 com ênfase na Glauconita



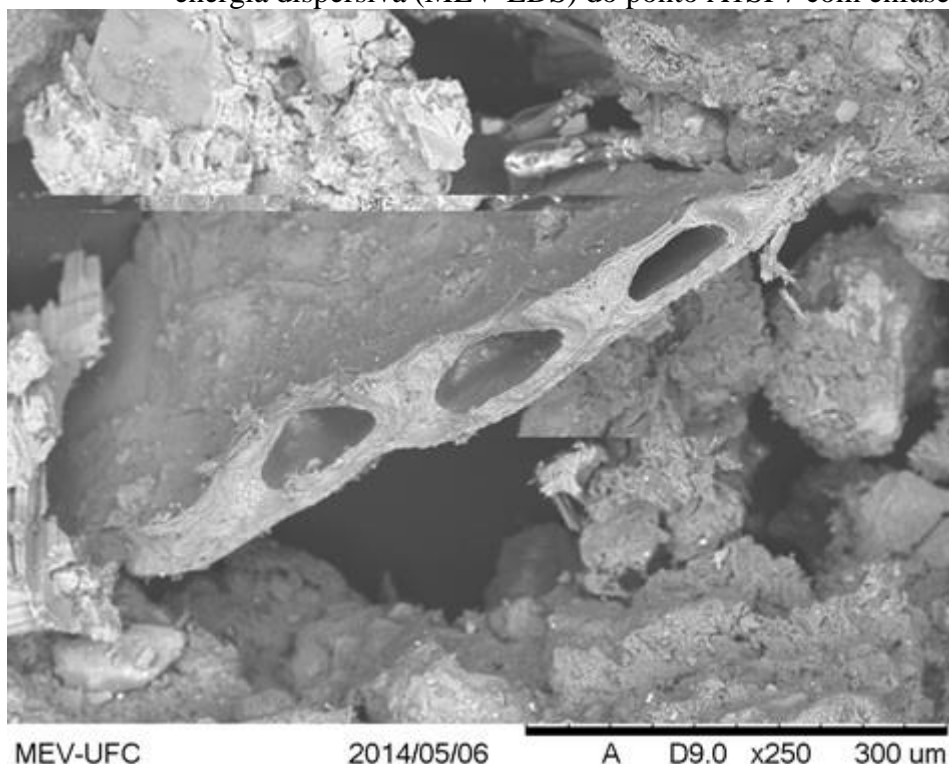
Fonte: autor

Figura 65 - imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP11 com ênfase nas piritas. A – Pirita Framboidal e B-Pirita Cubo-octaédrica



Fonte: autor

Figura 66 - imagem por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP7 com ênfase em um bioclasto



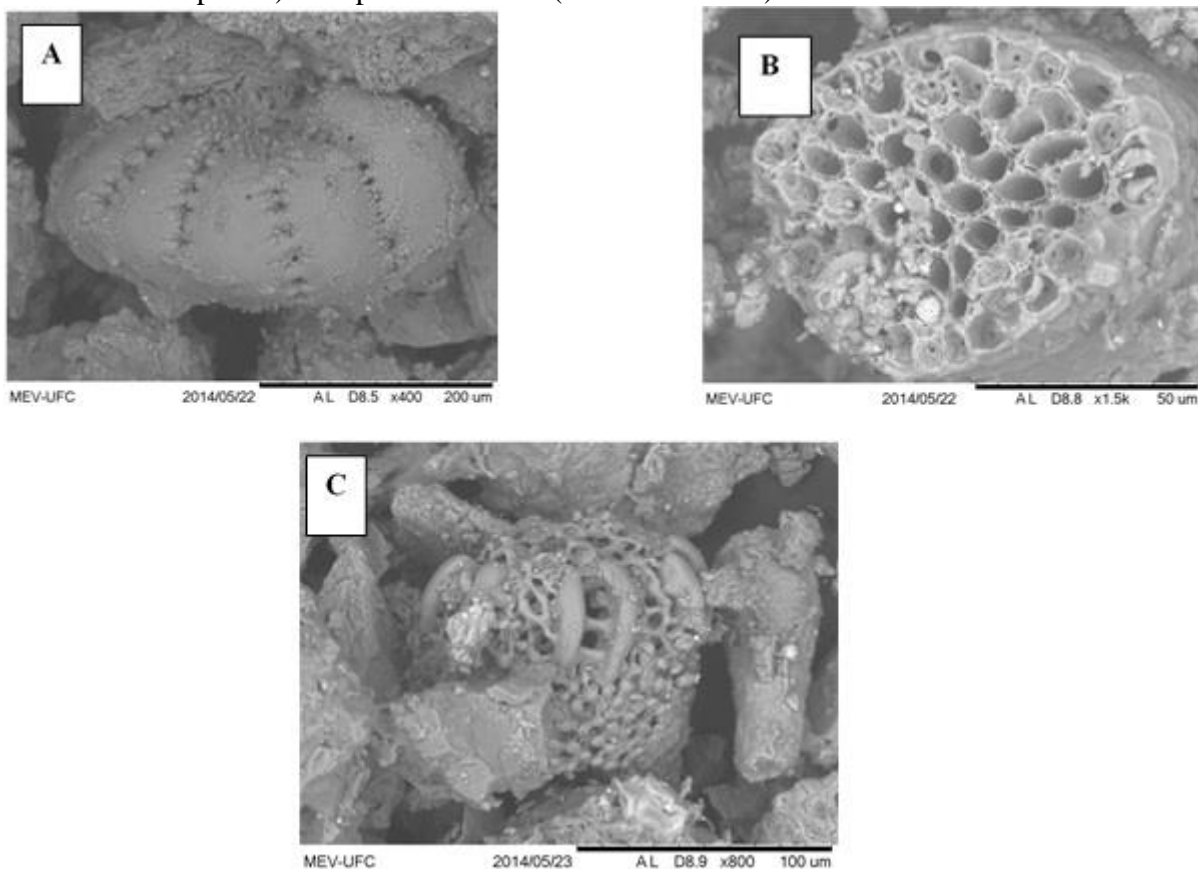
Fonte: autor

No rio Coreaú também identificamos bioclastos (figura 66), pirita, e uma média de 3,6% no teor de Mo. Há interações do material argiloso com os sulfetos de ferro e os frambóides (sendo comprovado pela análise de EDS) sugerem que as argilas nestes ambientes apresentem-se sulfidizadas pela difusão do H_2S .

Boa parte do alumínio identificado nos sedimentos, através da fluorescência (em média 8% na maioria das amostras), em ambas as áreas está contido na estrutura de argilominerais.

Em campo as observações nos sedimentos do rio Ceará área diretamente influenciada por aporte antropogênico mostrou a presença do gás sulfídrico mais acentuado e maior presença de bioclastos se comparado com os sedimentos do rio Coreaú onde a presença do gás sulfídrico era pouco expressivo e uma menor presença de bioclastos. Já as observações morfológicas das plantas do rio Ceará possuem em geral um menor porte com folhas de coloração verde claro e frábil as injúrias mecânicas se comparada com as plantas do rio Coreaú onde as árvores são maiores e folhas com uma coloração verde escuro e brilhante com uma maior resistência as injúrias mecânicas.

Figura 67 - imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A2SP2 (A- foraminífero, Elphidium, B- espícula) e do ponto A2SP28 (C- foraminífero)



Fonte: autor

Os foraminíferos (figura 66 A) são considerados indicadores ambientais que permitem deduzir as condições ambientais na superfície ou no fundo. As carapaças de foraminíferos são abundantes em sedimentos marinhos nas frações 2f (0,25mm) a 4f (63m).

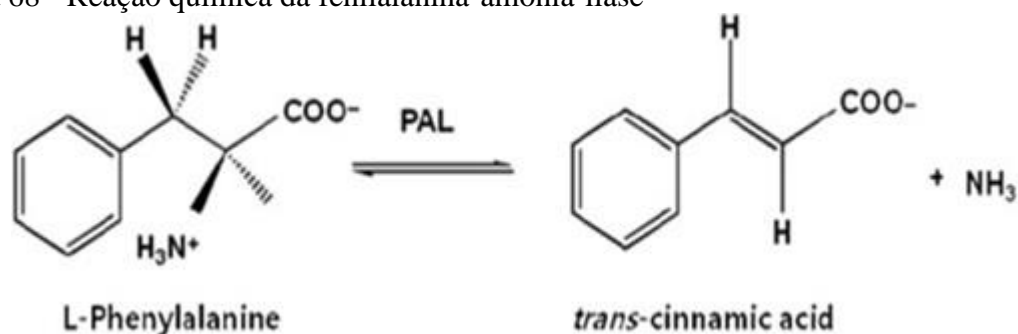
4 BIOQUÍMICA DE PLANTAS

Plantas submetidas a estresses bióticos ou abióticos sofrem alterações em seu padrão de expressão de proteínas, podendo ocorrer tanto inibição quanto indução da síntese de determinados constituintes proteicos (RYAN, 2000). A sobrevivência das plantas depende, portanto, da habilidade de adaptação ao estresse, que atua como pressão seletiva. A adaptação e a resistência traduzem-se por alterações no metabolismo da célula vegetal, entre elas a síntese de proteínas de defesa, expressas por genes específicos. Tais proteínas exercem vários papéis na resistência e sobrevivência da planta, podendo agir de forma direta, combatendo o agente agressor, ou de forma indireta, mantendo a estrutura e as funções celulares (JONES e DANGL, 2006). A velocidade com que a planta reconhece a presença do agressor determina o tempo de resposta à invasão, desencadeando uma ou mais reações de defesa (RYAN, 2000).

Dentre as proteínas de defesa presentes em plantas, destacam-se as lectinas, inibidores de proteases serínicas e cisteínicas (SIQUEIRA-JÚNIOR *et al.*, 2002), polifenoloxidasas (PFO) (CONSTABEL e RYAN, 1998), peroxidases (POX), fenilalanina-amônia-liase (FAL) e as proteínas relacionadas à patogênese (RP) (LINHORST, 1991; DE WIT *et al.*, 2007), sendo estas melhor descritas quanto a suas propriedades de defesa vegetal (CHEN, 2008).

A enzima fenilalanina-amônia-liase (PAL) tem como substrato o aminoácido fenilalanina. Esta é uma enzima chave para todas as vias de síntese de compostos fenólicos, os quais estão envolvidos com resistência a pragas e patógenos. Esta enzima é a responsável pela primeira de uma série de reações metabólicas, que gera inúmeros produtos naturais baseados em fenilpropanoides, incluindo a lignina, certos pigmentos e protetores contra luz ultravioleta. A produção de tal enzima é regulada durante o crescimento vegetal, mas é também induzida em células vizinhas ao local de infecção por vários estímulos ambientais, como infecção, ferimentos, contaminação por metais pesados, luz e reguladores de crescimento (RAHMAN e PUNJA, 2005).

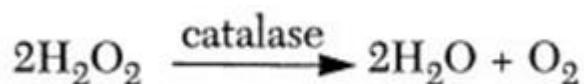
Figura 68 - Reação química da fenilalanina-amônia-liase



Fonte: Mori *et al.*, 1992; El-Shora., 2002.

As Catalases (CAT) são enzimas associadas com a defesa vegetal, protegendo as células dos danos oxidativos oriundos da acumulação excessiva do peróxido de hidrogênio. As plantas possuem várias isoformas de catalase, encontradas nos peroxissomos, glioxissomos, citosol e mitocôndrias. São as principais enzimas de detoxificação do peróxido de hidrogênio em plantas e podem dismutar, diretamente, o peróxido ou oxidar substratos, tais como metanol, etanol, formaldeído e ácido fórmico (VAN BREUSEGEM *et al.*, 2001). Comparadas às peroxidases de ascorbato, as CATs possuem baixa afinidade pelo substrato (H₂O₂), porém apresentam alta atividade catalítica. Essa diferença de propriedade cinética é atribuída à necessidade da ligação simultânea de duas moléculas de peróxido de hidrogênio ao sítio catalítico da CAT para que ocorra a reação (NOCTOR; FOYER, 1998).

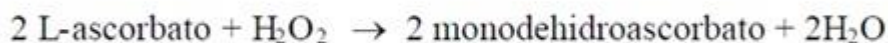
Figura 69 – Reação de catálise da Catalase



Fonte: Peixoto *et al.*, 1993

As peroxidases do ascorbato (APXs) são importantes oxirredutases, componentes do sistema antioxidante das plantas superiores. São encontradas, principalmente, nos cloroplastos, mitocôndrias, citosol e peroxissomos, ocorrendo sob várias isoformas. Porém, todas as APXs utilizam o ascorbato como doador específico de elétrons (ASADA *et al.*, 1992).

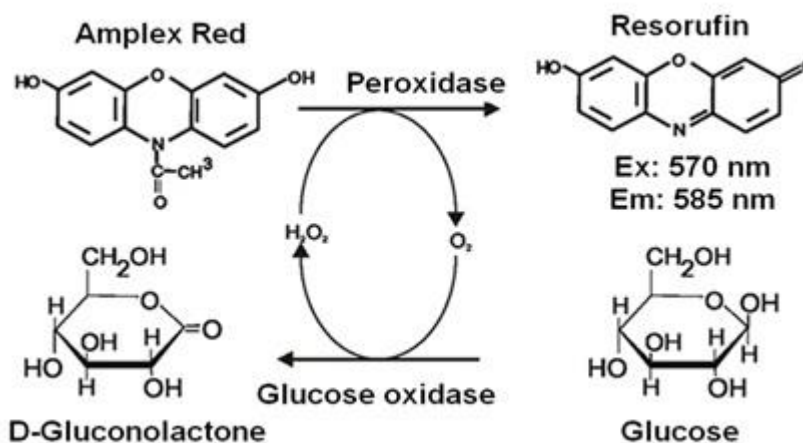
Figura 70 - Reação da peroxidase do ascorbato



Fonte: Koshiba *et al.*, 1993

Peroxidasas (POX) são enzimas que agem de forma parecida com polifenoloxidasas, mas possuem como substrato principal o peróxido de hidrogênio, além de outra molécula doadora de elétrons, como o fenol ou outros compostos orgânicos (TAKAHAMA e ONIKI, 2000). Peroxidasas podem atuar tanto diretamente na defesa de plantas a patógenos, quanto nas vias de sinalização relacionadas a diversos processos fisiológicos em plantas, inclusive resposta à defesa. Encontradas em diversos compartimentos celulares como o citosol, vacúolo e parede celular, compõem uma super família de enzimas envolvidas com diversos papéis nas plantas, também atuam na participação do processo de lignificação da parede celular, regulação do crescimento, biossíntese do etileno e resposta a vários estresses (CAVALCANTI *et al.*, 2007), além de atividade antifúngica (GHOSH, 2006).

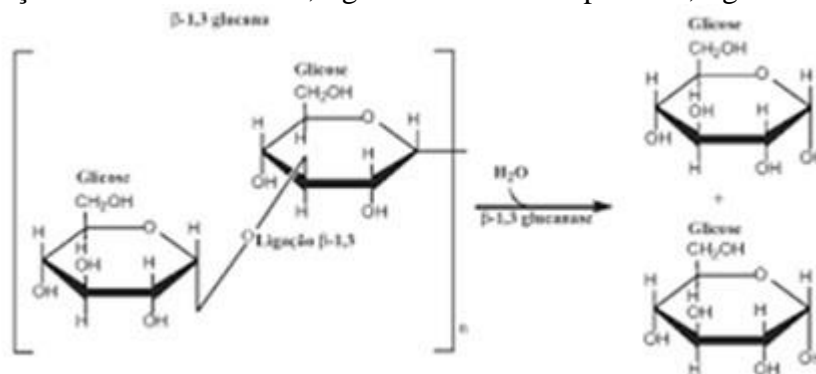
Figura 71 - Reação da Peroxidase



Fonte: Vergauwen *et al.*, 2003

As β -1,3-glucanases são enzimas hidrolíticas largamente distribuídas no reino vegetal. Elas se apresentam sob diferentes isoformas e estão localizadas tanto no vacúolo como nos espaços extracelulares. O mecanismo de ação destas glucanases envolve degradação de paredes celulares de agentes patogênicos das plantas, já que β -1,3-glucanos são componentes essenciais destas estruturas. Como consequência da sua ação hidrolítica, estas enzimas além de desestruturarem paredes celulares diversas, podem liberar oligossacarídeos biologicamente ativos (elicitors) capazes de regular o estado de imunização da planta (VAN LOON *et al.*, 2006; CHARLES *et al.*, 2009).

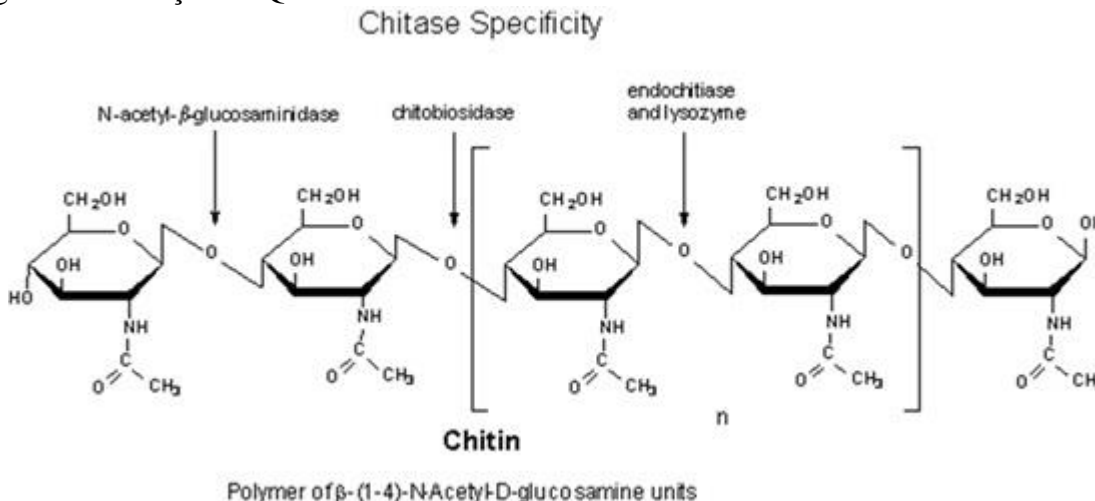
Figura 72 - Reação de hidrólise da β-1,3-glucana catalisada pela β-1,3-glucanase



Fonte: Boller, 1992

As quitinasases são enzimas capazes de hidrolisar ligações tipo β-1,4 que unem os resíduos de N-acetil-D-glucosamina (NAG) que formam a quitina, composto presente na parede celular de diversos fungos fitopatogênicos, em nematoides parasitas de planta e na membrana peritrófica de alguns insetos herbívoros. Além de sua ação direta contra patógenos, estas enzimas também são capazes de potencializar respostas de defesa vegetal ativa ao liberarem oligômeros de açúcares, que funcionam como moléculas elicitoras (VAN LOON *et al.*, 2006; LOPEZ e GÓMEZ-GÓMEZ, 2009).

Figura 73 – Reação da Quitinase

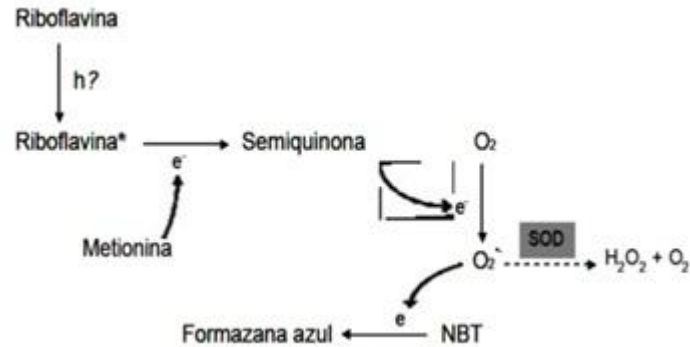


Fonte: Boller, 1992

A Superóxido dismutase (SOD) é uma das enzimas ubíquas em organismos e desempenha um papel fundamental nos mecanismos de defesa celular contra espécies que reagem ao oxigênio (ROS) que danificam membranas celulares, ácidos nucleicos e pigmentos cloroplastos, a atividade da Superóxido dismutase modula as quantidades relativas de O₂⁻ e

H₂O₂ (TEWARI *et al* 2002). É um importante mecanismo de proteção para minimizar os danos oxidativos em ambientes poluídos (BOWLER *et al.*, 1992).

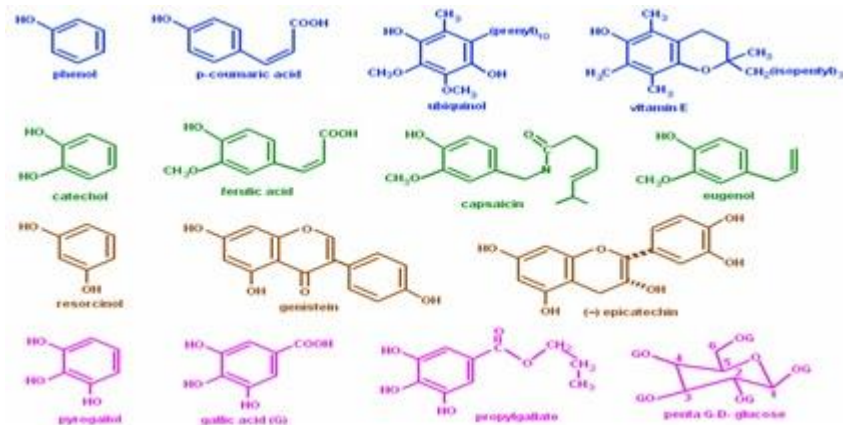
Figura 74 - Reação da Superóxido dismutase



Fonte: Van Rossum *et al.*, 1997

Todas as plantas produzem uma surpreendente diversidade de metabólitos. Um dos grupos mais importantes desses metabólitos são os compostos fenólicos. Os fenólicos têm várias funções nas plantas. Um aumento do metabolismo do fenilpropanóide e a quantidade de compostos fenólicos podem ser observados sob diferentes fatores ambientais e condições de estresse (SAKIHAMA, 2002 ; GRACE, 2000).

Figura 75 - Conteúdo de Compostos fenólicos



Fonte: Ainsworth e Gillespie, 2007

MATERIAIS E MÉTODOS

Análises Bioquímicas

Extração de proteínas

Para análise das atividades enzimáticas foram realizadas extrações proteicas das folhas de *Rhizophora mangle* (mangue-vermelho). As folhas foram maceradas em N₂ líquido até obtenção de um pó fino, que foi homogeneizado em tampão fosfato de potássio 0,1 M, pH 7,0 na proporção de 1:10 (p/v), por 10 minutos. Após a maceração, o homogeneizado foi centrifugado (15.000 x g, 4 °C, 20 minutos), o sobrenadante foi, então, coletado e dialisado (4 trocas) contra o tampão de extração por 48 horas, a 4 °C.

Determinação do nitrogênio total

O teor de nitrogênio total das amostras foi determinado pelo método Kjeldahl, adaptado para medida de nitrogênio através do ensaio colorimétrico descrito por Baethgen e Alley (1989).

Tubos de mineralização contendo 0,02 g das farinhas de tecidos foliares 1,1 g de catalisador (K₂SO₄, CuSO₄.5H₂O e selênio, na proporção de 100:10:1) e 1,5 mL de ácido sulfúrico concentrado foram colocados no digestor por 2 h, tempo suficiente para que a coloração verde fosse atingida. Em seguida, as amostras digeridas foram diluídas para 10 mL de água. Alíquotas deste material foram usadas para determinação do teor de nitrogênio total, através da reação colorimétrica mensurada pela absorbância a 650 nm. O teor percentual de nitrogênio foi determinado com o auxílio de uma curva padrão obtida com sulfato de amônio. A proteína total bruta foi determinada pela multiplicação do valor de nitrogênio pelo fator 6,25.

Determinação do conteúdo de clorofila e carotenoides

A determinação da clorofila total (clT), clorofila *a* (clA), clorofila *b* (clB) e carotenóides foi realizado seguindo o protocolo descrito por Lichtenthal e Welburn (1983). 0,2 g de folhas de mangue-vermelho foram colocadas em contato com 10 mL de uma solução de acetona 85% (v/v) protegida da luz a 4 °C por 24 horas, e posteriormente, centrifugada (4.000 x g, 10 min). Após coleta do sobrenadante foram realizadas leituras em comprimento de onda

diferentes 470, 646 e 664 nm em espectrofotômetro Genesys 10S UV-vis spectrophotometer (Thermo Scientific, USA). A clorofila total foi calculada seguindo a fórmula ($17,3 \times \text{Abs}_{646} + 7,18 \times \text{Abs}_{664}$), para clorofila *a* ($12,21 \times \text{Abs}_{664} - 2,81 \times \text{Abs}_{646}$), clorofila *b* ($20,13 \times \text{Abs}_{646} - 5,03 \times \text{Abs}_{664}$) e carotenóides ($1000 \times \text{Abs}_{470} - 3,27 \times \text{cIA} - 104 \times \text{cIB}/227$).

Dosagem de proteínas totais solúveis

A dosagem de proteínas totais solúveis foi realizada seguindo metodologia descrita por Bradford (1976). A uma alíquota de 0,1 mL do extrato dialisado, foram adicionados 2,5 mL do reagente de Bradford. A mistura foi então, agitada em vótex, e, deixada em repouso por 10 minutos e, por fim, a leitura da absorvância monitorada a 595 nm, em espectrofotômetro (Genesys 10S UV-VIS). Uma curva com concentrações conhecidas de albumina sérica bovina (BSA) foi usada para estimar a concentração de proteínas totais solúveis na amostra. Os valores foram obtidos em triplicata e expressos em miligramas de proteína por grama de massa fresca (mgP/gMF).

Determinação da atividade da peroxidase de fenóis (POX; EC 1.11.1.7)

A metodologia utilizada foi a descrita por Urbanek *et al.*, (1991). O guaiacol e peróxido de hidrogênio foram utilizados como substratos para atividade da peroxidase, sendo o composto (3,3' -dimetoxi-4,4' -bifenolquinona) produzido pela ação da peroxidase, quantificado. Para determinação da atividade, alíquotas de 0,01 mL do extrato dialisado foram adicionadas à solução de tampão acetato de sódio 0,05 M, pH 5,2 (0,8 mL), seguidas da adição de peróxido de hidrogênio 0,06 M (0,5 mL) e guaiacol 0,02 M (0,5 mL), totalizando 2 mL de mistura reacional. A solução foi deixada em repouso por 10 minutos em banho-maria a 30 °C e, após adição da alíquota do extrato, a formação do composto colorido foi mensurada a cada 30 segundos, até atingir 3 minutos, em 480 nm no espectrofotômetro (Genesys 10S UV-VIS). A unidade de atividade (UA) foi estabelecida como sendo a variação da absorvância por minuto, sendo expressas em unidade de atividade por unidade de massa fresca (UAQ/gMF).

Determinação da atividade da catalase (CAT; EC 1.11.1.6)

A metodologia utilizada para mensurar a atividade da catalase é a descrita por Peixoto *et al.*, (1999). Em uma alíquota de 0,1 mL do extrato dialisado, foram adicionado 0,9 mL de tampão fosfato de potássio 0,075 M, pH 7,0, e 0,1 mL H₂O₂ 0,01125 M. A mistura reacional foi incubada em banho-maria a 30 °C por 10 minutos, e a medição foi realizada com base no decréscimo de absorvância a 240 nm, em espectrofotômetro (Genesys 10S UV-VIS), a intervalos de 30 s, sendo a atividade expressa em micromol de H₂O₂ consumido por grama de massa fresca ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ g}^{-1}\text{MF}$).

Determinações da atividade da fenilalanina amônia liase (PAL)

A atividade da PAL foi determinada segundo metodologia descrita por Mori; Sakurai; Sasuka (2001). A mistura reacional composta de 0,1 mL do extrato total dialisado, 0,2 mL de L-fenilalanina 0,04 M, 0,02 mL de 2- β -mercaptoetanol 0,05 M e 0,48 mL do tampão Tris-HCl 0,1 M, pH 8,8. A mistura foi incubada por 1 hora a 30 °C. A reação foi parada pela adição de 0,1 mL HCl 6 M e a absorvância medida a 290 nm. No branco do ensaio, a L-fenilalanina foi adicionada após adição de HCl 6 M, ou seja, quando a reação estava parada. A atividade PAL foi determinada utilizando uma curva padrão construída a partir de concentrações conhecidas de ácido trans-cinâmico (0,01 – 0,1 μg ácido trans-cinâmico/mL), e expressa em μmol de ácido trans-cinâmico gerado por minuto por grama de massa fresca sendo expressas em unidade de atividade por unidade de massa fresca ($\mu\text{mol TCA/gMF}$).

Determinações da atividade da β -1,3-glucanase (GLU; EC 3.2.1.39)

A atividade β -1,3-glucanásica foi mensurada utilizando laminarina (Sigma) como substrato, de acordo com Boller (1993). O princípio desta técnica consiste em dosar a quantidade de açúcares reduzidos (BOLLER, 1992), liberados pela hidrólise do polissacarídeo por ação das β -1,3-glucanases presentes nos extratos proteicos, utilizando ensaio colorimétrico. Laminarina foi dissolvida em H₂O ultra-pura na concentração de 2 mg/mL e dialisada exaustivamente contra H₂O ultra-pura, com o intuito de remover os monômeros de glicose. Para a realização desse ensaio, foram feitas três soluções, denominadas A, B e C. A solução “A”, constituída de 25 g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) anidro, 25 g de tartarato de sódio e potássio

($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 20 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 200 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e H_2O grau ultra-pura, q.s.p. 1000 mL.

A solução B é composta por 15 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0,02 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e H_2O ultra-pura, q.s.p. 100 mL. A solução “C”, constituída pela dissolução de 25 g de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em 21 mL de ácido sulfúrico, mais 450 mL de H_2O ultra-pura e 3 g de arseniato de sódio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 25 mL de H_2O ultra-pura. Para o ensaio, 0,1 mL do extrato foi incubado em 0,9 mL da solução de laminarina por 30 minutos, a 50 °C. Após esse procedimento, 1 mL da solução “D” [solução preparada no momento do ensaio a partir da mistura da solução “A” mais solução “B” (25:1, v/v)] foi adicionado, e a mistura aquecida a 98 °C, em banho-maria, por 20 minutos. Após incubação em água gelada por 5 minutos, 1 mL da solução “C” foi acrescido, e logo em seguida, os tubos foram agitados vigorosamente em vórtex, para remoção total dos gases. A leitura foi realizada a 520 nm, e a quantidade de monômeros de glucose liberada foi mensurada a partir de uma curva padrão construída usando concentrações conhecidas de D-glucose, variando de 3 a 30 $\mu\text{g/mL}$ ($1,7 \times 10^4 \text{ M}$ a $1,7 \times 10^5 \text{ M}$). A atividade β -1,3-glucanásica foi expressa em nanokatal (nkat), sendo 1 nanokatal equivalente a 1 nmol de glicose liberada por mL por segundo, por grama de massa fresca (nkat/s/gMF).

Análise quantitativa

A extração e quantificação do conteúdo de compostos fenólicos foi realizada de acordo com método descrito por Ainsworth e Gillespie (2007), usando o ácido gálico como padrão. 1,0 g de folhas de *Rhizophora mangle* foram pulverizadas com nitrogênio líquido até obtenção de um pó fino e adicionada 10ml de metanol 95% (v/v) gelado e macerados por 5 minutos. O homogeneizado foi centrifugado a 10.000 x g por 20 minutos a 4 °C. Do sobrenadante foi retirado 1,7 μl e diluído com 98 μl de metanol 95%, sendo adicionado 1 mL de água ultra-pura e 0,4 mL do reagente Folin-Ciocalteu (Sigma) 1 N e a mistura foi deixada em descanso por 5 min. Posteriormente, foi adicionado 0,4 mL de carbonato de sódio (Na_2CO_2) 0,7 M, e a mistura foi novamente incubada por 30 minutos a 37 °C, e leitura da absorbância foi realizada a 765 nm. O teor de compostos fenólicos foi expresso em mg/gMF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados e discussão referentes as folhas de *Rhizophora mangle* desidratadas (campo 1)

Com relação aos ensaios de Proteína total pelo método de Kjeldahl (tabela 31) os tecidos foliares dos doze pontos amostrais do estuário do rio Ceará apresentaram em geral um conteúdo maior de proteínas se comparado aos encontrados no estuário do rio Coreaú. Essas concentrações tiveram uma variação de 46,5 a 82,3 mg/gF, o maior valor ocorreu no ponto A1FP12 e o menor no ponto A1FP2, já no estuário do rio Coreaú a variação foi de 25,0 a 82,4 mg/Gf. O maior valor ocorreu no ponto A2FP12 e o menor valor no ponto A2FP8, revelando que possivelmente as plantas do rio Ceará passam por um estresse maior. Alto teor de N podem significar uma estratégia de maior acúmulo para maior produção de glicinbetaína, no citoplasma um composto quaternário de amônio rico em N, que é considerado um soluto compatível para tolerância aos sais (POPP, 1984).

Alguns estudos têm reportado que a descarga de efluentes pode promover um aumento de N e P nas folhas (BOTO; WELLINGTON, 1983, CLOUGH *et al.* 1983), pois o sedimento do manguezal é efetivo na retenção de N e P originado de efluentes (TAM; WONG 1995, WONG *et al.* 1997). Próximo ao ponto A1SP2 foram observados lançamentos de efluentes domésticos diretamente no rio. Muitos estudos em manguezais têm destacado a limitação do crescimento das espécies vegetais associada à deficiência de N e P (em média para o P₂O₅ 1,51% no rio Ceará e 0,74% no rio Coreaú), induzida pelos diferentes graus de salinidade e processos de oxidação e redução (BALL, 1988; REEF *et al.*, 2010). Além desta limitação a alta salinidade é um condicionante de estresse em manguezais em que o desequilíbrio da relação K/Na é mais prejudicial que a própria salinidade imposta pelo NaCl (BALL, 1988).

Ensaio de proteína total

Tabela 31 - Médias das triplicatas biológicas dos ensaios de Proteína total pelo método de Kjeldahl

Amostra	Dados do Rio Ceará		Dados do Rio Coreaú	
	mg/gF		mg/gF	
A1FP1	46,5 ± 0,00	A2FP1	37,0 ± 0,00	
A1FP2	47,2 ± 0,00	A2FP2	39,5 ± 0,00	
A1FP3	50,4 ± 0,00	A2FP3	48,1 ± 0,00	
A1FP4	48,3 ± 0,00	A2FP4	40,8 ± 0,00	
A1FP5	60,7 ± 0,00	A2FP5	61,6 ± 0,00	
A1FP6	52,5 ± 0,00	A2FP6	53,7 ± 0,00	
A1FP7	59,0 ± 0,00	A2FP7	46,5 ± 0,00	
A1FP8	71,0 ± 0,00	A2FP8	25,0 ± 0,00	
A1FP9	48,3 ± 0,00	A2FP9	37,1 ± 0,00	
A1FP10	58,4 ± 0,01	A2FP10	49,8 ± 0,00	
A1FP11	54,9 ± 0,00	A2FP11	74,9 ± 0,00	
A1FP12	82,3 ± 0,01	A2FP12	82,4 ± 0,00	

Fonte: autor

Valores de Clorofila Total (tabela 32) analisados nas amostras de folhas do rio Ceará foram em geral maiores que os encontrados no rio Coreaú. Essas concentrações tiveram uma variação de 1,064 a 2,834 mg/gMF, o maior valor ocorreu no ponto A1FP6 e o menor no ponto A1FP8. No rio Coreaú a variação ocorreu entre 0,707 a 2,465 mg/gMF, sendo o maior valor no ponto A2FP9 e o menor no ponto A2FP10. Na relação Clorofila a/b a variação no rio Ceará ficou entre 0,924 a 39,943 mg/gMF sendo a maior relação no ponto A1FP1 e a menor no ponto A1FP2, já no rio Coreaú a variação ocorreu entre 0 a 11,718 mg/gMF, a maior relação ficou no ponto A2FP1 e a menor nos pontos A2FP2 e A2FP6. Os Carotenoides tem uma função de proteção contra o estresse oxidativo, sendo assim se uma planta apresentar um aumento de Carotenoides possivelmente essa planta estará passando por um estresse oxidativo. A variação ocorrida no rio Ceará ficou entre 5,414 e 334,610 mg/gMF, ficando o maior valor no ponto A1FP3 e o menor no ponto A1FP6, já no rio Coreaú a variação ficou entre 0,707 a 2,465 mg/gMF, maior valor no ponto A1FP9 e o menor A1FP10. Os valores encontrados no rio Ceará que em geral foram maiores do que os valores encontrados no rio Coreaú, mostram que possivelmente as plantas nesse ambiente estão passando por um estresse oxidativo.

Dados Fisiológicos

Tabela 32 - Ensaio de Clorofila total, Clorofila a, b e Carotenóides

Amostra	Dados do Rio Ceará				Dados do Rio Coreaú *			
	Clorofila Total mg/gMF	Clorofila a mg/gMF	Clorofila b mg/gMF	Carotenoides mg/gMF	Clorofila Total mg/gMF	Clorofila a mg/gMF	Clorofila b mg/gMF	Carotenoides mg/gMF
A1FP1	2,157 ± 0,021	2,117 ± 0,030	0,053 ± 0,022	8,594± 0,514	1,497 ± 0,013	1,371 ± 0,004	0,117± 0,001	10,989± 0,052
A1FP2	1,109 ± 0,094	0,550 ± 0,156	0,595 ± 0,014	12,152± 0,224	0,88 ± 0,007	0,887 ± 0,004	ND	6,681± 0,190
A1FP3	1,181 ± 0,012	1,616 ± 0,006	0,209 ± 1,414	334,610± 1,414	1,020 ± 0,011	0,867 ± 0,004	0,160± 0,004	10,368± 0,011
A1FP4	2,694 ± 0,072	2,068 ± 0,028	0,685 ± 0	140,144± 0,776	0,987 ± 0,010	0,863 ± 0,002	0,129± 0	4,342± 0,052
A1FP5	2,335 ± 0,098	1,832 ± 0,027	0,465 ± 0,046	16,764± 2,788	1,124 ± 0,005	0,865 ± 0,002	0,261± 0,001	6,100± 0
A1FP6	1,064 ± 0,009	0,994 ± 0,010	0,079 ± 0,007	5,414± 0,707	1,529 ± 0,005	1,732 ± 0,000	ND	6,408± 0
A1FP7	2,254 ± 0,002	1,991 ± 0,001	0,263 ± 0,522	6,780± 0,061	1,680 ± 0,006	1,490 ± 0,000	0,186± 0	8,620± 0,103
A1FP8	2,834 ± 0,148	2,223 ± 0,023	0,512 ± 0,014	14,249± 0,679	0,940 ± 0,010	0,547 ± 0,004	0,402± 0,004	4,190± 0,071
A1FP9	1,633 ± 0,039	1,653 ± 0,064	ND	11,089± 0,084	2,465 ± 0,008	2,153 ± 0,005	0,320± 0,001	12,129± 0,011
A1FP10	1,818 ± 0,060	1,574 ± 0,019	0,198 ± 0,009	11,914± 0,053	0,707 ± 0,008	0,582 ± 0,004	0,132± 0	3,247± 0,023
A1FP11	2,079 ± 0,010	1,703 ± 0,006	0,377 ± 0,006	16,578± 0,030	1,277 ± 0,091	1,038 ± 0,083	0,273± 0,041	10,721± 0,105
A1FP12	2,719 ± 0,015	2,464 ± 0,006	0,243± 0,002	6,683± 0,022	1,708 ± 0,045	1,354 ± 0,033	0,391± 0,015	9,027± 0,141

*Amostras de A2FP1 a A2FP12.

Fonte: autor

*Dados dos ensaios Enzimáticos*Tabela 33 - Ensaio de Proteína, β -1,3-glucanase, Fenilamina amônia liase

Amostra	Dados do Rio Ceará			Dados do Rio Coreaú *		
	Proteína mg/gMF	Glucanase nkat/gMF	PAL ATC/gMF	Proteína mg/gMF	Glucanase nkat/gMF	PAL ATC/gMF
A1FP1	5,578 ± 0,025	0,125 ± 0,005	ND	12,354 ± 0,037	0,172 ± 0,005	306,816 ± 0,133
A1FP2	5,945 ± 0,229	0,084 ± 0,003	ND	10,256 ± 0,284	0,167 ± 0,006	172,067 ± 0,066
A1FP3	6,907 ± 0,099	0,178 ± 0,002	51,136 ± 0,000	9,679 ± 0,012	0,186 ± 0,002	206,330 ± 0,282
A1FP4	9,740 ± 0,115	0,123 ± 0,001	18,612 ± 0,000	3,340 ± 0,000	0,083 ± 0,004	108,664 ± 0,399
A1FP5	13,261 ± 0,044	0,122 ± 0,003	182,767 ± 0,799	6,042 ± 0,037	0,186 ± 0,004	105,155 ± 0,144
A1FP6	1,548 ± 0,185	0,113 ± 0,002	108,758 ± 0,399	6,120 ± 0,000	0,145 ± 0,004	104,998 ± 0,000
A1FP7	5,025 ± 0,040	0,126 ± 0,012	90,710 ± 0,399	9,705 ± 0,025	0,113 ± 0,032	134,608 ± 0,532
A1FP8	6,033 ± 0,025	0,139 ± 0,003	ND	5,657 ± 0,037	0,116 ± 0,007	ND
A1FP9	5,701 ± 0,000	0,144 ± 0,004	62,228 ± 0,266	8,018 ± 0,012	0,121 ± 0,003	127,527 ± 0,237
A1FP10	7,266 ± 0,012	0,188 ± 0,004	ND	5,045 ± 0,012	0,083 ± 0,004	84,161 ± 0,473
A1FP11	21,885 ± 0,012	0,235 ± 0,003	19,646 ± 0,000	12,258 ± 0,049	0,107 ± 0,004	37,741 ± 0,066
A1FP12	4,992 ± 0,037	0,104 ± 0,003	131,271 ± 0,864	10,061 ± 0,071	0,165 ± 0,003	10,904 ± 0,000

*Amostras de A2FP1 a A2FP12.

Fonte: autor

Dados dos ensaios de Compostos Fenólicos

Tabela 34 Ensaios de Compostos fenólicos

Amostra	Dados do Rio Ceará	Amostra	Dados do Rio Coreaú
	mg/gMF		mg/gMF
A1FP4	931,970 ± 0	A2FP1	536,070 ± 1,5132
A1FP6	812,487±2,0176	A2FP2	598,130 ± 2,522
A1FP7	471,989 ± 2,0592	A2FP4	415,160 ± 1,07
A1FP9	332,770 ± 0,504	A2FP5	930,543 ± 0,504
A1FP11	459,030 ± 0	A2FP6	843,160 ± 5,838
A1FP12	568,705 ± 2,2698	A2PF10	501,473 ± 5,684

Fonte: autor

Sendo a β -1,3-glucanase uma proteína de defesa (PR proteína), o aumento dessa enzima significa que a planta está respondendo a algum tipo de estresse, o que podemos notar nas amostras do rio Ceará (tabela 33) que em geral mostraram valores acima do que os encontrados nas amostras do rio Coreaú. As amostras do rio Ceará apresentaram uma variação entre 0,084 a 0,235 nkat/gMF, com o maior valor no ponto A1FP11 e o menor no ponto A1FP2, já no rio Coreaú a variação ficou entre 0,083 a 0,186 nkat/gMF, sendo o ponto A1FP4 o maior e o ponto A1FP3 o menor.

A fenilalamina amônia liase (PAL) é considerada uma proteína de defesa de forma indireta, onde a sua atuação é na síntese de compostos induzindo a defesa. No rio Coreaú (tabela 33) a PAL possui uma maior atividade porque provavelmente essas plantas podem estar sendo induzidas por outro agente estressante que não seja metais. Os valores registrados no rio Ceará variou de 0 a 182,767 ATC/gMF.

Nossas amostras, pelo fato de não terem sido coletadas com o armazenamento a frio no primeiro campo sofreram degradação perdendo a atividade da Peroxidase do Guaicol (GPOX) e da Catalase (CAT).

Para os ensaios dos compostos fenólicos (tabela 34) foram escolhidas amostras relacionadas com a atividade da fenilalamina amônia liase, porque essa enzima está envolvida na síntese desses compostos fenólicos. Os tecidos foliares do rio Coreaú variaram de 930,543 a 415,160 mg/gMF. Em geral mostraram valores maiores que os tecidos foliares do rio Ceará onde a variação foi de 931,970 a 332,770 mg/gMF.

Resultados e discussão referentes às folhas de *Rhizophora mangle in natura* (campo 2)

Os dados trabalhados com as amostras de folhas da *Rhizophora mangle in natura* coletados em três pontos do rio Ceará e em três pontos do Rio Coreaú, partes de seus resultados estão apresentados no formato de artigo, preservando a formatação e língua a qual será submetido.

In Ceará, river plants are exposed to a high aluminum (7.44%) content in sediments, which result in high content accumulation in leaves. Otherwise, plants from Coreaú river (5.82%) are to a lower concentration of aluminum in sediments reflecting in low content in leaves (Tabela 35). In order to understand how biochemical and physiological parameters were affected by aluminum several analysis were performed, as summarized in Tables 1 (tabela 35) and 2 (tabela 36). Among several parameters analyzed, the most significant differences were found in physiological parameters. Plants harvested in Ceará river, which has high content of aluminum showed an increase of 30% in carotenoids content, in comparison with Coreaú river.

Regarding to biochemical analysis, the most significant alteration was found in β -1,3-glucanase (GLU). GLU activity decrease 66% in plants found in Ceará river in comparison to plants collected in Coreaú river. In addition, plants from Ceará river showed a reduction of 57.14% in PAL activity followed by reduction of 63.47 in phenolic compounds content in Ceará river in comparison with Coreaú river (Tabela 36).

Biochemical and Physiological data reported here showed that plants harvested in Ceará river could be stressed by accumulation of aluminum. The reduction in activity of GLU and PAL activities associated with reduction in phenolic compounds suggest a stress caused by aluminum (PIRSÉLOVA *et al.*, 2011; HOSSAIN *et al.*, 2012). PAL is an important enzyme involved in general phenylpropanoid pathway such as phenolic compounds, phytoalexins and lignins. For example, PAL inhibition or low activity directly affect the biosynthesis of phenolic compounds (CHAMAN *et al.* 2003). In this current study, significant decrease on PAL activity was noticed in plant naturally stressed by aluminum at Ceará river, in comparison with plant in Coreaú river (Tabela 36). Phenolic compounds generate lignin precursors (coumaryl, synapil, coniferyl) and thus plant cell wall lignifications to form a physical barrier to defend plant to avoid heavy metal intoxication (HALL, 2002; NGADZE *et al.* 2012). Thus, reduction in PAL activity combined with reduction in phenolic compounds content might have led to aluminum accumulation resulting in establishment of heavy metal stress. Involvement of proteins in plant defense to biotic and abiotic stresses has been well documented in several plant-environmental interactions. Proteins are responsible for pathogen recognition, cellular signaling, defense signal amplification, and effective defense response (HALL, 2002).

GLU activity decrease in plant with high concentration of aluminum (Ceará river) (Tabela 36). Pirsélova *et al.*, (2011) showed that tolerant plants to heavy metal stresses increase the activity of GLU activity. Bekesiova *et al.* (2008) discussed that GLU accumulation might be involved in a more specific defense and/or detoxification mechanism in affected plants by heavy metals. Nevertheless, GLU control the some aspects of cell wall structure and properties (callose deposition) might result in variable defense potential such as negative charge density resulting in metal bound, or a tighter cell wall might hamper metal from getting into contact with sensitive targets (CORRALES *et al.*, 2008). Thus, importance of glucanase enzymes for plants during metal stress either in general stress response or in a more metal specific defense (BEKESIOVA *et al.* 2008) is becoming evident. It is proposed that preemptive or proactive expression of the defensive enzymes such as glucanases tissues could provide some measure of insurance against stress in periods of increased tissue susceptibility (KNOGGE 1987), while newly accumulating enzymes may be involved in induced defense against different stresses from environment.

Tabela 35 Accumulated sediment, leaf metals, physicochemical parameters and biochemical parameters in River estuaries Ceará and Coreaú, Fortaleza, Camocim, Brazil

Site no.	Estuary	Sediment Al (%)	Sediment Cd (%)	Leaf Al (%)	Leaf Cd (%)	pH	T °C	Total chlorophyll (mg/g)	Chlorophyll a (mg/g)	Chlorophyll b (mg/g)	Chlorophyll a/b (mg/g)	Carotenoids (mg/g)
1	<i>Rio Ceará</i>	7.59	ND	ND	1.90	8.32	30.36	2.03 ± 0.05	1.60 ± 0.01	0.42 ± 0.01	3.79 ± 0.00	13.49 ± 0.01
2	<i>Rio Ceará</i>	6.41	0.75	0.81	ND	8.30	30.34	1.44 ± 0.00	1.19 ± 0.00	0.26 ± 0.01	4.638 ± 0.00	13.72 ± 0.03
3	<i>Rio Ceará</i>	8.32	0.15	ND	ND	7.36	29.40	1.43 ± 0.00	1.21 ± 0.00	0.21 ± 0.00	5.69 ± 0.01	13.68 ± 0.01
4	<i>Rio Coreaú</i>	7.41	ND	0.29	ND	8.26	30.30	5.16 ± 0.01	1.09 ± 0.01	ND	0	11.21 ± 0.01
5	<i>Rio Coreaú</i>	6.24	ND	ND	ND	8.04	32.10	1.16 ± 0.01	0.91 ± 0.03	0.25 ± 0.08	3.58 ± 0.05	11.17 ± 0.00
6	<i>Rio Coreaú</i>	3.82	ND	ND	ND	8.04	30.50	1.02 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.69 ± 0.05	0.477 ± 0.00	8.37 ± 0.00
*	<i>Rio Ceará</i>	7.44 a	0.30 a	0.27 a	-	-	-	1.63 a	1.34 a	0.30 a	4.71 a	13.64 a
	<i>Rio Coreaú</i>	5.82 a	0 a	0.1 a	-	-	-	2.45 a	0.77 a	0.32 a	1.36 a	10.27 b

ND- Not Detected. Different letters indicates significant difference ($p \leq 0,05$) between the point *, evaluated using the Tukey's test.

Fonte: autor

Tabela 36 Biochemical parameters in River estuaries Ceará and Coreaú, Fortaleza, Camocim, Brazil

Site no.	Estuary	POX (units/g)	CAT (units/g)	APX (units/g)	QUIT (nkat/g)	SOD (units/g)	GLU (nkat/g)	PAL (ATC/g)	Comp. Fenol. (mg/g-1)
1	<i>Rio Ceará</i>	0.30 ± 0.31	0.44 ± 0.34	0.13 ± 0.23	0	7.11 ± 0.32	2.12 ± 1.34	26.58 ± 6.48	113.45 ± 0.73
2	<i>Rio Ceará</i>	ND	0.14 ± 0.14	ND	0.02 ± 0.00	6.39 ± 1.06	1.39 ± 0.24	19.39 ± 8.4	108.31 ± 0.73
3	<i>Rio Ceará</i>	ND	0.15 ± 0.06	0.04 ± 0.06	0.01 ± 0.00	7.74 ± 0.17	2.45 ± 1.24	16.68 ± 1.06	176.9 ± 0.00
4	<i>Rio Coreaú</i>	0.13 ± 0.16	0.14 ± 0.12	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.01	7.77 ± 0.31	3.20 ± 1.68	31.63 ± 8.44	207.90 ± 0.73
5	<i>Rio Coreaú</i>	0.49 ± 0.46	0.16 ± 0.14	ND	ND	7.37 ± 0.47	2.84 ± 2.00	34.43 ± 0.76	207.39 ± 0.00
6	<i>Rio Coreaú</i>	ND	0.09 ± 0.01	ND	ND	5.66 ± 2.35	3.01 ± 2.69	20.61 ± 9.47	209.44 ± 1.45
*	<i>Rio Ceará</i>	0.1 a	0.24 a	0.8 a	-	7.1 a	1.99 b	20.87 a	132.79 b
	<i>Rio Coreaú</i>	0.1 a	0.13 a	0.0 a	-	7.0 a	3.02 a	28.89 a	208.25 a

ND- Not Dected. Different letters indicates significant difference ($p \leq 0,05$) between the point *, evaluated using the Tukey's test.

Fonte: autor

Nesse capítulo encontraremos os artigos 1 e 2 submetidos (com corpo editorial classificado na lista Qualis de Geociências), já o artigo 3 encontra-se em processo de correções onde posteriormente será submetido (com corpo editorial classificado na lista Qualis de Geociências e Ciências Biológicas II) gerados com os resultados da nossa pesquisa.

5 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL E SUA INFLUÊNCIA NAS FOLHAS DE *Rhizophora mangle* NO RIO CEARÁ, FORTALEZA, BRASIL

Introdução
 Material e Método
 Resultados e Discussão
 Sedimento
 Vegetação
 Conclusão
 Referências

RESUMO - A identificação dos minerais, metais traço e quantificação da química total presente nos sedimentos e folhas podem auxiliar nos indicativos da qualidade ambiental de determinados locais. O estudo teve por objetivo identificar a composição geoquímica de sedimentos da rizosfera e sua influência na absorção pelas folhas de manguezal de *Rhizophora mangle*, (mangue-vermelho). Técnicas de Difractometria (DRX), Fluorescência (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) auxiliaram na identificação e quantificação dos elementos químicos e minerais presentes no estuário do rio Ceará localizado no município de Fortaleza, Ceará-Brasil. Elementos considerados tóxicos para os organismos tais como cádmio e alumínio foram identificados nos tecidos das folhas, entretanto foi notado que existem pontos onde ocorre a concentração de cádmio no tecido foliar e não ocorre no sedimento onde podemos inferir que essa concentração presente nas folhas possivelmente não ocorreu apenas via solo e sim outra via como fonte para alguns elementos traços. Atualmente podemos classificar o manguezal de *Rhizophora mangle* do estuário do rio Ceará como moderadamente contaminado.

Palavras-chave: Geoquímica de mangue, metais traço, química de folhas, *Rhizophora mangle*.

ABSTRACT - The identification of minerals, trace metals and the quantification of the total chemical present in the sediments and leaves can help in the indication of the environmental quality of certain places. The objective of this study was to identify the geochemical composition of rhizosphere sediments and their influence on leaves of *Rhizophora mangle* (mango-red). Diffractometry (DRX), Fluorescence (FRX) and Scanning Electron Microscopy (MEV-EDS) techniques helped to identify and quantify the chemical and mineral elements present in the estuary of the river Ceará located in the municipality of Fortaleza, Ceará-Brazil. Elements considered to be toxic to organisms such as cadmium and aluminum have been identified in leaf tissues, however, it was noted that there are points where the cadmium concentration in the foliar tissue occurs and does not occur in the sediment where we can infer that this concentration in the leaves possibly did not occur only way sediment and other way as source for some trace elements. Currently we can classify the mangrove of *Rhizophora mangle* of the estuary of the river Ceará as moderately contaminated.

Key words: Geochemistry of mangrove, trace metals, leaf chemistry, *Rhizophora mangle*.

INTRODUÇÃO

O ambiente manguezal é caracterizado principalmente pela espécie de *Rizophora mangle*, plantas halófitas que se desenvolvem em planícies de marés protegidas margeando lagunas e estuários de regiões quentes úmidas (Suguio, 1998).

O mangue desempenha o papel de filtro no processo de depuração das águas, retendo nas raízes de sua flora, materiais orgânicos e metálicos transportados pelas marés. Devido a essas características estuarinas, comporta-se como um reservatório para metais traço (Vannuci, 2001; Schaeffer-Novelli, 1999) e conseqüentemente, pode atingir níveis de concentrações considerados nocivos à flora e fauna da região.

De acordo com Cintrón & Schaeffer (1983), os solos dos manguezais, por estarem em ambientes de baixa energia, apresentam predominância de argilas e siltes, elevadas quantidades de matéria orgânica e sais solúveis em função do contato com o mar. São solos acinzentados a preto com presença de sulfetos sendo fracamente consolidados e semifluidos.

As frequentes inundações as quais os solos estão submetidos refletem nas alterações físico-químicas aumentando os valores de pH mudando o equilíbrio dos minerais e a dinâmica dos elementos como o ferro e o enxofre (Ponnamperuma, 1972).

As composições mineralógicas dos solos de mangue apresentam com frequência minerais de argila como a caulinita, ilita (Prakasa & Swamy, 1987) e minerais como o quartzo, halita também podem aparecer compondo a assembleia mineralógica desses solos (Marius & Lucas, 1991).

O mangue-vermelho (*Rhizophora mangle*) das áreas estudadas representa importante bioma da costa nordeste brasileiro sobre os quais pouco se conhece quanto as características geoquímicas e bioquímicas. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é identificar a composição mineralógica e química de sedimentos e sua influência nas folhas de manguezal de *Rhizophora mangle* e registrar a contribuição para o conhecimento desses ambientes e sua qualidade ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado nos mangues do estuário do Rio Ceará localizado no município de Fortaleza do estado do Ceará (figura 1), no limite oeste do município de Fortaleza (latitude 03° 35'-03°45'S e longitude 38°35'-38°40' WGr), sendo formado pela junção dos rios Ceará e Maranguapinho, com grande parte do seu leito na área metropolitana de Fortaleza. De acordo com Brandão (1998) coberturas Colúvio-Eluviais, dunas fixas, dunas móveis, depósitos flúvios-aluvionares e de mangues estão presentes. Segundo Aguiar (2004) a área integra a região climática do tipo "AW", da classificação do Köppen, correspondente ao macroclima de faixa costeira de clima tropical chuvoso, quente e úmido, com chuvas de verão e outono. A diferenciação climática sazonal observada para a área permite caracterizar, dois períodos com características distintas. O primeiro, entre janeiro e junho, corresponde ao verão. É um semestre chuvoso. Com umidade relativa do ar, nebulosidade e temperaturas médias elevadas. Ao contrário, a evaporação e insolação neste semestre são menores. O segundo período corresponde ao inverno, entre julho e dezembro, e apresenta baixas temperaturas médias, baixos níveis de precipitação, de nebulosidade e de umidade relativa do ar, enquanto que as taxas de evaporação e insolação são elevadas.

O bosque de manguezal selecionado apresenta predomínio arbóreo do mangue vermelho *Rhizophora mangle* frequente nas margens de manguezal, onde o sedimento é mais inconsolidado e com impacto direto pelas marés, se sustentando por raízes que partem do tronco, escoras e raízes que partem dos galhos, adventícias.

As amostragens foram realizadas na maré baixa com doze pontos aleatórios cobrindo um considerado trecho do estuário. Os sedimentos superficiais foram retirados entre as raízes e acondicionados em sacos plásticos devidamente lacrados e etiquetados. Em laboratório, logo após a coleta, as amostras foram preparadas com secagem em estufa, quarteamento, peneiramento até a fração argila e preservadas em frascos de polietileno vedados até o momento da análise.

Utilizou-se de técnicas analíticas tais como: Difrações de Raio-X (DRX), Fluorescência de Raio-X (FRX) e as feições dos sedimentos por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV-EDS) modelo TM3000TABLETOP da HITHACHI, EDS SWIFTED 3000 da HITHACHI do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, o DRX RIGAKUZS DMAXB gerador de 2KW com banco de dados PCPDFWIN (JCPDS-ICDD), software X-PERT HIGHSCORA e o FRX RIGAKUZSX II mini com tubo de paládio e voltagem de 40KV E 30 MA pertence ao laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFC.

Já as folhas foram escolhidas as saudáveis (folhas verdes), etiquetadas e embaladas mantidas em sacos plástico até o transporte ao laboratório, sendo sua secagem feita em temperatura ambiente. Após todo o processo de secagem foram submetidas à moagem em um moinho de disco, para análise dos tecidos foliares foi utilizado o método de Fluorescência de raios-X.

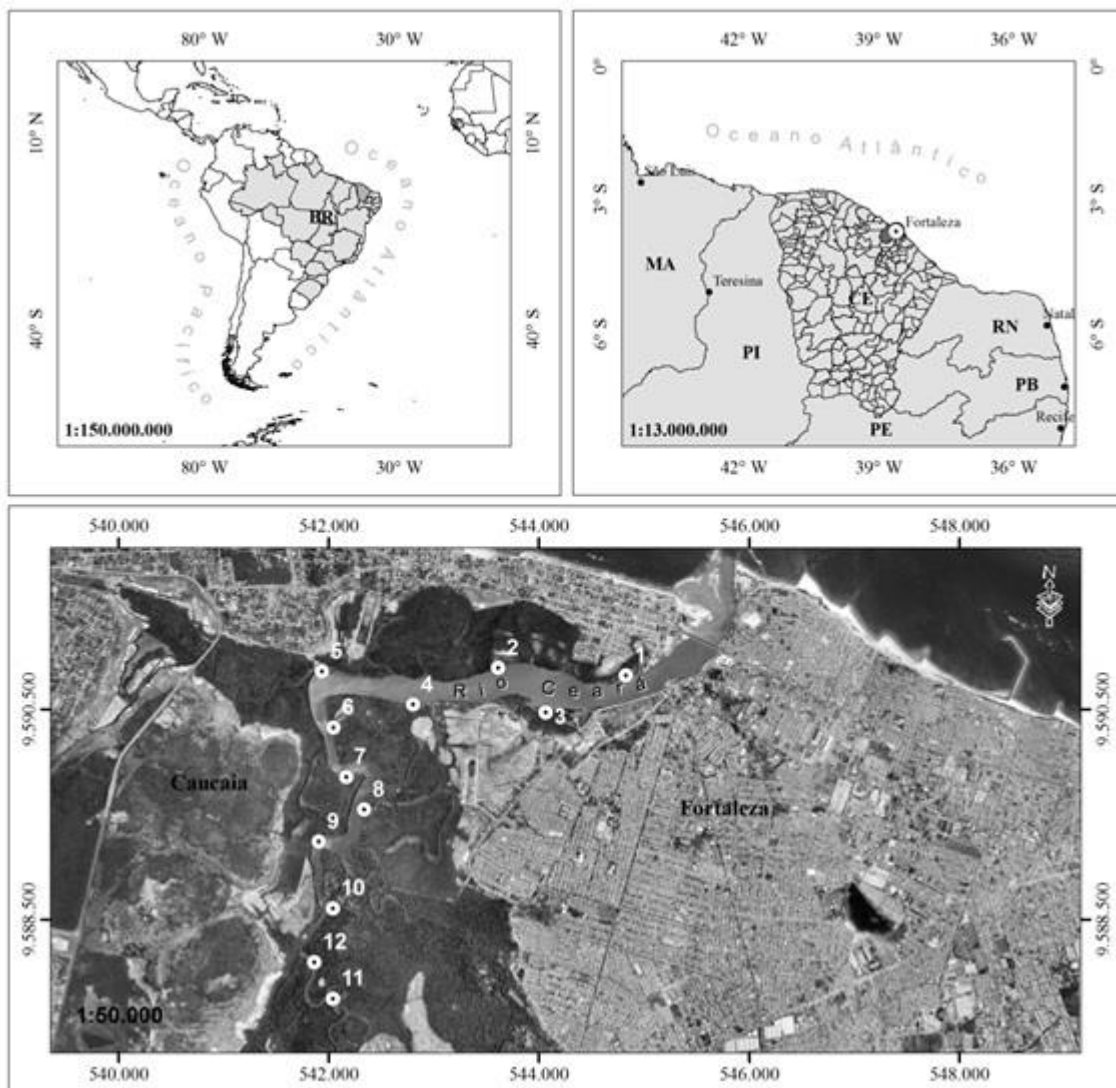


Figura 1 Mapa de localização do estuário do rio Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil. Localizando os doze pontos trabalhados ao longo do perfil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabelas 1-Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Ceará, valores em %

Elementos	Amostras												Media
	A1SP1	A1SP2	A1SP3	A1SP4	A1SP5	A1SP6	A1SP7	A1SP8	A1SP9	A1SR10	A1SP11	A1SP12	
Na ₂ O	6,63	1,05	0,64	ND	0,40	ND	ND	ND	ND	7,31	ND	ND	1,33
MgO	ND	ND	0,69	0,66	ND	ND	ND	ND	0,97	ND	1,02	0,35	0,31
Al ₂ O ₃	7,59	6,41	8,32	7,40	9,91	8,69	8,12	9,05	9,88	9,89	9,79	8,35	8,62
SiO ₂	59,28	52,26	43,78	45,26	32,57	29,74	31,95	36,85	30,06	24,84	36,47	53,02	39,67
SO ₃	2,04	4,80	2,43	2,75	4,15	3,90	4,21	5,13	3,93	3,83	4,81	8,02	4,17
P ₂ O ₅	ND	ND	0,43	ND	0,41	ND	ND	0,60	0,38	0,23	ND	ND	0,17
Cl	4,65	9,05	3,81	5,14	2,62	7,34	7,98	5,54	7,28	4,13	6,74	3,92	5,68
K ₂ O	8,15	8,63	5,65	6,57	4,23	3,87	5,33	5,88	4,68	3,22	5,21	8,71	5,84
CaO	5,91	4,95	13,21	14,95	20,16	23,36	19,09	11,74	22,60	30,78	14,51	5,22	15,54
TiO ₂	1,55	1,65	3,32	2,36	2,56	2,48	2,82	3,11	2,31	2,40	2,49	2,00	2,42
MnO	ND	ND	0,24	ND	0,20	0,18	0,18	0,17	0,17	0,20	0,18	ND	0,13
Cr ₂ O ₃	0,50	0,54	ND	0,28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,22
Fe ₂ O ₃	9,93	9,16	16,16	0,17	21,73	19,72	19,77	21,63	20,13	21,98	18,42	10,34	15,76
CuO	0,41	0,12	0,08	13,50	0,08	0,11	0,16	0,10	0,12	0,09	0,12	ND	1,24
Br	0,06	0,06	0,08	ND	0,07	0,09	0,09	0,39	0,07	0,12	0,08	ND	0,08
Rb ₂ O	0,09	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
SrO	0,21	0,14	0,27	0,30	0,45	0,51	ND	0,13	0,37	0,40	0,24	0,08	0,26
CdO	ND	0,75	0,15	ND	ND	ND	0,09	ND	ND	0,59	ND	ND	0,13
ZrO ₂	ND	ND	0,57	0,60	0,44	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,13
Y ₂ O ₃	ND	0,22	0,38	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Nb ₂ O ₅	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
MoO ₃	ND	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
Ag ₂ O	ND	0,29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
At	ND	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
ThO ₂	ND	0,09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,00
PuO ₂	ND	0,13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01

ND – Não Detectado

Sedimento

A análise elementar qualitativa, a partir da Fluorescência de raios-X (tabela 1), obteve-se maiores valores médios (12 amostras); no óxido de sílica (39,67%), óxidos de ferro (15,76%), óxido de cálcio (15,54%). A sílica de acordo com a literatura em zonas estuarinas sua concentração é maior se comparada em oceanos. O rio Ceará apresenta uma maior concentração em sílica devido a presença de sedimentos arenosos que aumentam de montante para jusante (foz), para os óxidos de ferro sua média mostrou um ambiente propício à presença de elementos traços pois a sulfetação fixa ferro e enxofre e permite a incorporação de alguns destes traços. Os teores de carbonato de cálcio não estão relacionados somente com a fração granulométrica específica, mas também com fontes disponíveis como bioclastos.

Elementos como cádmio foi detectado em três dos doze pontos amostrados, o cádmio segundo Kennish, (1992) mesmo em concentrações baixas mostra uma toxicidade muito elevada para organismos aquáticos e terrestres. Este elemento tende a precipitar em sedimentos anóxicos com conteúdo elevado de matéria orgânica e, conseqüentemente, bioacumulam em toda a cadeia trófica. (Griscom et al., 2000, Chong; Wong, 2000; Lee et al., 2000). O cádmio, não tem ocorrência na natureza em estado puro. É associado principalmente a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre. Pode ser encontrado em rochas sedimentares e fosfatos marinhos. O Cd é transportado e retido nos sedimentos, permanecendo disponível aos ecossistemas aquáticos por longo tempo, já que não é biodegradável.

Entre outros óxidos e elementos menores cujos valores foram abaixo de 5%, tais como: MgO, Rb₂O, Y₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃, Ag₂O, CdO, At, ThO₂, PuO₂, P₂O₅, TiO₂, MnO, Br, SrO, ZrO₂, estão representados na tabela 1.

A Difractometria (a exemplo figuras 3, 5 e 6 dos pontos A1SP11, A1SP10 e A1SP9) evidenciou quartzo como um mineral predominante, secundariamente foi confirmado a presença de ortoclásio, albita, muscovita, halita, microclina e pirita. A presença da caulinita foi evidenciada em apenas um ponto do rio Ceará. Da micromorfologia obtida com auxílio do MEV-EDS vale destaque para a caracterização de: glauconita, pirita framboidal e cubo-octaédrica, halita, e diversos bioclastos (figuras 2, 4.)

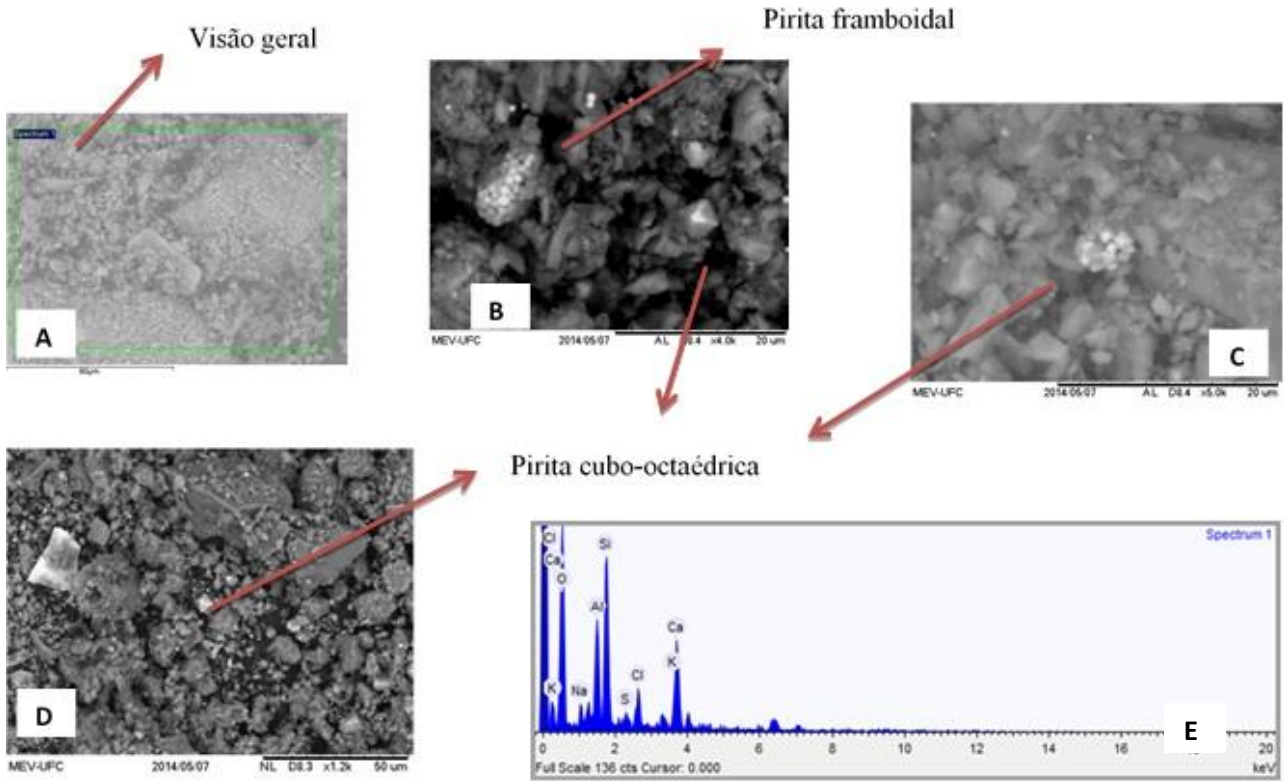


Figura 2- imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP11 com ênfase na pirita.

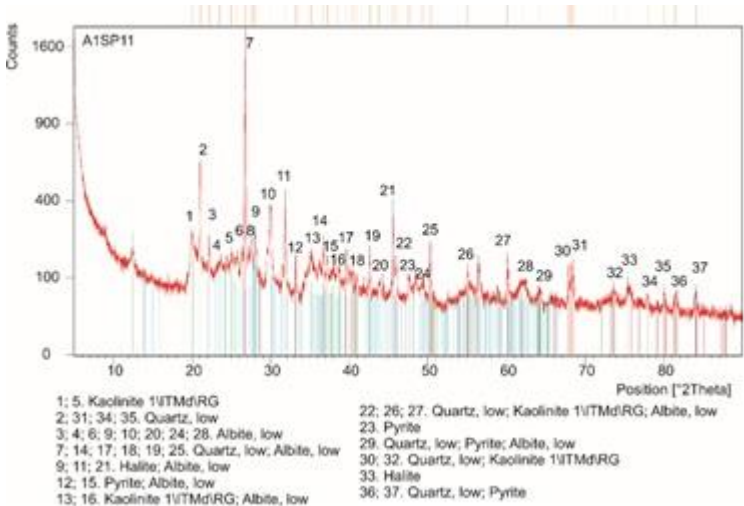


Figura 3- Difractometria (DRX) do ponto A1SP11

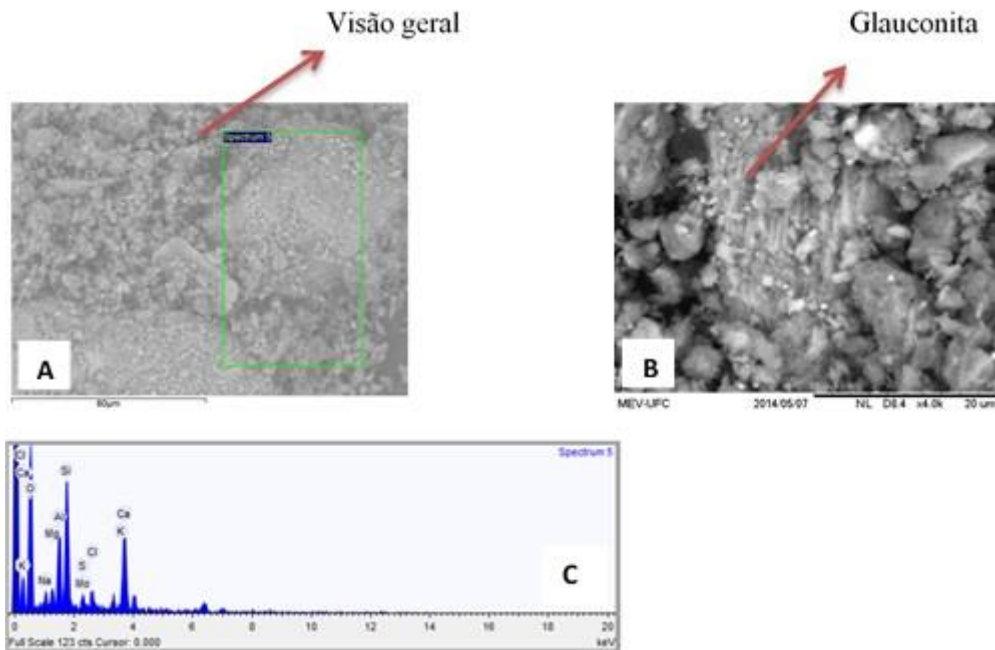


Figura 4- imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP10 com ênfase na Glauconita.

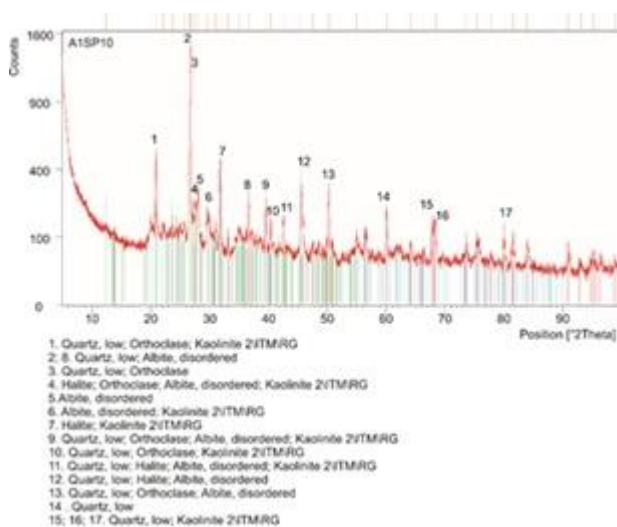


Figura 5- Difratometria do ponto A1SP10

As elevadas quantidades de matéria orgânica e de sais solúveis em decorrência do contato com o mar promove a decomposição da matéria orgânica juntamente com a saturação pela água, produzem solos acinzentados a pretos (com presença de H_2S), pouco consolidados com espessura métrica. Por estarem em ambientes de baixa energia, os sedimentos precipitam por decantação, predomina, portanto, as frações mais finas (silte e argila) nas margens e a fração areia no centro dos canais.

A combinação dos elevados conteúdos de matéria orgânica em condição anaeróbia (presente em regiões de manguezal) acarreta no acúmulo de minerais sulfetados (pirita – FeS_2). Esse processo ocorre em virtude da redução bacteriana do sulfato a sulfeto e seu conseqüente acúmulo sob a forma de pirita. Com auxílio do MEV são vistos cristais de pirita com morfologias cubo-octaédrica e framboidal.

De acordo com o ambiente em que a pirita é gerada, esta pode mudar em morfologia e tamanho de grão. Quando há uma baixa taxa de redução de sulfato, a formação de pirita nestes ambientes é considerada lenta, originando a pirita framboidal. Entretanto onde se tem alta concentração de matéria orgânica com rápida redução de sulfato, ocorre uma rápida formação da pirita, há casos de formação de pirita em questão de horas ou dias, gerando, naturalmente o crescimento de pirita na forma de pequenos cristais cúbicos. Em regiões mais distais a presença de matéria orgânica e condição sulfato-redutora menos atuante, formam-se cristais frambóides, já quando ocorre maior mortalidade de organismos, a atuação de bactérias torna o meio altamente redutor, o que favorece a ocorrência dos cubo-octaédricos (Huerta et al., 1990; Huerta et al., 1992; Morse et al., 1994).

Os argilominerais em ambientes estuarinos podem apresentar-se como alóctone (caulinitas e micas) ou autóctone. Os de origem autóctone podem ser precipitados de forma direta (halmirólise) e a transformação, a partir de um mineral primário. Já os alóctones podem ter fontes multivariadas, sendo de difícil detecção do protólito.

As condições físico-químicas do meio podem explicar boa parte da formação *in situ* dos argilominerais, sobretudo devido às condições halomorficas. O halomorfismo (meio concentrado em sais e com valores de pH entre 5,0 e 9,6 (os valores de pH para o manguezal do estuário do rio Ceará variaram de 7,36 a 8,32 corroborando com os valores supracitados), gerado pela influência do mar, e o hidromorfismo (meio não-percolante), original da saturação de água nos solos de mangue, inviabilizam o intemperismo hidrolítico (perda de sílica e bases), comum em solos bem drenados. Portanto, o principal intemperismo é o salinolítico (o que facilita o processo de bissialitização). Neste processo ocorre a hidrólise parcial e formação de silicatos de alumínio. Boa parte do alumínio identificado nos sedimentos, através da fluorescência (em média 8% de cada amostra), está contido na estrutura de argilominerais. Há interações do material argiloso com os sulfetos de ferro e os frambóides (sendo comprovado pela análise de EDS) sugerindo que as argilas nestes ambientes apresentam-se sulfidizadas pela difusão do H_2S .

Os argilominerais identificados na área mostrou como mineral componentes a caulinita, montronita e dickita.

No Rio Ceará a interferência antrópica fica evidenciada com a identificação de: Nb_2O_5 , MoO_3 , Ag_2O , CdO , At , ThO_2 , PuO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Br , SrO . A fonte para essa anomalia ainda é indistinta, contudo o ambiente marinho ou mesmo estuarino não são fontes destes elementos supracitados.

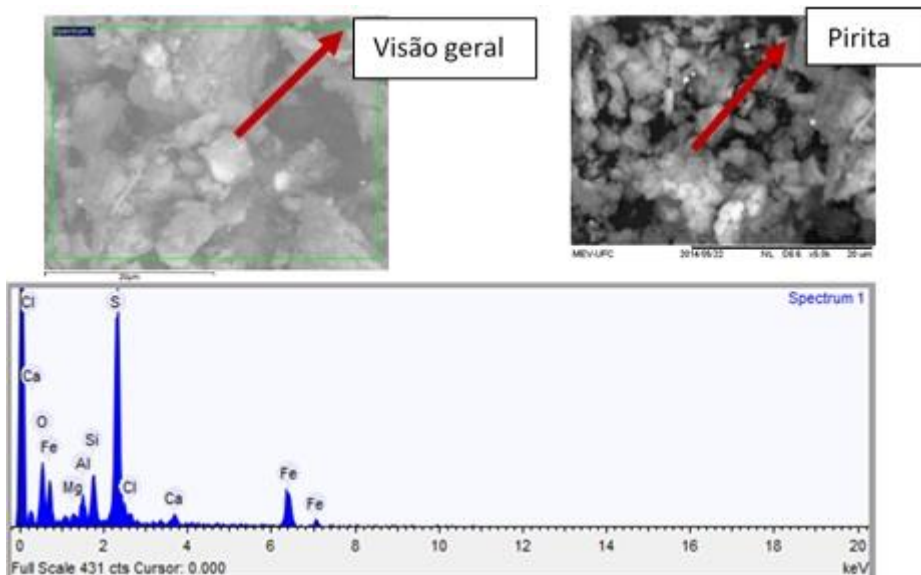


Figura 6- imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A1SP9 com ênfase na pirita.

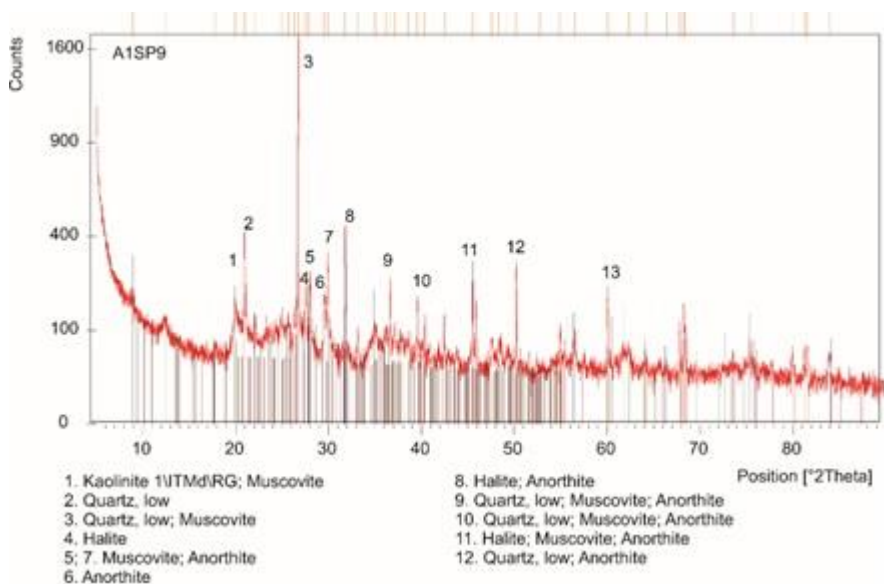


Figura 7- Difractometria do ponto A1SP9

Vegetação

Os teores de elementos químicos nas amostras de *Rhizophora mangle*, procedentes dos doze pontos, acham-se expressos na tabela 2.

Tabelas 2-Fluorescência de raios-X das folhas de *Rhizophora mangle* do estuário do rio Ceará, valores em %.

Elementos	Amostras												Media
	A1FRP1	A1FRP2	A1FRP3	A1FRP4	A1FRP5	A1FRP6	A1FRP7	A1FRP8	A1FRP9	A1FPR10	A1FPR11	A1FPR12	
Al ₂ O ₃	0,00	0,81	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,13
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	1,27	0,00	0,00	0,00	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23
MgO	0,00	0,00	0,00	ND	0,00	0,00	0,00	0,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
SiO ₂	0,43	0,00	0,00	0,67	0,00	0,70	0,00	0,89	0,77	ND	0,70	0,43	0,38
P ₂ O ₅	1,42	1,58	0,00	1,39	0,00	1,44	0,93	1,97	1,50	1,57	1,69	4,67	1,51
SO ₃	3,63	4,19	4,37	4,86	5,74	3,59	4,45	7,08	4,13	4,41	4,79	29,35	6,72
Cl	24,61	31,55	35,15	30,20	23,05	30,99	28,89	38,41	37,04	40,11	23,28	0,00	28,61
K ₂ O	21,59	24,34	22,98	22,35	22,44	21,53	18,84	28,34	23,50	33,31	21,10	25,83	23,85
CaO	43,68	35,71	32,97	32,15	44,74	38,23	41,09	19,80	31,04	19,19	36,18	35,77	34,21
MnO	1,62	1,15	1,41	1,61	1,22	1,29	1,18	0,00	1,08	0,00	2,11	1,72	1,20
Fe ₂ O ₃	1,31	1,26	1,89	2,27	2,20	1,17	1,86	1,35	0,75	0,00	1,39	1,39	1,40
Br	0,60	0,22	1,24	0,91	0,60	0,44	0,73	0,16	0,20	1,41	0,82	0,54	0,65
SrO	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,27	0,51	0,00	0,00	0,00	0,72	0,30	0,19
CdO	1,90	0,00	0,00	1,80	0,00	0,00	1,93	0,00	0,00	0,00	0,00	1,95	0,63
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,22	0,00	0,60

O alumínio no rio Ceará (Tabela 2) apresentou uma variação entre 0,37 e 0,81% em três pontos de coleta (A1FRP2, A1FRP6, A1FRP10) sendo o ponto A1FRP2 o maior valor e o ponto A1FRP6 o menor valor registrado e apresentou média (0,13%). O alumínio tem sido muito estudado, pois os solos tropicais têm reação ácida com alta concentração do Al^{+3} tóxico. A presença deste elemento pode debilitar e reduzir o crescimento das raízes, interferindo na absorção de nutrientes como P, Mg, Ca e K (Freitas et al., 2006). O estresse com alumínio aumenta a massa molecular de hemicelulose da parede celular deixando-a rígida, inibindo o alongamento das raízes (Zakir hossain et al., 2006).

O sódio foi detectado em dois pontos dos doze trabalhados, variou entre 1,27 e 1,54%. O maior valor ocorreu no ponto A1FRP8 e o menor no ponto A1FRP4.

O magnésio foi quantificado em apenas um ponto em ambas as áreas e teve uma média de 0,04%, o silício variou de 0,43 a 0,89%. O maior valor ocorreu no ponto A1FRP8 e o menor no A1FRP1 e A1FRP12.

O magnésio é o segundo componente em abundância na água do mar, porém de menor concentração nos tecidos das plantas de mangue (Weishaupl, 1981), corroborando com nossos resultados, segundo Joshi *et al.*, (1974) os mangues não tem mais do que 1% de Mg e a elevação desse elemento no tecido das plantas provoca inibição do processo fotossintético e da síntese de clorofila.

As concentrações de fósforo e enxofre variaram de 0,93 a 4,67% e de 3,59 a 29,35%.respectivamente. Os maiores valores ocorreram no ponto A1FRP12 e os menores nos pontos A1FRP7 e A1FRP6. Com relação à função biológica o silício, fósforo e o enxofre estão classificados como elementos estruturais. A baixa porcentagem (média) de P tanto no solo (0,17%) quanto foliar (1,51%) pode ser um fato limitante ao crescimento dessa espécie nesse ambiente.

As concentrações de cloro no rio Ceará variou de 0 a 40,11% , O maior valor ocorreu no ponto A1FRP10, o cloro apresentou valores elevados em todos os pontos exceto no A1SP12 onde o registro foi zero.

As concentrações de potássio e cálcio tiveram variações de 18,84 a 33,31% e 19,19 a 44,74% respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A1SP7, A1SP10 e os menores nos pontos A1SP7, A1SP10.

Conforme Bernini (2006) a correlação entre K e Ca, verificada pode ser explicada pelo processo de absorção de K pelas raízes da planta que é ativo e que pode atingir seu máximo em presença de Ca no meio, ou ser inibido com o excesso deste e, assim, contribuir diretamente para a diminuição da concentração de K nas folhas. Dessa forma, um aumento na concentração de cálcio nas folhas pode estar associado a uma redução da entrada de potássio nas células, corroborando com os valores encontrados nessa pesquisa, onde o óxido de cálcio é o detentor da maior média entre os analitos na área estudada. Segundo Joshi *et al.*, (1974) acumulação de cálcio encontra-se relacionada especialmente ao desenvolvimento da zona de abscisão em concordância com os processos fisiológicos verificados nas plantas em geral.

As concentrações de manganês variaram no rio Ceará de 0 a 2,11%, sendo o ponto A1FRP11 o de maior valor e os pontos A1FRP8 e A1FRP10 o registro zero. Como as

plantas acumulam mais facilmente Mn devido ao fato deste elemento não formar sulfetos estáveis, era de se esperar que as concentrações de Mn fossem relativamente altas. Essas concentrações são consequência da solubilização do Mn nas condições redutoras típicas do ecossistema manguezal, fazendo com que esteja mais biodisponível em relação aos outros metais.

A concentração de ferro teve uma variação de 0 a 2,27%. O maior valor foi no ponto A1FRP4 e o menor no ponto A1FRP10.

Na função biológica o sódio, manganês, cloro potássio e cálcio são classificados como elementos eletrolíticos. Já o magnésio, manganês e o ferro como elementos enzimáticos.

As concentrações de bromo e estrôncio variaram entre 0,16 a 1,41% e 0 a 0,72% respectivamente. Os maiores valores ficaram nos pontos A1FRP10 e A1FRP11, já os menores nos pontos A1FRP8 e A1FRP1.

As concentrações de cádmio foram registradas em quatro pontos entre os doze coletados e teve uma variação entre 1,80 a 1,95% sendo o ponto A1FRP12 o maior valor e o ponto A1FRP4 o menor valor registrado nessa área. É considerado um elemento tóxico aquele que não se enquadra como um nutriente ou elemento benéfico. Assim, os elementos tóxicos, mesmo em concentrações baixas no ambiente, podem apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal. Como exemplo, tem-se: Al, Cd, Pb, Hg etc.

Nos primeiros pontos (A1SP1 e A1SP2, próximo à foz) havia muitas embarcações com alto índice de oxidação, podendo assim participar também na contribuição da disponibilização de cádmio para o ambiente, uma vez que o mesmo entra na composição das tintas antiencrustante. As maiores concentrações de cádmio ocorreram também em pontos diretamente influenciados pelo despejo de esgotos, em campo foi possível observar a emissão de dejetos entre os pontos A1SP1 e A1SP2. O cádmio existente no ambiente é absorvido e retido por plantas aquáticas e terrestres, pelos animais que se alimentam dessas plantas e, finalmente, pelo ser humano como último membro da cadeia alimentar.

O ródio (Rh) foi encontrado em apenas um ponto com o valor de 7,22% no ponto A1FRP11. O ródio é um elemento considerado tóxico em qualquer valor usado em processos industriais como catalisador automotivo e não apresenta nenhum papel biológico nos seres vivos sendo de origem exclusivamente antrópica.

Na literatura mundial dezesseis elementos químicos são considerados nutrientes de plantas, C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo. Os nutrientes desempenham funções importantes no metabolismo, seja como substrato (composto orgânico) ou em sistemas enzimáticos. Os macronutrientes são exigidos pelas plantas em maiores quantidades: N, P, K, Ca, Mg, S. Os micronutrientes são exigidos pelas plantas em menores quantidades: Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo. Sendo o alumínio e o cádmio um elemento tóxico mesmo em menores quantidades podendo apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal.

CONCLUSÃO

No presente estudo a mineralogia principal é composta por quartzo, halita, ortoclásio, microclina, pirita, calcita, illita e caulinita, a análise semi-quantitativa obtida a partir dos difratogramas para os argilominerais mostra em destaque para a saponita, nontronita, nacrita, dickita, alosita, tousidita.

No Rio Ceará a interferência antrópica fica evidenciada com a identificação de: Nb_2O_5 , MoO_3 , Ag_2O , CdO , At , ThO_2 , PuO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Br , SrO . A fonte para essa anomalia ainda é indistinta, contudo o ambiente marinho ou mesmo estuarino não são fontes destes elementos supracitados. E com relação a esses elementos supracitados nos tecidos foliares identificamos apenas o Br , SrO , CdO , P_2O_5 .

Na avaliação dos elementos traço em sedimentos e folhas alguns estão ligados a nutrição mineral de plantas, determinados teores e condições ambientais os elementos traço podem passar de micronutrientes a tóxicos agindo como agentes contaminantes, dentre eles o Al , Cd e Rh .

Com relação ao cádmio o rio Ceará apresenta concentrações em alguns pontos no sedimento e no tecido foliar, entretanto foi notado que existem pontos onde ocorre a concentração de cádmio no tecido foliar e não ocorre no respectivo sedimento onde podemos inferir que essa concentração presente no tecido foliar possa ser outra via diferente do sedimento/solo e transferido para o tecido vegetal da *Rhizophora mangle*.

Os estudos geoquímicos mostram que o estuário do Rio Ceará apresenta assinatura química similar a outros estuários, contudo as detecções de alguns elementos traços mostram a influência antrópica para o sistema solo/planta, testes de toxicidade são bons marcadores para determinar o grau de contaminação da macroflora dentre eles a Peroxidase (POX) e Catalase (CAT) (ensaios enzimáticos relacionados com o estresse na planta causados por metais pesados), ambos sendo desenvolvidos nos trabalhos futuros desta pesquisa.

Atualmente podemos classificar a qualidade ambiental do estuário do rio Ceará como moderadamente contaminado, porém um acompanhamento dos elementos tóxicos a vegetação citados faz-se necessário a esse ecossistema.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão de bolsa. Ao CNPq pela concessão de bolsa de produtividade de pesquisa ao segundo autor. Aos laboratórios citados.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; MAIA, S.R.R. Copper and Zinc Geochemical Distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho River Estuary (CE). 4th International Symposium Environmental geochemistry In Tropical Countries **R.J. Brasil, Book of Abstracts**; volume único; 406-408, 2004.
- BERNINI, E., SILVA, M. A. B. da, CARMO, T. M. S. do, CUZZUOL, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v.29, n.4, p.689-699, 2006.

- BRANDÃO, R.L. **Diagnóstico Geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza**, 88p. 1998.
- CHONG, K; Wong, W.X. Bioavailability of sediment-bound Ca, Cr and Zn to the green mussel *Perna viridis* and the Manila Clam *Ruditapes philippinarum*. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** v. 255, p.255-275, 2000.
- CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a La ecología Del manglar**. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnología de la Unesco para América Latina y El Caribe, 109p. 1983
- FREITAS, F.A., KOPP, M.M., SOUSA, R.O.; ZIMMER, P.D.; CARVALHO, F.I.F.; OLIVEIRA, A.C. Absorção de P, Mg, Ca e K e tolerância de genótipos de arroz submetidos a estresse por alumínio em sistemas hidropônicos. **Cienc. Rural** , v.36, n.1, p.72-79, 2006.
- GRISCOM, S. B.; FISHER, N. S.; LUOMA, S. N. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels. **Environmental Science and Technology**. v.34, p.91-99, 2000.
- HUERTA-DIAZ, M. D.; MORSE, J. W.; **Geochim. Cosmochim. Acta**, 56, 2681, 1992.
- HUERTA-DIAZ, M. D.; MORSE, J. W.; **Mar. Chem.** 29, 119, 1990.
- JOSHI, G.V., JAMALE, B.B., BHOSALE, I. Ion regulation in mangroves. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM BIOLOGY AND MANAGEMENT MANGROVE, 1974, Honolulu. Proceedings .Flórida: Institute Food and Agriculture! **Sciences**, v.2, p.595-607, 1974.
- KENNISH, M. J. **Ecology of estuaries: antropogenic effects**. Marine Science Series. USA, CEC Press, 1992.
- LEE, B. G.; GRISCOM, S. B.; LEE, J. S.; CHOI, H. J.; KOH, C. H.; LUOMA, S. N.; FISHER, N. S. Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. **Science**, v. 287, n. 5451, p. 282-284, 2000.
- MARIUS, C.; Lucas, J. Holocene mangrove swamps of West África: sedimentology and soils. **Journal of African Earth Science**, v.12.p.41-54, 1991.
- MORSE, J. W.; **Mar. Chem.**, 46, 1, 1994.
- PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. **Advances. Agronomy**, v.24, p.29-96, 1972.
- PRAKASA, R. M.; SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, v.6, n.2, p.81-86, 1987.
- SCHAEFFER-NOVELLI. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/10, 56p. 1999.
- SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1222p. 1998.
- VANNUCI, M., What is so special about mangroves? **Braz. J. of Biol.** 1(4): p.599-603. 2001.
- WEISHAUPL, L. **Plantas de mangue: contribuição ao conhecimento de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. (Combretaceae)**. São Paulo: USP, 1981, 157p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Botânica do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 1981.
- ZAKIR HOSSAIN, A.K.M.; KOYAMA, H.; HARA, T. Growth and cell wall properties of two wheat cultivars differing in their sensitivity to aluminum stress. **Journal of Plant Physiology** ,v.163,n.1, p.39- 47, 2006.

6 BIOGEOQUÍMICA DO MANGUEZAL DE *Rhizophora mangle* L. NO RIO COREAÚ, FORTALEZA, BRASIL

MANGROVE BIOGEOCHEMISTRY FROM *Rhizophora mangle* L. IN THE COREAÚ RIVER, FORTALEZA, BRAZIL

Queilane Lemos de Sousa Gomes Chaves¹, Christiano Magini¹, Joel Pedrosa Sousa¹, Herdivânia Pires de Sousa¹, Rafael Mota de Oliveira¹

(1) Curso de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, 2977 Campus do Pici-Bloco 912, Fortaleza (CE), CEP 60440-554. (qlgchaves@gmail.com; magini2005@hotmail.com)

RESUMO

A composição geoquímica de sedimentos da rizosfera e a capacidade de acumulação de elementos químicos nos tecidos foliares da espécie de *Rhizophora mangle* L. (mangue-vermelho) foram analisadas com técnicas de Fluorescência (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) auxiliando na identificação e quantificação dos elementos químicos e minerais presentes no estuário do rio Coreaú localizado no município de Camocim, Ceará-Brasil. A mineralogia principal é composta por quartzo, halita, albita, ortoclásio, microclina e muscovita a análise semi-quantitativa obtida a partir dos difratogramas para os argilominerais mostra em destaque ortoclásio, muscovita, sanidina, dickita e albita. As análises por MEV da micromorfologia detectaram a presença de pirita e elementos a exemplo do silício, cloro e ferro em todos os pontos. A análise elementar qualitativa, a partir da (FRX) obteve-se maiores valores médios (12 amostras) em óxidos de sílica (32,30%), ferro (15,65%), cálcio (30,52%) e alumínio (8,06%). Os dados confirmaram a atuação do manguezal como barreira biogeoquímica ao trânsito de metais pesados. Atualmente podemos classificar o manguezal de *Rhizophora mangle* L. do estuário do rio Coreaú como fracamente contaminado, entretanto, torna-se desejável uma amostragem periódica para um melhor entendimento da dinâmica desse ambiente.

Palavras-chave: Geoquímica de mangue; Metais pesados; Química de folhas; *Rhizophora mangle* L.

ABSTRACT

The geochemical composition of the rhizosphere sediments and the capacity of accumulation of chemical elements in the foliar tissues of the species of *Rhizophora mangle* L. (red mangrove) were analyzed using Fluorescence (FRX) and Scanning Electron Microscopy (MEV-EDS) techniques to identify and quantify the chemical and mineral elements present in the Coreaú river estuary located in the municipality of Camocim, Ceará-Brazil. The main mineralogy is composed of quartz, halite, albite, orthoclase, microcline and muscovite. The semi-quantitative analysis obtained from the diffractograms for clay minerals shows orthoclase, muscovite, sanidine, dickite and albite. MEV analyzes of micromorphology detected the presence of pyrite and elements such as silicon, chlorine and iron at all points. The qualitative elemental analysis, from (FRX), obtained higher average values (12 samples) in silica (32.30%), iron (15.65%), calcium (30.52%) and aluminum oxide (8.06%). The data confirmed the performance of the mangrove as a biogeochemical barrier to the transit of heavy metals. Currently we can

classify the *Rhizophora mangle* L. mangrove of the Coreaú river estuary as poorly contaminated, however, it is desirable to periodically sample for a better understanding of the dynamics of this environment.

Keywords: Mangrove geochemistry; Heavy metals; Leaf chemistry; *Rhizophora mangle* L.

INTRODUÇÃO

Em termos de sedimentação, os estuários são ambientes muito complexos. Uma razão principal para isto, é que os sedimentos podem ter várias origens. Estes sedimentos incluem fontes fluviais e marinhas. Gorsline (1967), concluiu que a maioria dos sedimentos nos estuários é derivada de fontes marinhas e que quando sedimentos transportados pelos rios são dominantes num estuário, este progredirá para um delta. Devido a essas várias fontes sedimentares e ao próprio movimento de fluxo e refluxo das marés que proporciona a ressuspensão e redeposição do material já depositado, fica difícil e limitada à interpretação geoquímica dos processos sedimentares estuarinos. Isto é particularmente relevante na avaliação dos efeitos de poluição dos sedimentos estuarinos, porque muitos dos maiores rios do mundo são centros de desenvolvimento urbano e social. Devido a isto, os rios são usados para descarga de rejeitos industriais, rurais e urbanos, cujo destino final é o mar.

As pesquisas realizadas nos manguezais brasileiros geralmente enfocam os processos biológicos ou biogeoquímicos envolvendo a flora e fauna, mas, tendo em vista que efluentes tóxicos geralmente põem em risco a qualidade da água e dos sedimentos consequentemente causando efeitos insalubres no ecossistema, alterando a composição de populações, ou representando outro perigo sutil ou desconhecido, o conhecimento das características geológicas desses ecossistemas, especialmente no que concerne aos aspectos geoquímicos e mineralógicos dos sedimentos lamosos precisam ser conhecidos (Berrêdo et al., 2008) e principalmente desenvolvidos no nordeste brasileiro, já que os sedimentos apresentam uma assinatura dos tipos de elementos, contaminantes ou não, de uma determinada região.

As concentrações dos elementos nas folhas de mangue não se correlacionam com o conteúdo de nutrientes do sedimento, revelando a absorção diferencial dos íons pelas plantas (Lacerda *et al.* 1986, Medina et al., 2001). Dessa forma, o manguezal pode atuar como eficiente barreira biogeoquímica ao trânsito de metais pesados em áreas costeiras, através da imobilização de metais nos sedimentos sob formas não biodisponíveis que, juntamente com certas adaptações fisiológicas típicas das árvores de mangue, reduzem sensivelmente a absorção de metais pesados pelas plantas (Aragon et al. 1986, Silva et al., 1990, Lacerda 1997).

O mangue-vermelho (*Rhizophora mangle* L.) das áreas estudadas representa importante bioma da costa nordeste brasileiro sobre os quais pouco se conhece quanto às características geoquímicas e bioquímicas. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é identificar a composição mineralógica e química de sedimentos da rizosfera e sua influência nas folhas de manguezal de *Rhizophora mangle* L. e registrar a contribuição para o conhecimento desses ambientes e sua qualidade ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estuário do rio Coreaú (figura 1) está localizado no litoral extremo oeste do Ceará no município de Camocim, 2°56'S - 40°48'W, O município de Camocim localiza-se a cerca de 360 km da capital Fortaleza e tem como principais vias de acesso a BR- 222, CE – 354, CE – 178 e a CE- 085. O rio Coreaú tem suas nascentes no sopé do Planalto da Ibiapaba e percorre parte da depressão periférica local, até chegar ao litoral onde encontra-se o seu baixo curso. Tem como principais afluentes os rios São Mateus, do Meio, Imburana e Fortuna, possuindo duas grandes ilhas no estuário, a dos Amores e Trindade, tendo ainda uma grande extensão de praia junto à margem direita de sua desembocadura e, à margem esquerda, um conjunto de falésias vivas e a cidade de Camocim.

O bosque de manguezal selecionado apresenta predomínio arbóreo do mangue vermelho *Rhizophora mangle* frequente nas margens de manguezal, onde o sedimento é mais inconsolidado e com impacto direto pelas marés, se sustentando por raízes que partem do tronco, escoras e raízes que partem dos galhos, adventícias.

As amostragens foram realizadas na maré baixa com doze pontos aleatórios cobrindo um considerado trecho do estuário. Os sedimentos superficiais foram retirados entre as raízes (rizosfera) e acondicionados em sacos plásticos devidamente lacrados e etiquetados. Em laboratório, logo após a coleta, as amostras foram preparadas (secagem em estufa, quarteamento, peneiramento até a fração argila) e preservadas em frascos de polietileno vedados até o momento das análises.

Utilizou-se de técnicas analíticas tais como: Difrações de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX) e as feições dos sedimentos por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) modelo TM3000TABLETOP da HITHACHI, EDS SWIFTED 3000 da HITHACHI do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. O DRX RIGAKUZS DMAXB gerador de 2KW com banco de dados PCPDFWIN (JCPDS-ICDD), software X-PERT HIGHSCORA e o FRX RIGAKUZSX II mini com tubo de paládio e voltagem de 40KV E 30 MA pertence ao laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFC.

Já as folhas foram escolhidas as saudáveis (folhas verdes), etiquetadas e embaladas mantidas em sacos plástico até o transporte ao laboratório, sendo sua secagem feita em temperatura ambiente. Após todo o processo de secagem foram submetidas à moagem em um moinho de disco, para análise dos tecidos foliares foram utilizados o método de Fluorescência de raios-X.

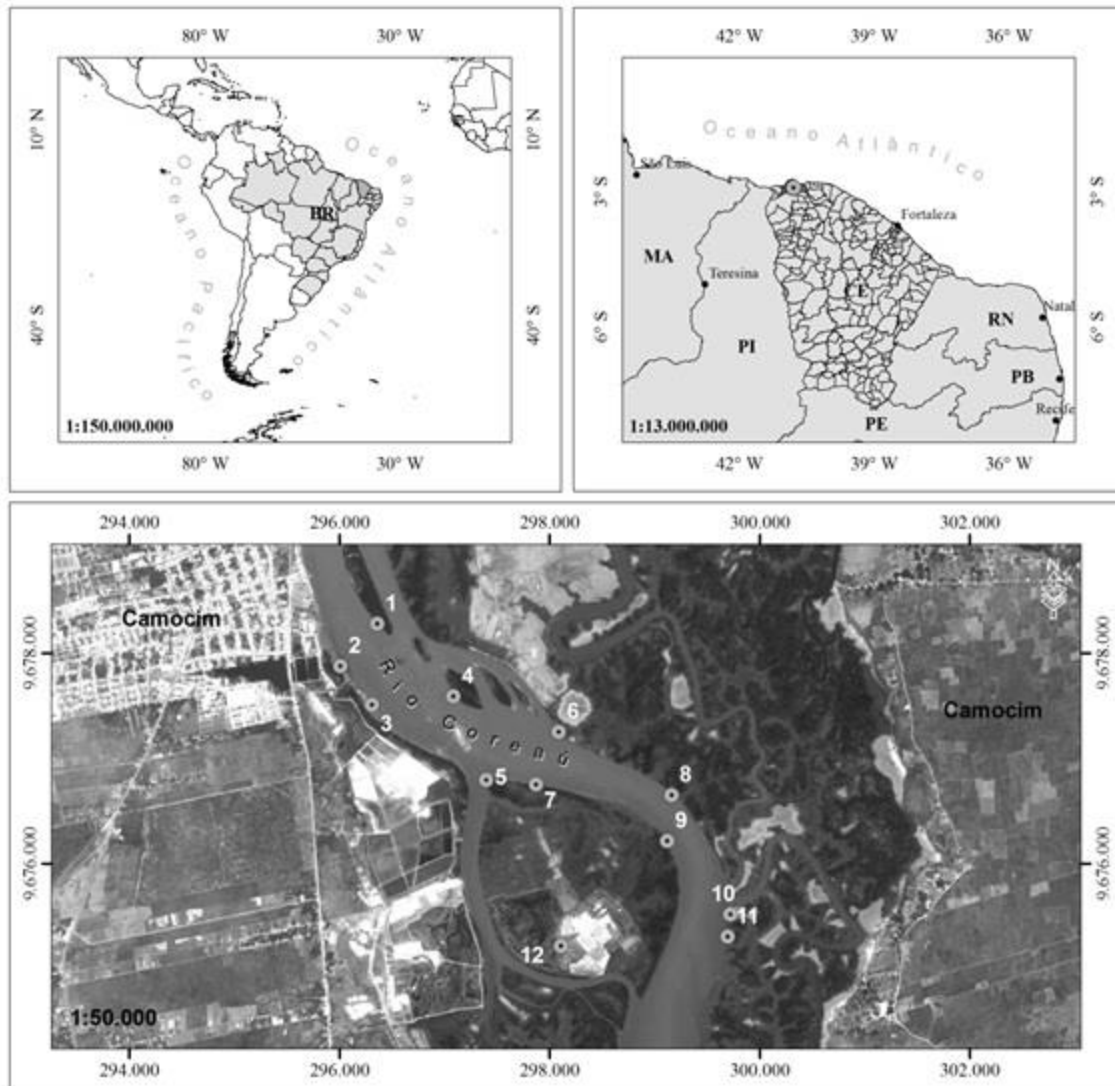


Figura 1- Mapa de localização do estuário do rio Coreáú, Fortaleza, Ceará, Brasil. Localizando os doze pontos trabalhados ao longo do perfil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sedimentos

Tabela 1-Fluorescência de raios-X dos sedimentos do estuário do rio Coreaú, valores em %.

Elementos	Amostras												Media
	A2SP1	A2SP2	A2SP3	A2SP4	A2SP5	A2SP6	A2SP7	A2SP8	A2SP9	A2SR10	A2SP11	A2SP12	
Na ₂ O	0,76	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,06
MgO	ND	0,89	0,99	ND	ND	ND	ND	0,66	ND	ND	0,64	ND	0,26
Al ₂ O ₃	7,41	6,24	3,82	9,24	6,94	6,36	13,15	6,02	11,35	7,92	10,48	7,73	8,06
SiO ₂	26,55	39,56	26,86	35,85	25,87	26,69	37,13	31,52	35,85	31,57	32,08	38,05	32,30
SO ₃	2,83	3,18	1,24	3,35	2,63	2,94	3,97	2,39	3,41	3,17	3,34	3,00	2,95
P ₂ O ₅	ND	0,26	ND	0,15	0,24	0,18	ND	0,30	ND	ND	ND	0,14	0,11
Cl	5,96	1,87	0,88	2,86	2,63	3,66	3,03	3,20	3,97	2,65	3,22	2,33	3,02
K ₂ O	3,87	2,96	3,25	4,73	3,64	3,74	4,83	4,04	4,15	4,34	4,34	4,43	4,03
CaO	36,25	31,23	52,26	17,74	40,69	38,39	10,52	35,98	21,56	33,65	19,83	28,16	30,52
TiO ₂	2,29	2,16	1,45	2,88	2,28	1,62	2,78	2,49	3,07	3,05	2,86	2,30	2,43
MnO	ND	ND	0,19	0,17	0,27	0,15	ND	0,20	ND	0,23	ND	ND	0,10
Cr ₂ O ₃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe ₂ O ₃	13,45	11,42	8,16	22,33	14,30	15,72	24,18	12,80	16,20	13,01	22,86	13,32	15,65
ZnO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,07	ND	0,12	ND	ND	ND	0,02
CuO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ag ₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,16	ND	0,01
Br	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,01
Rb ₂ O	ND	ND	ND	0,08	ND	0,08	0,06	ND	ND	ND	ND	ND	0,02
SrO	0,50	0,23	0,51	0,27	0,50	0,48	0,11	0,41	0,33	0,41	0,19	0,24	0,35
CdO	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ZrO ₂	ND	ND	0,38	0,35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,30	0,08

ND – Não Detectado

A análise elementar qualitativa, a partir da Fluorescência de raios-X (tabela 1), obteve-se maiores valores médios (12 amostras); no óxido de sílica (32,30%), óxidos de ferro (15,65%), óxido de cálcio (30,52%) e no óxido de alumínio (8,06%) A sílica de acordo com a literatura em zonas estuarinas sua concentração é maior se comparada em oceanos. O rio Coreaú apresenta uma maior concentração em sílica devido à presença de sedimentos arenosos que aumentam de montante para jusante (foz), para os óxidos de ferro sua média mostrou um ambiente propício à presença de elementos traços, pois a sulfetação fixa ferro e enxofre e permite a incorporação de alguns destes traços. Os teores de carbonato de cálcio não estão relacionados somente com a fração granulométrica específica, mas também com fontes disponíveis como bioclastos.

Entre outros óxidos e elementos menores cujos valores foram abaixo de 5%, tais como: MgO, Rb₂O, Y₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃, Ag₂O, At, ThO₂, PuO₂, P₂O₅, TiO₂, MnO, Br, SrO, ZrO₂, estão representados na tabela 1.

A mineralogia principal é composta por quartzo, halita, albita, ortoclásio, microclina e muscovita a análise semi-quantitativa obtida a partir dos difratogramas (figura 2 e 3) para os argilominerais mostra em destaque ortoclásio, muscovita, sanidina, dickita e albita. O quartzo é o mais comum em sedimentos de mangue, presentes nas frações areia e silte, predominante em todas as amostras. As análises por MEV (figuras 4 e 5) da micromorfologia detectaram a presença de pirita, bioclastos e elementos a exemplo do silício, cloro e ferro (figura 6) em todas os pontos, entre os elementos identificados o molibdênio apresentou uma média de 3,6%, ao contrário de alguns outros micronutrientes como o Fe, Mn, CU e Zn, a disponibilidade do Molibdênio aumenta com o aumento do pH do solo sendo elemento essencial para a nutrição das plantas. Boa parte do alumínio identificado nos sedimentos, através da fluorescência (8,06%), esta contido na estrutura de argilominerais, sugere que as argilas nestes ambientes apresentam-se sulfidizadas pela difusão do H₂S.

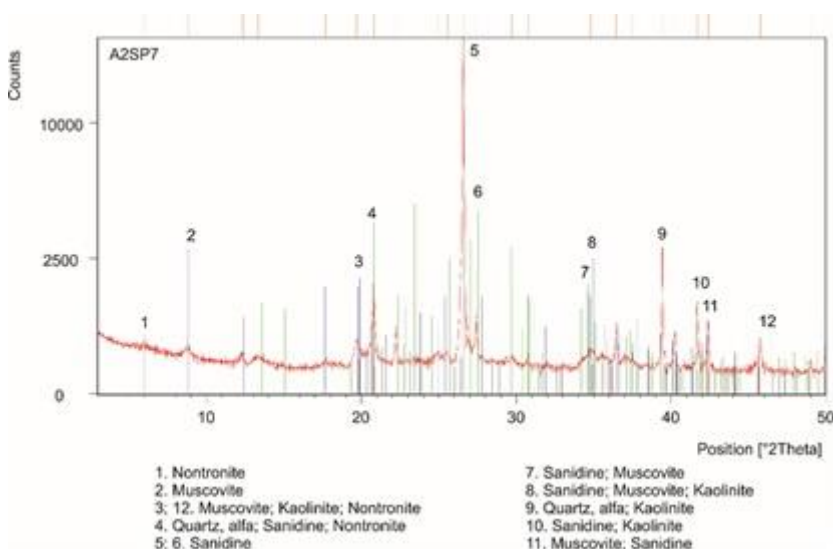


Figura 2- Difratometria (DRX) do ponto A2SP7, mostrando os picos da sanidina.

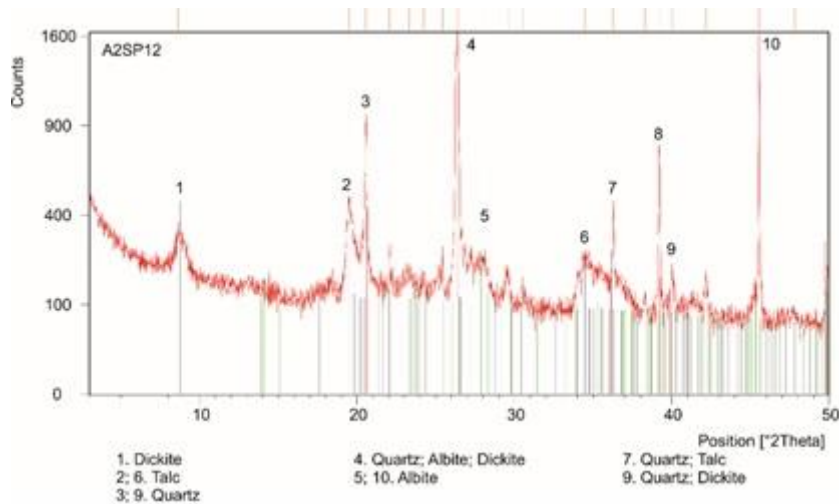


Figura 3- Difratometria (DRX) do ponto A2SP12, mostrando o pico 4 contendo Quartzo, Albite e Dickita, e o pico 10 Albite.

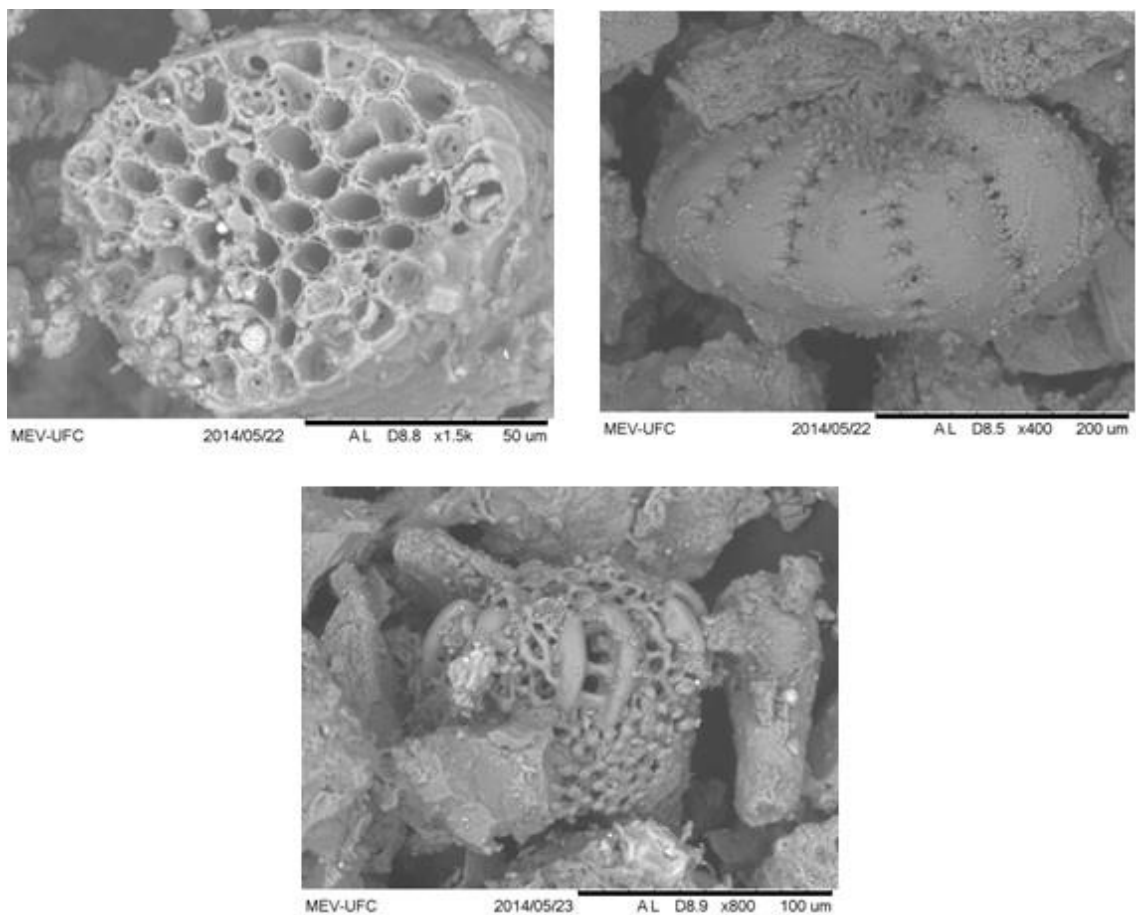


Figura 4- imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) dos pontos A2SP1, A2SP2 com ênfase nos bioclastos presentes nesses pontos.

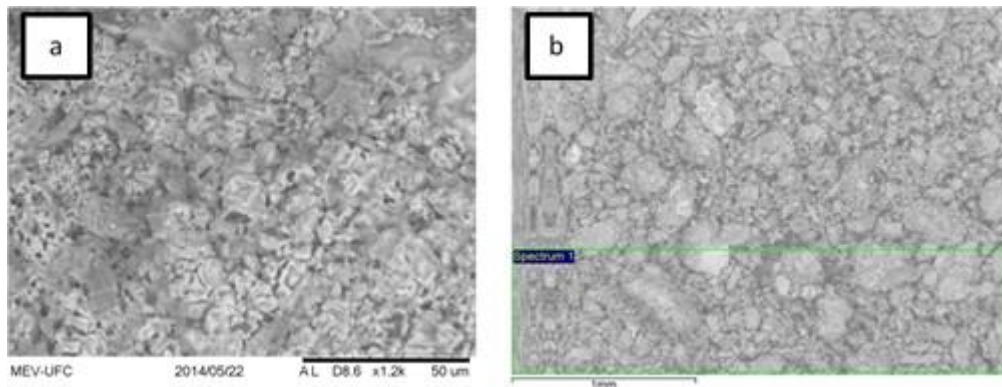


Figura 5- imagens por microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto A2SP2 com ênfase na halita (a), visão geral (b).

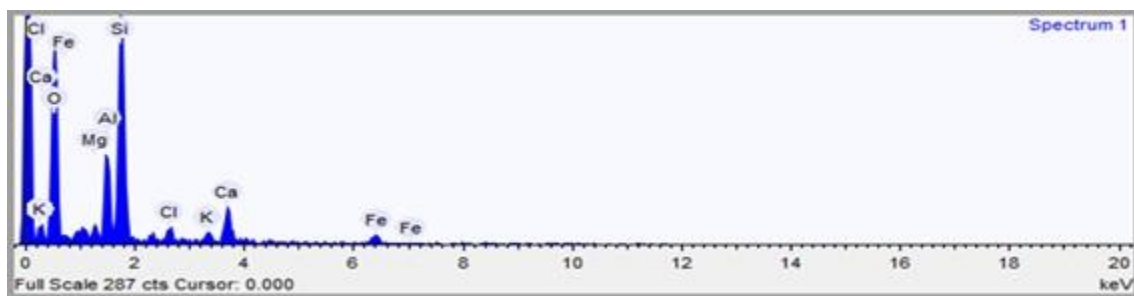


Figura 6- elementos químicos identificados por microscopia eletrônica de varredura acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS) do ponto, A2SP2 com ênfase nos picos de silício, cloro e ferro.

*Tecidos foliares*Tabelas 2-Fluorescência de raios-X das folhas de *Rhizophora mangle* do estuário do rio Coreáú, valores em %.

Elementos	Amostras												Media
	A2FRP1	A2FRP2	A2FRP3	A2FRP4	A2FRP5	A2FRP6	A2FRP7	A2FRP8	A2FRP9	A2FRP10	A2FRP11	A2FRP12	
Al ₂ O ₃	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	0,00	0,00	1,20	0,00	0,00	0,26
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,04
SiO ₂	0,00	0,58	0,56	0,00	1,07	0,00	0,00	1,04	0,61	1,03	0,00	0,00	0,41
P ₂ O ₅	1,03	1,10	0,00	0,99	1,23	0,00	1,04	0,67	1,03	0,00	1,47	0,35	0,74
SO ₃	6,31	6,11	4,18	3,67	3,43	4,47	8,89	3,18	3,78	3,62	6,90	0,99	4,63
Cl	31,14	27,32	34,86	42,80	46,10	40,04	38,53	43,67	39,33	36,37	44,07	4,78	35,75
K ₂ O	16,74	16,22	20,66	18,84	17,62	19,45	14,05	18,56	21,70	3,99	15,84	36,70	18,36
CaO	39,42	44,50	36,22	29,39	25,60	30,95	29,56	29,99	30,07	49,65	29,16	18,40	32,74
MnO	2,44	1,44	1,54	0,76	1,01	1,14	0,99	0,91	1,60	2,40	1,55	34,77	4,21
Fe ₂ O ₃	1,74	1,59	1,23	2,86	3,00	2,15	1,79	1,34	1,67	1,45	0,68	0,87	1,70
Br	0,76	0,35	0,31	0,70	0,94	1,00	0,40	0,17	0,21	0,19	0,34	1,41	0,57
SrO	0,42	0,40	0,00	0,00	0,00	0,38	2,82	0,09	0,00	0,10	0,00	0,22	0,37
CdO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rh ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,08

As concentrações de alumínio no rio Coreaú (Tabela 2) foram registradas em três pontos entre os doze coletados e tiveram uma variação entre 0,28% e 0,31%, sendo o ponto A2FRP6 o maior valor e o ponto A2FRP8 o menor valor registrado nessa área, tendo uma média de 0,07% de Al_2O_3 . O alumínio tem sido muito estudado, pois os solos tropicais têm reação ácida com alta concentração do Al^{+3} tóxico. A presença deste elemento pode debilitar e reduzir o crescimento das raízes, interferindo na absorção de nutrientes como P, Mg, Ca e K (Freitas *et al.*, 2006). O estresse com alumínio aumenta a massa molecular de hemicelulose da parede celular deixando-a rígida, inibindo o alongamento das raízes (Zakir hossain *et al.*, 2006).

As concentrações de sódio tiveram a variação entre 1,20 e 1,93%. O maior valor ocorreu no ponto A2FRP7 e o menor no ponto A2FRP10. Plantas halófitas apresentam uma característica peculiar de elevadas concentrações de Na, que tem a função de controlar a absorção de nutrientes e água do sedimento. Nesse trabalho a baixa concentração de Na (< 1%) pode estar relacionada com a influência fluvial.

O magnésio foi quantificado em apenas um ponto e tiveram uma média de 0,04%. Segundo Larcher (2000), este elemento se encontra na planta sob a forma iônica, formando complexos; faz parte da molécula de clorofila e é importante componente das enzimas. O Mg atua em antagonismo com o Ca, na regulação da hidratação das células e no processo fotossintético e em sinergismo com o Mn e o Zn.

As concentrações de silício ficaram entre 0,56 e 1,07% sendo o ponto A2FRP5 o maior registro e o ponto A2FRP3 o menor, com média (0,41%).

As concentrações de fósforo e enxofre variaram entre 0 a 1,47% e 0,99 a 8,89% os pontos A2FRP11 e A2FRP7 apresentaram os maiores valores de P_2O_5 e SO_3 e os pontos A2FRP3, A2FRP12 os menores.

O fósforo é geralmente limitante para o crescimento vegetal, possuindo um papel no metabolismo basal e nos processos de fosforilação. As bactérias têm um papel essencial sobre a disponibilidade de fósforo, pois, indiretamente, mediam a liberação do ortofosfato dissolvido, a partir dos fosfatos insolúveis no meio. A principal fonte de fósforo para o mangue é o sedimento trazido pela maré (Panitz, 1986).

Ramos e Silva *et al.*, (2007) estudaram a dinâmica de fósforo, no manguezal do rio Potengi-RN, demonstrando que o maior estoque desse elemento encontra-se no sedimento. Os autores observaram ainda, que as árvores de *R. mangle* contribuíram apenas com 23% da reserva total de P (sedimento + árvores). Os tecidos perenes, como a fração troncos, foram a principal reserva para o elemento P em *R. mangle*.

Nas concentrações de cloro a variação ocorreu entre 4,78 e 46,10%, onde o ponto A2FRP5 registrou o maior valor e o ponto A2FRP12 o menor. Sendo o Cloro no rio Coreaú a maior média (35,75%) registrada entre todos os elementos quantificados nessa pesquisa. O cloro está relacionado com as reações fotossintéticas envolvendo o O_2 .

As concentrações de potássio e cálcio tiveram a variação entre 0,28 e 0,31%, 1,20 e 1,93%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos pontos A2SP6, A2SP7 e os menores nos pontos A2SP8, A2SP10. O elemento Ca é um importante componente da parede celular e de várias funções dentro da célula, tendo a capacidade de formar sistemas tampão com os carbonatos, determinando o pH do meio (Schimdt, 1988). Conforme Bernini (2006) a

correlação entre K e Ca, verificada pode ser explicada pelo processo de absorção de K pelas raízes da planta que é ativo e que pode atingir seu máximo em presença de Ca no meio, ou ser inibido com o excesso deste e, assim, contribuir diretamente para a diminuição da concentração de K nas folhas. Dessa forma, um aumento na concentração de cálcio nas folhas pode estar associado a uma redução da entrada de potássio nas células, corroborando com os valores encontrados nessa pesquisa, onde o óxido de cálcio é o detentor da maior média entre os analitos nos dois ambientes estudados.

Ukpong (1997) num estudo em um manguezal na Nigéria mostrou que nutrientes como Ca, Na, Mg e K determinados no sedimento apresentaram uma influência na estrutura da vegetação. A relação da vegetação com os nutrientes do sedimento revela a produtividade do ecossistema.

As concentrações de manganês a variação ocorreu entre 0,76 e 34,77% o maior valor ocorreu no ponto A1FRP12 próximo a nascente e o menor no ponto A2FRP4. Como as plantas acumulam mais facilmente Mn devido ao fato deste elemento não formar sulfetos estáveis, era de se esperar que as concentrações de Mn fossem relativamente altas. Porém exceto o ponto A2FRP12 a média foi menor que a média dos elementos como cloro, cálcio e potássio. Essas concentrações são consequência da solubilização do Mn nas condições redutoras típicas do ecossistema manguezal, fazendo com que esteja mais biodisponível em relação aos outros metais.

Na concentração de ferro a variação foi de 0,68 e 3% sendo o ponto A2FRP5 o maior valor e o ponto A2FRP11 o menor valor. Com relação a sua função bioquímica é sabido que o ferro é um constituinte do fitocromo e proteínas envolvidas na fotossíntese, na fixação de nitrogênio e na respiração.

Na função biológica o sódio, manganês, cloro, potássio e cálcio são classificados como elementos eletrolíticos. Já o magnésio, manganês e o ferro como elementos enzimáticos.

As concentrações de bromo e estrôncio variaram entre 0,17 a 1,41% e 0 a 2,82% os maiores valores foram registrados nos pontos A2FRP12 e A2FRP7 e os menores nos pontos A2FRP8 e A2FRP3.

Na literatura mundial dezesseis elementos químicos são considerados nutrientes de plantas, C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo. Os nutrientes desempenham funções importantes no metabolismo, seja como substrato (composto orgânico) ou em sistemas enzimáticos. Os macronutrientes são exigidos pelas plantas em maiores quantidades: N, P, K, Ca, Mg, S. Os micronutrientes são exigidos pelas plantas em menores quantidades: Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl e Mo. Sendo o alumínio e o cádmio um elemento tóxico mesmo em menores quantidades podem apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal.

São considerados elementos tóxicos aquele que não se enquadra como um nutriente ou elemento benéfico. Assim, os elementos tóxicos, mesmo em concentrações baixas no ambiente, podem apresentar alto potencial maléfico, acumulando-se na cadeia trófica e diminuindo o crescimento podendo levar à morte o vegetal. Como exemplo, tem-se: Al, Cd, Pb, Hg etc. O alumínio tem sido muito estudado pois os solos tropicais têm reação ácida com alta concentração do Al⁺³ tóxico. A presença deste elemento debilita e reduz o crescimento das raízes, interferindo na absorção de nutrientes como P, Mg, Ca e K (Freitas *et al.*, 2006). O

estresse com alumínio aumenta a massa molecular de hemicelulose da parede celular deixando-a rígida, inibindo o alongamento das raízes (Zakir hossain et al., 2006).

O ródio (Rh) foi encontrado em apenas um ponto com o valor 0,08% (A1FRP12). O ródio é um elemento considerado tóxico em qualquer valor usado em processos industriais como catalisador automotivo e não apresenta nenhum papel biológico nos seres vivos.

CONCLUSÃO

No presente estudo minerais comuns ao ambiente de mangue foram identificados mostrando a assinatura mineralógica dessa área. A mineralogia principal é composta por quartzo, halita, albita, ortoclásio, microclina e muscovita a análise semi-quantitativa obtida a partir dos difratogramas para os argilominerais mostra em destaque ortoclásio, muscovita, sanidina, dickita e albita. O quartzo é o mais comum em sedimentos de mangue, presentes nas frações areia e silte, predominante em todas as amostras.

Na avaliação dos elementos traço em sedimentos e folhas alguns estão ligados a nutrição mineral de plantas, determinados teores e condições ambientais os elementos traço podem passar de micronutrientes a tóxicos agindo como agentes contaminantes, entretanto somente o alumínio e o ródio foram detectados no tecido foliar, como tóxicos, não foi detectado a presença do ródio nos sedimentos.

Os estudos geoquímicos mostram que o estuário do Rio Coreá apresenta assinatura química similar a outros estuários, contudo as detecções de alguns metais pesados mostram a influência antrópica para o sistema solo/planta, testes de toxicidade são bons marcadores para determinar o grau de possíveis contaminações da macroflora.

Apesar de o manguezal mostrar-se nesse estudo como fracamente contaminado ensaios enzimáticos relacionados com o estresse na planta causados por metais pesados (a exemplo Peroxidase (POX) e Catalase (CAT), estão sendo desenvolvidos nos trabalhos futuros desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

Gorsiline, D. S. (1967). Contrats in Coastal by sediments on the gulf and Pacific coasts. In: LAUFF, G. H. (Ed.). Estuaries Washington, D.C.: *America Association for the Advancement of Science*,. p. 219-225.

Berrêdo, J. F.; Costa, M. L.; Vilhena M. P. S. P.; Santos J. T.(2008). Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). *Revista Brasileira de Geociências* 38(1): 24-35.

Freitas, F.A., Kopp, M.M., Sousa, R.O.; Zimmer, P.D.;Carvalho, F.I.F.; Oliveira, A.C. (2006). Absorção de P, Mg, Ca e K e tolerância de genótipos de arroz submetidos a estresse por alumínio em sistemas hidropônicos. *Cienc. Rural*, v.36, n.1, p.72-79.

Zakir hossain, A.K.M.; Koyama, H.; Hara, T. (2006).Growth and cell wall properties of two wheat cultivars differing in their sensitivity to aluminum stress. *Journal of Plant Physiology* v.163,n.1, p.39- 47.

Larcher, W. (2000). *Ecofisiologia Vegetal*. São Carlos- SP: Edit. Rima Artes e Textos.

Panitz, C.M.N. (1986). *Produção e decomposição de serrapilheira no manguezal do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil*. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 601 pp.

Ramos e Silva, C.A.; Oliveira, S.R.; Rego, R.D.P.; Mozeto, A.A. (2007). Dynamics of phosphorus and nitrogen through litter fall and decomposition in a tropical mangrove Forest. *Marine Environmental Research*. V. 64, 4, P. 524-534.

Schmidt, G. (1988). *Manguezal de Cananéia, concentração de elementos químicos, carbono, nitrogênio, cálcio, fósforo, manganês, ferro e cinzas em folhas de mangue e sua correlação com a taxa de decomposição e salinidade*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 369p.

Bernini, E., Silva, M. A. B. da, Carmo, T. M. S. do, Cuzzuol, G. R. F. (2006). Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica*, v.29, n.4, p.689-699.

Ukpong, I.E. (1997). Vegetation and its relation to soil nutrient and salinity in the Calabar mangrove swamp, Nigeria. *Mangroves and salt marshes*. 1: 211-218.

Zakir Hossain, A.K.M.; Koyama, H.; Hara, T. (2006). Growth and cell wall properties of two wheat cultivars differing in their sensitivity to aluminum stress. *Journal of Plant Physiology*, v.163,n.1, p.39- 47.

Lacerda, L.D., Rezende, C.E., José, D.V. & Francisco, M.C. (1986). Metallic composition of leaves from the Southeastern Brazilian coast. *Revista Brasileira de Biologia* 46:395-399.

Medina, E., Giarizzo, T., Menezes, M., Carvalholira, M., Carvalho, E.A., Peres, A., Silva, B., Vilhena, R., Reise, A, Braga, F.C. (2001). Mangal communities of the "Salgado Paraense ecological heterogeneity along the Bragança peninsula assessed through soil and leaf analysis. *Amazoniana* 16:397-416.

Aragon, G.T., Pires, V.S., Lacerda, L.D., Patchineelam, S.R. (1986). Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal. *Acta Limnologica Brasiliensia* 1:365-385.

Silva, C.A.R., Lacerda, L.D., Rezende, C.E. (1990). Heavy metal reservoirs in a red mangrove forest. *Biotropica* 22:339-345.

Lacerda, L.D. (1997). *Trace metals in mangrove plants: why such low concentrations? In Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa* (B. Kjerfve, L.D. Lacerda & H.S. Diop, eds.). Unesco, Paris, p.171-178.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nessa pesquisa foi demonstrado que tanto o estuário do rio Ceará quanto o estuário do rio Coreaú possuem parâmetros físico-químicos bem próximos, mesmo com a presença de *Rhizophora mangle* o que seria indicativo de ambiente de condições ácidas, contudo os estuários estudados mostraram-se alcalinos, além disso, os manguezais estão localizados em áreas com baixas precipitações pluviais e altas evapotranspirações, favorecendo o pH elevado. As áreas foram classificadas como ambientes polialinos, mostrando pouca variação da nascente pra foz.

As concentrações dos metais totais nos sedimentos apresentaram uma grande variação de valores, observou-se a ocorrência, em geral, de concentrações maiores no rio Ceará, com exceção do óxido de cálcio. Com relação ao cádmio o rio Ceará está presente em alguns pontos no sedimento e no tecido foliar entretanto foi notado que existem pontos onde ocorreram a concentração de cádmio no tecido foliar e não ocorreu a concentração no respectivo sedimento onde podemos inferir que essa concentração presente no tecido foliar possa ser por outra via.

No estuário do rio Coreaú a presença do elemento cádmio não foi detectada em nenhum dos doze pontos tanto para a análise do sedimento da rizosfera quanto para análise do tecido foliar da *Rhizophora mangle*.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que, de uma forma geral, está ocorrendo, até o presente momento, uma contaminação significativa nos mangues da bacia do Rio Ceará, pelo menos com relação aos metais pesados analisados neste trabalho. Ocorrendo evidências de contaminação por alumínio e cádmio, em diversas amostras analisadas e as possíveis fontes de contribuição são: o esgoto urbano, bem como efluentes de indústrias de fundições e metalúrgicas existentes na região, e outras aqui não citadas sendo de primordial importância um monitoramento na evolução desses contaminantes.

Os estudos bioquímicos revelaram que as plantas presentes em ambos estuários estão passando por estresses e as concentrações dos elementos nas folhas de mangue não se correlacionam com os elementos do sedimento, revelando a absorção diferencial dos íons pelas plantas. No estuário do Rio Coreaú as análises bioquímicas mostraram que as plantas presentes nesse ambiente encontram-se também estressadas mesmo com a ausência de metais pesados (a exemplo Cd).

Em conjunto todos os resultados obtidos levaram a uma maior compreensão com relação a qualidade desses ambientes, avaliando a presença dos metais em sedimentos e folhas

associando a bioquímica dessas folhas foi possível identificar que o estuário do Rio Ceará encontra-se parcialmente contaminado se comparado ao estuário do Rio Coreaú (área padrão) e que no rio Coreaú variáveis ainda desconhecidas estressam as plantas do mangue fazendo com que elas produzam reações enzimáticas de defesa para manter-se. O que leva a um outro questionamento; o que está afetando os organismos vegetais ao ponto de produzirem reações específicas de defesa?! Tal questionamento só poderá ser respondido com a inclusão de outros métodos e abordagens tanto nos sedimentos, na coluna d'água e na flora.

A relevância dos estudos entre geosfera e biosfera possuem mecanismos ainda não compreendidos e devem ser melhor estudados uma vez que tratam da interação mineral/ser vivo, podendo ser aplicado até para o surgimento da vida no Arqueano e sua passagem para a vida terrestre no Cambriano.

REFERÊNCIAS

- AGRIOS, G. N. **How plants defend themselves against pathogens.** In: Agrios, G.N. (Ed.) **Plant pathology.** 4th ed. California: Academic Press. p. 93-114. 1997.
- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; MAIA, S. R. R. Copper and Zinc Geochemical Distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho River Estuary (CE). 4th International Symposium Environmental geochemistry In Tropical Countries **R.J. Brasil, Book of Abstracts**; volume único; 406-408, 2004.
- AINSWORTH EA, GILLESPIE KM. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent. **Nature** 2: 875-877. Compostos fenólicos, 2007.
- AKSOY A.; HALE W. H.; DIXON J. M. Capsella bursa-pastoris (1) Medic as abiomonitor of heavy metals. **The Sci.Total Environ.** 26:177-186, 1999.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-x.** Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, 2001.
- ALCÂNTARA, E. H. **Aplicação do sensoriamento remoto e da geoestatística no estudo de variáveis físico-químicas biológicas do estuário do rio Anil.** São Luis, Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Monografia, 53p. 2004.
- ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potencial toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441-1453, 1993.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** New York: John Willey, 1990. p.100-121.
- AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. **Manuel des analyses chimiques en milieu Marine.** Paris: 1. ed. Paris: Brest, Center National pour l’exploitation des Océans. 1983.
- 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 Limnologica Brasiliensia** 1:365-385.1986.
- ARAÚJO, M. V. **Modelo Batimétrico da Plataforma Continental Interna de Acaraú – Ceará, Brasil.** Anais XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto- SBRS, Curitiba, PR, Brasil, 30 de abril a 05 de maio de 2011, INPE p. 7682, 2011.
- ASADA, K. Ascorbate peroxidase – a hydrogen peroxide scavenging enzyme in plants. **Physiol. Plant**, v. 99, p. 235-238, 1992.
- BAETHGEN, W. E., ALLEY, M. M. A manual colorimetric procedure for measuring ammonium nitrogen in soil and plant Kjeldahl digest. **Soil Science.** V. 20p. 961-969, 1989.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad. De Maria Angeles Lobo Receio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, 622p. 2002

BALL, M. C. Ecophysiology of mangroves. Review article. **Trees**, v.2, p.129-142, 1988. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00196018>>. Acesso em 23 de mar. de 2015.

BASTOS, R. B. **Estrutura da comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais no estuário do Rio Uma**. Pernambuco Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, UFPE. Dissertação de Mestrado, 80p. 2006.

BÉKÉŠIOVÁ B, HRASKA S, LIBANTOVÁ J, MORAVEIKOVÁ J. MATUSIKOVÁ I Heavy-metal stress induced accumulation of chitinase isoforms in plants, **Mol. Biol. Resp.**35: 579-588, 2008.

BERNINI, E., SILVA, M. A. B. da, CARMO, T. M. S. do, CUZZUOL, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v.29, n.4, p.689-699, 2006. Disponível em: Print version ISSN 1413-4152 On-line version ISSN 1809-4457. Acesso em 06 de fev. 2015.

BERRÊDO, J. F.; COSTA, M. L.; VILHENA, M. P. S. P.; SANTOS, J. T.. Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). **Revista Brasileira de Geociências** 38(1): 24-35, 2008.

BEVILACQUA, J. E. **Estudo sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê-SP**. São Paulo, 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1996.

BLOM, C. W. P. M. Adaptations to Flooding Stress: From Plant Community to Molecule. **Plant biology**, v.1, p.261-273, 1999.

BOLLER T. **Biochemical analysis of chitinase and β -1,3 glucanases**. Molecular Plant Pathology: a Practical Approach, Oxford University Press, New York. II USA, 1992.

BOLLER, T. **Biochemical analysis of chitinase and β -1,3-glucanases** In: Curr, S.J., McPherson, M.J. and Bowles, D.J. (Eds.) Mol. Plant Pathol.: A Practical Approach, Oxford University Press, New York, pp. 23–29, 1993.

BOTO, K. G. & WELLINGTON, J. T. Phosphorus and nitrogen and nutritional status of a northern Australian mangrove forest. **Marine Ecological Progress Series** 11:63-69, 1983.

BOUMANS, P., e R. KLOCKENKÄMPER, eds. - Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Proc. of the Second Workshop on TXRF, Dortmund, 26-27 May, 1988. **Spectrochim. Acta**, 44B: 433, 1989.

BOWLER, C., Montagu, M.V., Inze, D.,. Superoxide dismutase and stress tolerance. **Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.** 43, 83– 116, 1992.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for quantification of micrograms quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Anal. Biochem.**, v.72, p. 248-254, 1976.

BRANCO, S. M. A., **Água e o Homem**. In: Porto, L.R., org. Hidrologia ambiental. São Paulo. EPUSP/ABRH, 1991. P. 3 – 25, 1991.

BRANDÃO, R. L. **Diagnóstico Geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza**, 88p. 1998.

BURGESS, R. M.; HO, K. T.; Tagliabue, M. D.; Kuhn, A.; Comeleo, R.; Comeleo, P.; Modica, G.; Morrison, G. E. Toxicity characterization of an industrial and a municipal effluent discharging to the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.8, p.524-535, 1995.

BURTON, G. A. Jr. Sediment Quality Criteria in use around the world. **Limnology**, v.3, p.65-75, 2002.

CARDOSO, L. M. N, CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA – NEAMA, 2001.

CAVALCANTI, F. R.; Resende, M. L. V.; Carvalho, C. P. S.; Silveira, J. A. G.; Oliveira, J. T. A. An aqueous suspension of *Crinipellis pernicios* mycelium activates tomato defence responses against *Xanthomonas vesicatoria*. **Crop Prot.**, v. 26, p. 729–738, 2007.

CHAMAN M E, COPAJA S V, ARGANDONA V H, Relationships between salicylic acid content, phenylalanine ammonia-lyase (PAL) activity, and resistance of barley to aphid infestation. **J Agric Food Chem** 51:2227–2231, 2003

CHAPMAN, V. J. **Mangrove biogeography**. In: International symposium on biology and management of mangroves, Honolulu, Honolulu: East-West Center, 1975. p.3-22, 1975.

CHARLES, M. T.; Tano, K.; Asselin, A.; Arul, J. Physiological basis of UV-C induced resistance to *Botrytis cinerea* in tomato fruit. V. Constitutive defence enzymes and inducible pathogenesis-related proteins. **Postharvest biol. technol.**, v. 51, p. 414–424, 2009.

CHEN M. S. Inducible direct plant defence against insect herbivores: A review. **Insect Science**, 15: 101-114, 2008.

CHONG, K; WONG, W. X. Bioavailability of sediment-bound Ca, Cr and Zn to the green mussel *Perna viridis* and the Manila Clam *Ruditapes philippinarum*. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** v. 255, p.255-275, 2000.

CHRISTOFOLETTI, R. A. **Ecologia trófica do caranguejo-uçá *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Ocypodidae) e o fluxo de nutrientes em bosques de mangue, na região de Iguape (SP)**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. 139 p, 2005.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a La ecología Del manglar**. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnología de la Unesco para América Latina y El Caribe, 109p. 1983

CLOUGH, B. F., BOTO, K. G. & ATTIWILL, P. M.. Mangrove and sewage: a re-evaluation. In *Biology and Ecology of Mangroves* (H.J. Teas, ed.). Dr. W. Junk Publishers, **Lancaster**, v.8, p.151-168, 1983.

COBELO-GARCÍA, A.; Prego R.; Labandeira, A. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. **Water Research**, v.38, n.7, p.1753-1764, 2004. Disponível em www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403007280. Acesso em 20 de fev. de 2015.

CONSTABEL, C. P. & RYAN, C. A.. A survey of wound- and methyl Jasmonate-induced leaf polyphenol oxidase in crop plants. **Phytochemistry**, 47: 507-511, 1998.

CORRALES I, POSCHENRIEDER C H, BARCELÓ J Boron-induced amelioration of aluminium toxicity in a monocot and a dicot species. **J Plant Physiol** 165: 504-513, 2008.

COSTA, K. M. P. **Hidrologia e Biomassa Primária da Região Nordeste do Brasil entre as latitudes de 8° 00'00" e 2° 44'30" S e as longitudes de 35°56'30" e 35° 48'00"** Programa de Pós-Graduação em Geologia, UFPE/CTG, 1991. Dissertação de mestrado, 217p.

COSTA, R. S. **Fisiologia do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) – Crustáceo, Decapado do Nordeste brasileiro**. Tese apresentado ao Instituto de Bio-ciências da Universidade de São Paulo e Instituto do Biologia Marinha, para obtenção do título de Doutor em Ciências, São Paulo, 121 p., 1972.

DAVIS, A. P.; Shokouhian, M.; Ni, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. **Chemosphere**, v.44, n.5, p.997-1009, 2001.

DAVIS, A., RUBY M. V. & BERGSTROM P. D. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. **Environmental Science and Technology**, 26:461-468, 1992.

DE WIT, P. J. How plants recognize pathogens and defend themselves. **Cell Molecular Life Science**, 64: 2726-2732, 2007.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. **Avaliação da Hidrogeoquímica e tempo de residência no estuário do Rio Jaguaribe**. Anais da 57^a Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Fortaleza – CE. 2005a.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. **Modelo de funcionamento hidrológico para o estuário do Rio Jaguaribe**. Anais do X Congresso Brasileiro de Limnologia, Ilhéus - BA. 2005b

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters**. 3.ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 436p., 1997.

ESCHRIQUE, S. A.; MARINS, R. V. **Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe – CE/Brasil**. Anais do III Simpósio Brasileiro de Oceanografia, São Paulo – SP, 2006. v 8, p 107-110. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/.../261597026_HIDROGEOQUIMICA_DO_FOSFORO_N...>
Acesso em 21 de mar. de 2015.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Interciência 3ª edição, Rio de Janeiro, p.790, 2011.

EVANGELOU, V. P.; MARSI, M. Composition and metal ion complexation behaviour of humic fractions derived from corn tissue. **Plant Soil**, v. 229, p. 13-24, 2001.

FAIRBRIDGE, R. W. **Estuary**. In: Fairbridge, R.W. (Ed). The encyclopedia of geomorphology. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Vol. III. Dowden, Hutchinson & Ross Inc. Stroudsburg, p. 325-330, 1989.

FERREIRA, T. O. **Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico**. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura —Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

FIEDLER, H. D. L. **Método Común de Extracciones Sequenciales de Metales em sedimentos: estudio sobre la Preparación de un Material de Referencia Certificado**. Barcelona. 1995. 185 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Barcelona. Förstner, U. Chemical Methods for Assessing Bioavailable metals in Sludges and soils. Londres, Elsevier,. 954p., 1985.

FITTER, A. H. & HAY, R. K. M. **Environmental physiology of plants**. Academic Press, Oxford, 1987.

FORSTNER U.; Salomons W. Trace-Metal Analysis on Polluted Sediments .1. Assessment of Sources and Intensities. **Environmental Technology Letters**, v.1, n.11, p.494-505, 1980.

FREITAS, F. A., KOPP, M. M., SOUSA, R. O.; ZIMMER, P. D.; CARVALHO, F. I. F.; OLIVEIRA, A. C. Absorção de P, Mg, Ca e K e tolerância de genótipos de arroz submetidos a estresse por alumínio em sistemas hidropônicos. **Cienc. Rural** , v.36, n.1, p.72-79,2006.

FRUEHAUF, Sandra Pavan. **Rhizophora mangle (Mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista** / Sandra Pavan Fruehauf. Piracicaba, 223 p., 2005.

GAGNON, C.; Saulnier, I. Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluent. **Environmental Pollution**, v.124, n.1, p.47-55, 2003. Disponil em: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00433-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00433-5). Acesso em 17 de agost. 2014.

GARCIA, K. S., OLIVEIRA, O. M. C., ARAÚJO, B. R. N. **Biogeoquímica de folhas de Avicennia shaueriana Stapf & Lechman na área norte da Baía de Todos os Santos**. In QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1. ed. Salvador: EDUFBA, , n.1, 298 p, cap.11, p. 213-232, 2008.

GARCIA, M. & BONNELLY, I. C. **El cangrejo de manglar - Ucides cordatus en la Republica Dominicana** – Santo Domingo, Republica dominicana, 1983.

GHOSH, M. Antifungal properties of haem peroxidase from *Acorus calamus*. **Ann. Bot.**, v. 98, p. 1145–1153, 2006.

GONÇALVES, M. V. P. **Análise de plantas de mangue como bioindicadoras da qualidade ambiental nas ilhas de Tinharé e Boipeba, município de Cairu, Bahia, Brasil**. 144f., 2010.

GORSILINE, D. S.. Contrats in Coastal by sediments on the gulf and Pacific coasts. In: LAUFF, G. H. (Ed.). *Estuaries* Washington, D.C.: **America Association for the Advancement of Science**, p. 219-225, 1967.

GRACE S. C., LO GAN B. A. **Energy dissipation and radical scavenging by the plant phenylpropanoid pathway**. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 355, 1499, 2000.

GRISCOM, S. B.; FISHER, N. S.; LUOMA, S. N. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels. **Environmental Science and Technology**. v.34, p.91-99, 2000.

HALL J. L. “Cellular machanisms for heavy metal detoxification and tolerance” **Journal of Experimental Botany**, vol. 53, no. 366, pp. 1-11, 2002.

HAN, J., MA, D., QUAN, X., WANG, J., YAN, Q. Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*. **Hydrobiologia**, v. 541, n.1, p. 149-154, 2005. Disponível em link.springer.com/article/10.1007/s10750-004-5289-x. Acesso em 12 de abril 2015.

HARBISON, P. Mangrove Muds - a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n.6, p. 246-250. 1986.

HARTWELL, S. I., DAWSON, C. E., DURELL, E. Q., ALDEN, R. W., ADOLPHSON, P. C., WRIGHT, D. A., COELHO, G. M., MAGEE, J. A. Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries. **Ecotoxicology**, v.7, n.1, p.19-35, 1998.

HAY, J. D. & LACERDA, L. D.. **Ciclagem de nutrientes no ecossistema restinga**. In *Restinga: origem, estrutura, processos* (L.D. Lacerda, D.S.D. Araújo, R. Cerqueira & B. Turq, eds.). CEUFF, Niterói, p.461-477, 1984.

HOROWITZ, A. J. **A Primer sediment trace element chemistry**, 2.ed. Chelsea MT: Lewis Publishers, 1991.

HUERTA-DIAZ, M. D.; MORSE, J. W.; **Geochim. Cosmochim.Acta**, 56, 2681, 1992.

HUERTA-DIAZ, M. D.; MORSE, J. W.; **Mar. Chem.** 29, 119, 1990.

HYPOLITO, R.. **Criptomelana-Síntese e Estabilidade**. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p, 1980.

IAEA - **Radioisotope X-ray fluorescence Spectro-metry**. Viena, Internacional Atomic Energy Agency, Technical Reports series no.115, 102 pag. 1970.

IBAMA/CEPENE. **Relatório da Reunião do Grupo Permanente de Estudos do Caranguejo-uçá**. IBAMA/CEPENE, São Luís, 53 p., 1994.

JONES, J. D. & DANGL, J. L. The plant immune system. **Nature**, 444: 323-329, 2006.

JOSHI, G. V., JAMALE, B. B., BHOSALE, I. Ion regulation in angroves. In: international symposium biology and management mangrove, 1974, Honolulu. Proceedings .Flórida: Institute Food and Agricultura! **Sciences**, v.2, p.595-607, 1974.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants Boca Raton**: CRC Press, 315p. 1984.

KENNISH M. J. **Ecology of estuaries: antropogenic effects**. Marine Science Series. USA, CEC Press. 1992.

KNOGGE W E, KOMBRIK E, SCHMELZER E, HAHBROCK K. Occurrence of phytoalexins and other putative defense-related substances in in uninfected parsley. **Planta** 171:279-287, 1987.

LABOMAR/ISME. **Estudo das áreas de manguezais do Nordeste do Brasil. Avaliação das áreas de manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco**. 62p, 2005.

LACERDA, L. D.. **Trace metals in mangrove plantas: why such low concentrations? In Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa** (B. Kjerfve, L.D. Lacerda & H.S. Diop, eds.). Unesco, Paris, p.171-178, 1997.

LACERDA, L. D., REZENDE, C. E., JOSÉ, D. V. & FRANCISCO, M. C. Metallic composition of leaves from the Southeastern Brazilian coast. **Revista Brasileira de Biologia** 46:395-399, 1986.

LACERDA, L. D., REZENDE, C. E., JOSÉ, D. V., WASSERMAN, J. C. & FRANCISCO, M. C. Mineral concentration in leaves of mangrove trees. **Biotropica** 17:260-262, 1985.

LACERDA, L. D.; ITTEKKOT, V.; PATCHINEELAM, S. R. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between rhizophora and Avicennia soils in Southern Brazil. **Estuarine, Coastal & Shelf Science**, v.40, p.713-720, 1995.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. São Carlos- SP: Edit Rima, Artes e Textos, 2000.

LEE, B. G.; GRISCOM, S. B.; LEE, J. S.; CHOI, H. J.; KOH, C. H.; LUOMA, S. N.; FISHER, N. S. Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. **Science**, v. 287, n. 5451, p. 282-284, 2000.

LICHTENTHALES H K, WELLBURN A R. Determinations of total carotenoids and chlorophylls a and b leaf extracts in different solutions. **Biochem Soc** 11: 591-592, 1983.

LINTHORST, H. J. M.. Pathogenesis related proteins of plants. **Critical Reviews in Plant Science**, 10: 123-150, 1991.

LOPEZ, R. C.; GÓMEZ-GÓMEZ, L. Isolation of a new fungi and wound-induced chitinase class in corms of *Crocus sativus*. **Plant Physiol. Biochem.**, doi:10.1016/j.plaphy.2009.01.007, 2009.

MARIUS, C.; Lucas, J. Holocene mangrove swamps of West África: sedimentology and soils. **Journal of African Earth Science**, v.12.p.41-54, 1991.

MARKERT, B., **Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment**. In Schüürmann, G; Markert, B - Editors. *Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects*. New York: John Wiley & Sons, Inc, p. 165-222; 1998

MEDINA, E., GIARIZZO, T., MENEZES, M., CARVALHOLIRA, M., CARVALHO, E. A., PERES, A., SILVA, B., VILHENA, R., REISE, A. & BRAGA, F. C. Mangal commuties of the “Salgado Paraense”: ecological heterogneity alone the Bragança peninsula assessed through soil and leaf analisis. **Amazoniana** 16:397-416, 2001.

MIRANDA L. B.; CASTRO B. M.; KJERFVE B.. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. 1ª edição, São Paulo. Ed. USP, p.424, 2002.

MITHÖFER, A., SCHULZE, B., WILHELM, B. Biotic and heavy metal stress response in plans: evidence for common signal. **FEBS Letters**, v. 566, p. 1-3, 2004. Disponível em www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014579304004260. Acesso em 24 de maio 2015.

MORI T, SAKURAI M, SASUTA M., Effects of conditioned medium on activities of PAL, CHS, DAHP synthase (DS-Co and Ds-Mn) and anthocyanin production in suspension cultures of *Fragaria ananassa*. **Plant Sci** 160:355–360, 2001.

MORSE, J. W.; **Mar. Chem.**, 46, 1, 1994.

NÃF,C.; Alxeman, J.; Broman, D. **Organic contaninats in sediment of the Baltic Sea;Distribution behaviour and fate**. In *Development and Progress in sediment Quality Assessment: Rarationale, Challenges, Techniques and Strategies*. Eds. Munawar, M., Dave, G., p. 15-25, 1996.

NGADZE E, ICISHAHAYO D, COUTINHO TA, VAN DER WAALS JE, Role of polyphenol oxidase, peroxidase, phenylalanine ammonia lyase, chlorogenic acid, and total soluble phenols in resistance of potatoes to soft rot. **Plant Dis** 96:186–192, 2012.

NOCTOR, G., FOYER, C. H. Ascorbate and glutathione keeping active oxygen under control. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **Plant Mol. Biol.**, v. 49, p. 249-279, 1998.

NORDBERG M., DUFFUS J. H., TEMPLETON D. M. Glossary of terms used in toxicokinetics - (IUPAC Recommendations 2003). **Pure Appl. Chem.**, 76: 1033-1082, 2004.

NOVELLI, Y. S.; LACERDA, L. D. de. **Lagoas costeiras, manguezais, marismas, dunas e restingas**. In: PANITZ, C. M. N. (Coord.). *Diagnóstico ambiental oceânico e costeiro das regiões Sul e Sudeste do Brasil*. São Paulo: Fundespa; Iousp; Petrobrás, p.128-347, 1994.

- NOVOTNY, V. Diffuse Source of pollution by toxic metal and impact on receiving waters. In: Heavy metal, problem and solutions. Eds. Salomons, W. e Förtner, U. e Mader, P. **Springer**, p. 33-52, 1995.
- PAIVA, M. P. **Recursos Pesqueiros Estuarinos e Marinhos do Brasil**. Fortaleza, Edições UFC, 278 p. 1997.
- PANITZ, C. M. N. **Produção e decomposição de serapilheira no mangue do rio Itacorubi, Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil (27035'S-4S03J'W)**. Tese de doutorado em Ecologia e Recursos Naturais / UFSCar, São Carlos, 1986.
- PAOLIELLO, M. M. B., CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA, NEAMA, 2001.**
- PEDROSO, M. de F. M., LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Salvador: CRA, NEAMA, 2001.
- PEIXOTO PHP, CAMBRAIA J, SANT'ANNA R, MOSQUIM PR, MOREIRA M A. Aluminum effects on lipid peroxidation and on the activities of enzymes of oxidative metabolism in sorghum. **Rev Bra Fisiol Veg** 11: 137-143, 1999.
- PERCIO de MORAIS BRANCO. Dicionário de mineralogia. 2ª edição Editora da universidade. Porto Alegre, 1982.
- PERIN G., FABRIS R., MANETI S., WAGNER RABELLO, A. HAMACHER C., SCOTTO S. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brasil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. **Water research** 31 (12), 3017-3028, 1997.
- PHILLIPS, D. J. H. The use of biological indicator to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments, a review. **Environmental Pollution**, V. 13, p.281-317, 1977.
- PIVELE, R. P. **Qualidade das águas**. São Paulo. Escola Politécnica/ EPUSP, Universidade de São Paulo., 217 p. (Notas de aula, PHD 5010-2/2 – Caracterização da qualidade da água), 1998.
- PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. Advances. **Agronomy**, v.24, p.29-96, 1972.
- PIRSELOVÁ BEATA, ROMAN KUN, JANA LIBANTOVÁ, JANA MORAVEIKOVÁ, ILDIKÓ MATUÍKOVÁ Biochemical and physiological comparison of heavy metal- triggered defense responses in the monocot maize and dicot soy bean roots. **Mol Biol** 38: 3437-3446, 2011.
- POPP, M. Chemical composition of Australian mangroves II. Low molecular weight carbohydrates. **Zeitschrift für Pflanzenphysiologia**, v.113, p.411-421, [http://dx.doi.org/10.1016/S0044-328X\(84\)80097-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0044-328X(84)80097-5), 1984.
- PRAKASA, R. M.; SWAMY, A. S. R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, v.6, n.2, p.81-86, 1987.

RAHMAN, M. & PUNJA, Z. K., Biochemistry of ginseng root tissues affected by rusty root symptoms. **Plant Physiology and Biochemistry**, 43: 1103-1114, 2005.

RAMOS e SILVA, C. A.; OLIVEIRA, S. R.; REGO, R. D. P.; MOZETO, A. A.. Dynamics of phosphorus and nitrogen through litter fall and decomposition in a tropical mangrove Forest. **Marine Environmental Research**. V. 64, 4, P. 524-534, 2007.

RAMOS, M. G. M.; GERALDO, L. P. Avaliação das espécies de plantas *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* como bioindicadoras de poluição por metais pesados em ambientes de mangues. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.12, n, 4, p. 440-445, 2007. Disponível em: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522007000400011. Acesso em 04 de jan. 2015.

REEF, R.; Feller, I. C.; Lovelock, C. E. Nutrition of mangroves. **Tree Physiology**, v.30, p.1148-1160,. <http://dx.doi.org/10.1093/treephys/tpq048>, 2010.

RYAN, C. A. The systemin signaling pathway: differential activation of plant defensive genes. **Biochimica Biophysica Acta**, 1477: 112-121, 2000.

RYBICKA, E. H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental study. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 369-381. 1995

SAKIHAMA Y., YA MASAKI H. Lipid peroxidation induces by phenolics in conjunction with aluminium ions. **Biol. Plantarum** 45, 249, 2002

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. 2. ed. Berlin: Springer - Verlag, 439p. 1984.

SAWIDIS T, CHETTRI M K, PAPAIOANNOU A, ZACHARIADIS G, STRATIS J.. A study of metal distribution from lignite fuels using trees as biological monitors. **Ecotoxicol Environ Safety**; 48: 27-35, 2001.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; Cintrón-Molero, G.; Adaime, R. R. Variability of mangrove ecosystems along the Brazilian coast. **Estuaries**, v.13, p.204-218, <http://dx.doi.org/10.2307/1351590>, 1990.

SCHAEFFER-NOVELLI. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/10, 56p. 1999.

SCHMIDT, G. **Manguezal da Cananéia, concentração dos elementos químicos carbono, nitrogênio, cálcio, fósforo, manganês, ferro e cinzas em folhas de mangue e sua correlação com taxa de decomposição e salinidade**. Tese de Doutorado. São Paulo. Universidade de São Paulo, 1988.

SHERMAN, R. E.; Fahey, T. J.; Howarth, R. W. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest; iron, phosphorus and sulfur dynamics. **Oecologia**, v.115, p.553-563, <http://dx.doi.org/10.1007/s004420050553>, 1998.

SILVA, C. A. R., LACERDA, L. D. & REZENDE, C. E. 1990. Heavy metal reservoirs in a red mangrove forest. **Biotropica** 22:339-345. Disponível em <<https://www.jstor.org/stable/2388551>>. Acesso em 19 de abril de 2016.

SILVA, C. S., PEDROSO, M. F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Salvador: **Craneama**, v.5, 2001.

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfil químico da lâmina foliar de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn, de manguezais impactados e não impactados do litoral de São Paulo. **Iheringia, Série Botânica, Porto Alegre**, v. 65, n. 2, p. 123-132, 2010 (a). Disponível em: <https://pt.scribd.com/.../SILVA-2010-Characterizacao-anatomica-e-perfil-quimico-da-la...>Acesso em 16 de agost. 2016.

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfis químicos de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf. & Leech. Ex moldenke E *Rhizophora mangle* L. de manguezais impactados e não impactados do litoral paulista. **Insula, Florianópolis**, n. 39, p. 14-33, 2010 (b). Disponível em: <https://periodicos.ufsc.br/index.php/insula/article/view/2178-4574.2010v39p14>. Acesso em 16 de agost. 2016.

SILVA, M. A. B., BERNINI, E., CARMO, T. M. S. Características estruturais de bosques de mangue do estuário do rio São Mateus, ES, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, v. 19, n. 3, p. 465-471, 2005. Disponível em: www.scielo.br/pdf/abb/v19n3/27360.pdf. Acesso em 05 e3 jan. 2015.

SILVÉRIO, P. F. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, n.8, n.3, p.313-322, 2005. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1080/14634980500234735>. Acesso em 19 de fever. de 2015.

SIQUEIRA-JÚNIOR C. L., FERNANDES K. V. S., MACHADO, O. L. T., CUNHA, M., GOMES, V. M., MOURA D. & JACINTO T.. A 87 kDa tomato cystatin exhibits properties of a defense protein and forms protein crystals in prosystemin overexpressing transgenic plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, 40: 247-254, 2002.

SMIYH K. S., HUYCK H. L. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlie, G. S., Logston, M.I. (Eds), the environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. **Reviews in Economic Geology**, 6A: 29-70, 1999.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1222p. 1998.

TAKAHAMA, U. & ONIKI, T., Flavonoids and some other phenolics as substrates of peroxidase: Physiological significance of the redox reaction. **Journal of Plant Research**, 113: 301-309, 2000.

TAM, N. F. Y. & WONG, Y. S. Mangrove soils as sinks for wastewater-borne pollutants. **Hydrobiologia** 295:231-241, 1995.

- TEWARI, R. K., Kumar, P., Sharma, P. N., Bisht, S. S., Modulation of oxidative stress responsive enzymes by excess cobalt. **Plant Sci.** 162, 381–388, 2002.
- UKPONG, I. E. Vegetation and its relation to soil nutrient and salinity in the Calabar mangrove swamp, Nigeria. **Mangroves and salt marshes.** 1: 211-218, 1997.
- URBANEK H, KUZNIAK-GEBAROWSKA E, HERKA K. Elicitation of defense responses in bean leaves by *Botrytis cinerea* polygalacturonase. **Acta Physiol Plant** 13:43–50, 1991.
- US-EPA Environmental Protection Agency. **The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States.** V.1–3. EPA 823-R-97-006. Science and Technology Office, Washington, DC, 1997.
- VAN BREUSEGEM, F.; VRANOVA, E.; DAT, J. F.; INZE, D.. The role active oxygen species in plant signal transduction. **Plant Sci.**, v. 161, p. 405-414, 2001.
- VAN LOON, L. C.; REP, M.; PIETERSE, C. M. J.. Significance of inducible defense-related proteins in infected plants. **Annu. Rev. Phytopathol.**, v. 44, p. 135-162, 2006.
- VANNUCI, M., What is so special about mangroves? **Braz. J. of Biol.** 1(4): p.599-603, 2001.
- VASCONCELOS, F. M. **Amostragem e Análise Ambiental de Água.** Sociedade Mineira de Engenheiros Agrônomos – SMEA, Belo Horizonte, 62 p., 2004.
- VIDAL-TORRADO, P.; OTERO, X. L.; FERREIRA, T.; SOUZA JÚNIOR, V.; BÍCEGO, M.; GARCÍA- GONZÁLEZ, M. T.; MACÍAS, F.. Solos de mangue: Características, gênese e impactos Antrópicos. **Edafología**, v.12, p.199-244, 2005.
- VIRGÍLIO F. NASCIMENTO FILHO. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Depto de Ciências Exatas/ESALQ, Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.
- WASEL, Y. **Biology of halophytes.** Academic Press, New York, 1972.
- WALKER, W. J.; MCNUTT, R. P.; MASLANKA, C. K.. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: Sources and chemical characteristics. **Chemosphere**, v.38, n.2, p.363-377, 1999.
- WANILSON, L. S., MATOS, R. H. R., KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 753-756, 2005.
- WEISHAUPL, L. **Plantas de mangue: contribuição ao conhecimento de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. (Combretaceae).** São Paulo: USP, 1981, 157p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Botânica do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 1981.
- WONG, Y. S., TAM, N. F. Y. & LAN, C. Y. Mangrove wetlands as wastewater treatment facility: a field trial. **Hidrobiologia** 352:49-59, 1997.

YAMASHITA C. I. M. SAIKI, M. B. A. VASCONCELLOS, J. A. A. Sertié. Chracterization of trace elements in casearia medicinal plant by neutron activation analysis. **Appe. Rad. Isotope**. 63: 841-846, 2005.

ZAKIR HOSSAIN, A. K. M.; KOYAMA, H.; HARA, T. Growth and cell wall properties of two wheat cultivars differing in their sensitivity to aluminum stress. **Journal of Plant Physiology** ,v.163,n.1, p.39- 47, 2006.

APÊNDICE A – REGISTRO FOTOGRÁFICO DO RIO CEARÁ

Figura 76 - (A)- vista da ponte do estuário do rio Ceará, início das coletas, (B)- Detalhe das casas compondo a comunidade ribeirinha. (C)- raízes aéreas da *Rhizophora mangle* L com inúmeras ostras (D)- coleta do sedimento da rizosfera. (E)- sedimento do ponto A1SP1. (F)- coleta das folhas da *Rhizophora mangle* L. (G)- registro dos parâmetros físico-químicos.



APÊNDICE B – REGISTRO FOTOGRÁFICO DO RIO COREAÚ

Figura 77 - (A)- vista inicial do estuário do Rio Coreaú. (B)- momento da coleta das folhas de *Rhizophora mangle* L, e a dificuldade de caminhar no sedimento totalmente “lamoso”. (C)- coleta de folhas e detalhe do sedimento um pouco mais consolidado. (D)- vista de um ponto de coleta, detalhe das raízes aéreas desse ponto.



APÊNDICE C – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ATIVIDADES ENZIMÁTICAS

Figura 78 – (A)- amostra de *Rhizophora mangle* L sendo dialisada. (B)-ensaio SOD. (C)- antes das atividades/leituras amostras sendo centrifugadas. (D)- amostras em alíquotas para início das atividades.

