



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

MARIA CIBELE TORRES LEMOS

PIRITA COMO PROXY DE AMBIENTES LAGUNARES

**FORTALEZA
2013**

MARIA CIBELE TORRES LEMOS

PIRITA COMO PROXY DE AMBIENTES LAGUNARES

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Sandra Tédde
Santaella

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Rui Simões de Menezes

L577p Lemos, Maria Cibele Torres.

Pirita como Proxy de ambientes lagunares. / Maria Cibele Torres Lemos – 2013.
32 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do
Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2013.

Orientação: Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella.
Co-Orientação: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira.

1. Laguna - Ecologia. 2. Ferro - Extração. 3. Lagoa do Paraíso (CE). I. Título.

CDD 551.482

MARIA CIBELE TORRES LEMOS

PIRITA COMO PROXY DE AMBIENTES LAGUNARES

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

MSc. Antonia Gislaine Brito Marques Albuquerque
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar".
(Anatole France)*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha família, saúde, força, oportunidades e principalmente pelas conquistas;

À Universidade Federal do Ceará e ao Departamento de Ciências do Solo pelo suporte técnico.

Ao Instituto de Ciências do Mar e professores pelo suporte teórico e prático de todo o conhecimento que possuo hoje.

À Profa. Sandra Tédde Santaella por me aceitar como orientanda, pelo compromisso, paciência, companheirismo e amizade.

Ao Prof. Tiago Osório Ferreira por me acolher de boa vontade e permitir que usufrísse de seu laboratório e material.

Ao Gabriel Nuto Nóbrega e pelos conselhos, auxílio na coleta e disponibilização de artigos que enriqueceram este trabalho.

Ao Romildo Lopes de Oliveira Filho pelos conselhos e disponibilização de artigos.

À Clara Cabral Almeida e ao Eduardo Franklin da Cunha por realizar e coordenar tão bem os campos.

À Agda Raquel Facundo da Silva pela confecção do mapa ilustrativo dos pontos de coleta.

À Nathielly Herculano de Paula, Dimitri Matos Silva e Hermano Melo Queiroz pelos auxílios no laboratório, pelos conselhos, sua amizade e acolhimento.

Às minhas amigas Fiamma Eugênia Lemos Abreu, Raquel Almeida Bezerra Rodrigues e Wersângela Cunha Duaví pela paciência de ler meu trabalho, me escutarem nos momentos mais difíceis e por ajudarem em tudo.

RESUMO

Lagunas costeiras são ecossistemas comuns em todos os continentes e representam áreas importantes de uso e ocupação antrópica. São corpos d'água cujas características variam dependendo da influência da maré, tipologia litorânea e clima da região. São ambientes com baixa circulação de água que estão propícios à formação de pirita (FeS_2). A formação da pirita ocorre na presença de ferro e sulfato da água do mar, por isso esse mineral pode ser usado como indicador de influência marinha. Assim, o objetivo deste trabalho foi comprovar a origem marinha da lagoa do Paraíso no município de Jijoca de Jericoacoara, Ceará, pela análise de ferro associado à pirita. Para a análise foi usado material sedimentar do fundo da lagoa, coletado em janeiro de 2013, em triplicata, em dois pontos distintos, P1 e P2. Os dados de pH e de Eh foram determinados *in situ*. As frações argila, silte, areia e cascalho foram separadas por gravimetria, e a quantificação de ferro pirítico foi feita por extração sequencial de ferro e espectrometria de absorção atômica. Também foi determinado o teor de matéria orgânica por queima em mufla. De acordo com os resultados, o sedimento da laguna é composto basicamente por areia (90%), as concentrações de Fe-reativo e Fe-pirítico são baixas ($< 3 \mu\text{mol}$ e $< 1 \mu\text{mol}$) e o grau de piritização (DOP) não ultrapassou 35%. O ambiente da laguna é óxico, está passando por processo de acidificação e existe pouca matéria orgânica no sedimento ($< 1 \%$). Os resultados de granulometria indicaram que houve influência de dunas no isolamento da bacia e a presença de pirita confirmou que houve contato da lagoa do Paraíso com o mar adjacente, caracterizando-a como uma antiga laguna costeira.

Palavras-chave: Lagoa do Paraíso. Jijoca de Jericoacoara. Extração sequencial de ferro. DOP (grau de piritização).

ABSTRACT

Coastal lagoons are common ecosystems in all continents and represent important areas of human occupation and use. Are water bodies whose characteristics vary depending on the influence of the tide, coastal typology and climate. Are environments with low water circulation that are conducive to the formation of pyrite (FeS_2). The formation of pyrite occurs in the presence of iron and sulfate from seawater, so this mineral can be used as an indicator of marine influence. The objective of this work was to prove the marine origin Lagoon Paradise in the city of Jijoca Jericoacoara, Ceará, the analysis of iron associated with pyrite. Was used for the analysis sedimentary material from the bottom of the pond, collected in January 2013, in triplicate, in two distinct points, P1 and P2. The data pH and Eh were measured in situ. Fractions clay, silt, sand and gravel were separated by gravimetry, and pyritic iron quantification was performed by sequential extraction of iron and atomic absorption spectrometry. Was also determined content of organic matter by burning in a muffle furnace. According to the results, the sediment of the lagoon is basically composed of sand (90%), the concentrations of Fe-Fe-reactive and pyritic are low (<3 mol and <1 mol) and the degree of pyritization (DOP) did not exceed 35%. The environment of the lagoon is oxic, is undergoing acidification process and there is little organic matter in the sediment ($<1\%$). The results of particle size indicated that there was influence of dunes in the isolation of the basin and the presence of pyrite confirmed that there was contact with the Paradise Lagoon adjacent sea, characterizing it as an ancient coastal lagoon.

Keywords: Paradise Lagoon. Jijoca. Sequential extraction for iron. DOP (degree of iron pyritization).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens ilustrativas de diferentes pontos da lagoa do Paraíso.	17
Figura 2 - Mapa ilustrativo da localização dos pontos de coleta na lagoa do Paraíso em Jijoca de Jericoacoara-CE, Brasil.....	1
Figura 3 - Percentuais de cascalho, areia, silte e argila nas profundidades de 0 a 30 cm dos pontos P1 e P2.	24
Figura 4 - Granulometria detalhada da fração areia nas profundidades de 0 a 30 cm em P1 e P2.....	25
Figura 5 - Potencial redox (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) nos pontos P1 e P2 (nd – valor não determinado).	27
Figura 6 - Variação percentual média da matéria orgânica (MO) com a profundidade nos pontos P1 e P2.....	28
Figura 7 - Valores médios das diferentes formas de ferro e do grau de piritização nas três profundidades nos dois pontos de coleta.	30

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIações

BSE	<i>Backscattering electrons</i>
DOP	Grau de piritização
Eh	Potencial de oxi-redução
MO	Matéria orgânica
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	Cloreto de polivinila
SE	<i>Secondary electrons</i>
SO ₄ ²⁻	Sulfato
FeS ₂	Pirita
FeS	Sulfeto de ferro II
H ₂ S	Ácido sulfídrico
°C	Graus Celsius
M	Concentração molar
rpm	Rotação por minuto
mV	Milivoltz
v/v	Razão volume/volume
P _i	Peso inicial
Cad _s	Peso do cadinho com amostra queimada
Cad _v	Peso do cadinho vazio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 ÁREA DE ESTUDO	17
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 Coleta de sedimento e medição de pH e Eh	20
4.2 Análise granulométrica	20
4.3 Extração sequencial de ferro	21
4.4 Matéria orgânica	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Características granulométricas	24
5.2 Eh e pH no sedimento	26
5.3 Extração sequencial de ferro	28
6 CONCLUSÕES	32
REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

As lagunas costeiras são definidas como corpos de água interiores, geralmente paralelas à costa, que estão parcial ou totalmente isoladas do oceano pela formação de barreiras arenosas comumente construídas pela ação das ondas (KJERFVE; MAGILL 1989; KJERFVE, 1994; BIRD, 2008). Originaram-se durante o Holoceno ou Pleistoceno pela oscilação do nível do mar, devido às mudanças climáticas (KJERFVE, 1994).

Esses ambientes possuem ampla distribuição no litoral de todos os continentes (KJERFVE; MAGILL, 1989; KJERFVE, 1994; BRAGA; VIANNA; KJERFVE, 2003), ocupando 13% da linha de costa mundial e 12,2% da costa sul americana (BARNES, 1980). No Brasil estão entre os diversos ecossistemas presentes na região costeira (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2008), e se destacam pelo potencial considerável para pesca e turismo, além de serem cada vez mais procurados para habitação e desenvolvimento industrial (BRAGA; VIANNA; KJERFVE, 2003; DÁVID et al., 2012).

Como todo ambiente costeiro, as lagunas sofrem diversos impactos resultante das elevadas taxas de crescimento populacional humano e de desenvolvimento econômico; por isso possuem taxas elevadas de degradação dos recursos naturais (LLORET, MARÍN, MARÍN-GUIRAO, 2008). Além disso, as lagunas costeiras são especialmente vulneráveis ao processo de eutrofização devido à relação de troca restrita com o mar.

Do ponto de vista ecológico, as lagunas costeiras possuem alta biodiversidade e grande variedade de habitats que abrigam espécies de peixes, invertebrados, macroalgas e outros organismos (PÉREZ-RUZAFÁ *et al.*, 2011). As regiões nas quais esses ecossistemas estão inseridos, constam entre as mais produtivas e diversas da biosfera (SIKORA; KJERFVE, 1985; PANDA *et al.*, 2010). Essa alta produtividade biológica pode ser explicada pelas características geomorfológicas e físicas peculiares desses ambientes de transição (PÉREZ-RUZAFÁ; MOMPEÁN; MARCOS, 2007)

Segundo Kjerfve (1986), as lagunas costeiras são classificadas em três tipos geomorfológicos: embargada, restrita e vazada, em função da taxa e magnitude das

trocas de água entre a laguna e o oceano, os quais refletem a força geradora dominante e a escala de tempo do ciclo hidrodinâmico.

As lagunas denominadas “embargadas” se formam em regiões fortemente influenciadas pela ação dos ventos e possuem apenas um canal de conexão com o oceano; diferentemente, as lagunas “restritas” possuem dois ou mais canais de entrada de maré e são geralmente menores que as embargadas. As do tipo “vazada” possuem vários canais de conexão com o oceano e se formam em regiões onde a força da maré predomina sobre a ação das ondas (KJERFVE, 1986).

O tamanho das lagunas costeiras varia de pequenas depressões, preenchidas com águas pluviais, fluviais, subterrâneas ou marinhas, até grandes sistemas costeiros (ESTEVES, 1988), como a lagoa dos Patos no sul do Brasil que possui uma área superficial de 10.200 Km² (KJERFVE, 1994).

Essas lagunas são também ambientes rasos com profundidade média de até três metros, excetuando-se os canais de entrada e os canais relíquias (KJERFVE, 1994). Em geral, a salinidade varia de água doce a hipersalina, dependendo do equilíbrio hídrico da região (KJERFVE; MAGILL 1989), e em razão da minimização de fontes de energia como marés, ondas e correntes, possuem pequena taxa de renovação de águas, com tempo de residência longo (KJERFVE; MAGILL 1989).

Na escala de tempo geológico, lagunas costeiras são caracterizadas como áreas de acumulação rápida de sedimentos geralmente de granulometria fina, ricas em material orgânico de origem autóctone (nativo) e alóctone (exótico) (SIKORA; KJERFVE, 1985; XAVIER, 1994).

Esses sistemas lagunares representam sumidouros sedimentares importantes para oligoelementos lançados no ambiente aquático. A composição química dos sedimentos dessas lagunas fornece indicações úteis dos processos metabólicos e deposicionais ocorridos no passado (PANDA *et al.*, 2010), gerando informações sobre poluição e condições ambientais pretéritas como o estado de anoxia do meio.

Segundo Licht *et al.* (2006) fatores ambientais como composição mineralógica, clima, vegetação, hidrografia e topografia podem modificar a mobilização, migração, dispersão e composição química dos elementos no

ambiente, tornando-os traçadores importantes de alterações no meio. Elementos como Zn, Cu, Hg, entre outros, são considerados indicadores de alterações ambientais, assim como os sulfetos.

Os sulfetos em geral são bons indicadores de influências hídras, e o sulfato em especial da influência marinha. Sua presença é essencial para a formação de pirita, que segundo Neumann *et al.* (2005) é o sulfeto mineral autigênico mais comumente encontrado em sedimentos marinhos e lagunares.

Sua formação é consequência da redução de sulfato (SO_4^{2-}) em sedimentos anóxicos de bacias com baixa circulação de água (NEUMANN *et al.*, 2005), gerando condições propícias tanto para a formação de pirita (FeS_2) como outros sulfeto de ferro (FeS) (SCHIPPERS; JORGENSEN, 2001).

A pirita se forma na presença de minerais de ferro e sulfeto (HS^-) que, por sua vez, é resultado da redução de sulfato intersticial dissolvido por bactérias, utilizando matéria orgânica sedimentar como agente redutor e fonte de energia. O produto dessa reação não é, de fato, a pirita, mas uma série de sulfetos de ferro II metaestáveis que, durante a diagênese, se transformam em pirita (BERNER, 1983).

Assim, conhecendo a tendência dos ecossistemas lagunares em evoluir para ambientes totalmente isolados do oceano devido às suas características morfológicas e hidrodinâmicas, é possível utilizar indicadores geoquímicos, como a pirita, para identificar antigas conexões das bacias com o mar adjacente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Confirmar a origem marinha da lagoa do Paraíso, Jijoca de Jericoacoara (CE) pela extração sequencial de ferro;

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a granulometria do sedimento de fundo da lagoa;
- Determinar os valores de pH e Eh da lagoa do Paraíso, Jijoca de Jericoacoara;
- Quantificar a fração de ferro associado à pirita do sedimento lagunar;
- Testar a pirita como indicativo da origem marinha da lagoa;

3 ÁREA DE ESTUDO

A lagoa do Paraíso no município de Jijoca de Jericoacoara (FIGURA 1) está localizada no litoral oeste do estado do Ceará, latitude 2°47'37" S e longitude 40° 30' 47" W e é um dos principais destinos turísticos da região. O município de Jijoca está inserido na bacia hidrográfica do rio Coreaú cujo relevo é constituído principalmente por planície litorânea, tabuleiros pré-litorâneos e planície fluviomarinha. O solo da região é composto de Neossolo Quartzarênico Distrófico Marinho e Argissolo Vermelho-Amarelo. O clima é tropical quente semiárido brando, o período chuvoso ocorre de janeiro a maio com pluviosidade histórica média de 826,8 mm e temperatura média variando de 26° a 28°C (INSTITUTO CHICO MENDES, 2011).

Figura 1 - Imagens ilustrativas de diferentes pontos da lagoa do Paraíso.



Fonte: Plano de manejo da APA da lagoa de Jijoca.

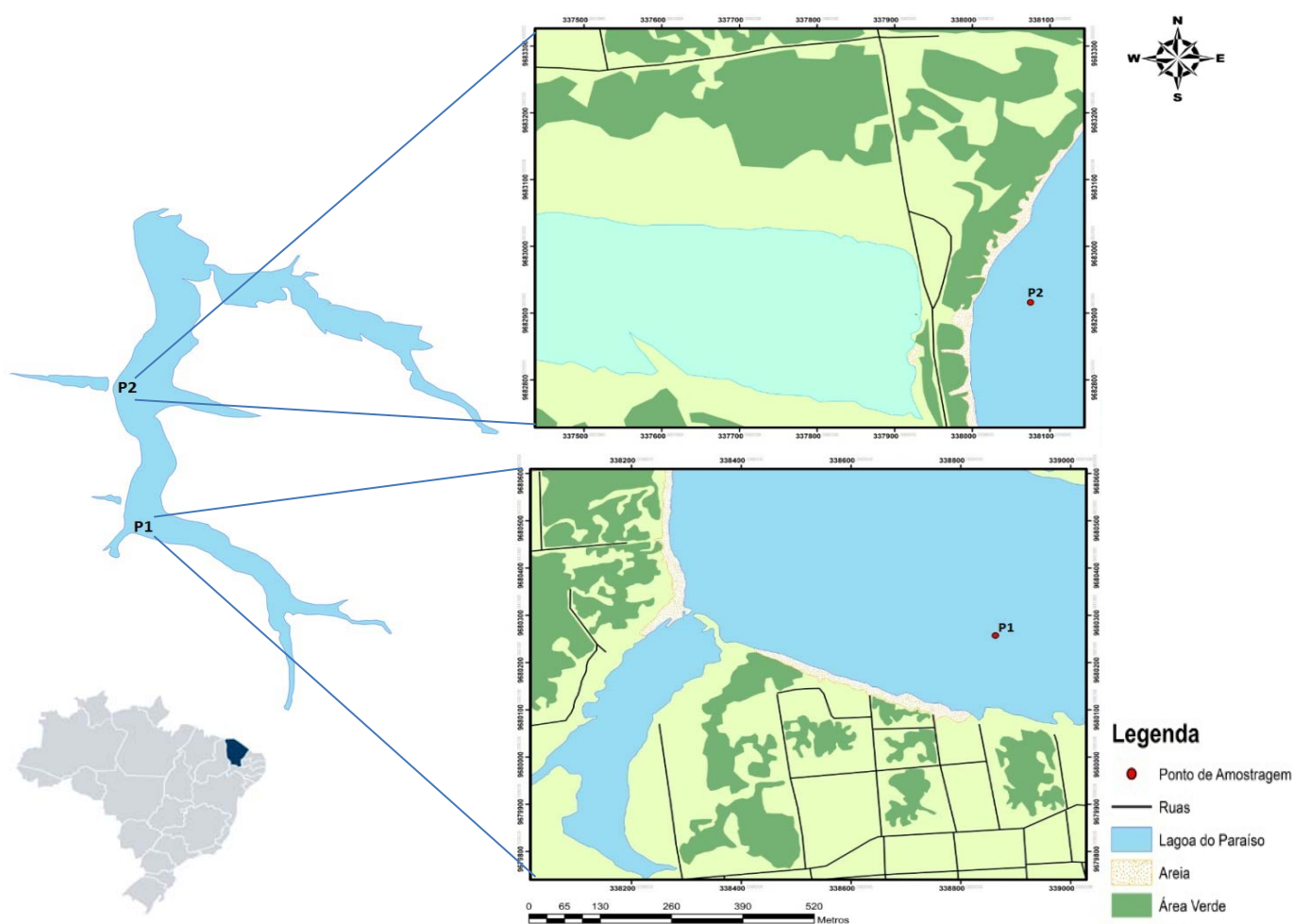
Acredita-se que a lagoa do Paraíso, também conhecida como lagoa Azul, ou lagoa de Jijoca, foi formada pelo barramento dos córregos do Paraguai e do Mourão, decorrente da migração de dunas móveis que ocorrem na planície costeira. A vegetação local varia desde espécies de gramíneas até componentes arbóreos ou arbustivos, conforme a localização na faixa praial (SUPERINTENDÊNCIA

ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A coleta de sedimento de fundo da lagoa foi realizada em janeiro de 2013 durante o período de maior seca da região registrado nos últimos 50 anos (FUNCEME, 2013). Dois pontos distintos da lagoa do Paraíso em Jijoca de Jericoacoara foram escolhidos para a coleta (FIGURA 2). O ponto P1 ($40^{\circ}27'15''$ W e $2^{\circ}50'49''$ S) localiza-se próximo à área urbana do município de Jijoca de Jericoacoara e o ponto P2 ($40^{\circ}27'01''$ W e $2^{\circ}53'29''$ S) afastado da zona urbana, em área de lazer, mas próximo das dunas.

Figura 2 - Mapa ilustrativo da localização dos pontos de coleta na lagoa do Paraíso em Jijoca de Jericoacoara-CE, Brasil.



Fonte: Agda Raquel Facundo da Silva

4.1 Coleta de sedimento e medição de pH e Eh

Em cada ponto foram amostrados quatro testemunhos: três para extração sequencial de ferro e matéria orgânica (MO), e outro para análise granulométrica e medição de pH e Eh do sedimento. As coletas foram feitas próximo à margem da lagoa, em profundidades de 80 cm e 160 cm da água em P1 e P2, respectivamente. Os dados de pH e Eh foram determinados *in situ*.

A coleta das amostras indeformadas ocorreu de forma aleatória com tubos de cloreto de polivinila (PVC) (50 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento), acoplados a um trado de solos. Os tubos foram fechados hermeticamente e armazenados a 4 °C, na vertical, durante o transporte.

Em laboratório, as amostras foram removidas dos tubos com o auxílio de um êmbolo e seccionadas em camadas de 10 cm até a profundidade de 30 cm, em seguida foram ensacadas e refrigeradas a 4 °C.

Durante a amostragem em campo, mediram-se os valores de potencial hidrogeniônico (pH) e de potencial de oxirredução (Eh) das amostras. As leituras de pH foram realizadas utilizando eletrodo de vidro calibrado com soluções de pH 4,0 e 7,0. O Eh foi medido com eletrodo de platina, com os valores posteriormente corrigido para o eletrodo de referência de calomelano, adicionando-se o valor de +244 mV. A leitura foi feita após a estabilização dos eletrodos e da amostra.

4.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi modificada do método da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1997), sendo que inicialmente pesaram-se 20 g de amostra seca em estufa a 105 °C por 24 h; em seguida as amostras foram postas em recipiente de vidro com 100 mL de água destilada e 10 mL de dispersante (hexametáfosfato de sódio, 0,35 M). Os recipientes foram agitados a 160 rpm por 14 h em agitador elétrico. Este procedimento foi repetido com o branco em recipiente contendo apenas água e dispersante.

Após agitação, as amostras foram lavadas com água destilada em peneira com malha de 0,053 mm, apoiada em suporte com funil, amparado por uma proveta de 1.000 mL. A porção arenosa, retida durante o peneiramento úmido, foi seca em estufa, em recipiente de peso conhecido, a 105 °C por 24h para posterior fracionamento de areia. O volume das provetas e do branco foi completado até o aferimento e determinou-se a temperatura média das amostras para calcular o tempo de sedimentação da argila. Em seguida o material foi ressuspenso lentamente com êmbolo vazado por 1 min e deixado em repouso por 3 h e 38 min para posterior coleta de 25 mL da mistura a 2,5 cm de profundidade.

As amostras de argila coletadas foram transferidas para béqueres com pesos conhecidos, numerados, e secas em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, os béqueres esfriaram em dessecador e foram pesados. O valor da argila foi calculado pela diferença de peso entre o béquer seco com a amostra e o béquer vazio.

Após esfriamento em dessecador, os recipientes contendo a fração de granulometria maior foram pesados para determinação da massa total da fração grossa, que, em seguida, foi fracionada em jogo de peneiras com malhas de 2 mm (cascalho), 1 mm (areia muito grossa), 0,5 mm (areia grossa), 0,25 mm (areia média), 0,106 mm (areia fina) e 0,053 mm (areia muito fina). A massa de silte foi calculada pela diferença entre a massa total da fração grossa e a massa da argila.

4.3 Extração sequencial de ferro

Para a extração sequencial de ferro foram pesados, em tubos de centrifuga, 2 g de sedimento úmido. A rotina de extração utilizada foi a mesma descrita em Ferreira *et al.* (2007), Otero *et al.* (2009) e Araújo *et al.* (2012). O processo realizado permite o reconhecimento de seis frações de ferro definidas operacionalmente como:

- a) ferro trocável e solúvel (F1): extraído com 30 mL de cloreto de magnésio 1M, com pH ajustado a 7 com hidróxido de sódio, durante agitação de 30 min;
- b) ferro associado a carbonatos (F2): extraído usando 30 mL de acetato de sódio 1M, pH 5 ajustado com ácido acético, agitado por 5 h;

- c) ferro associado a ferridrita (F3): extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M e ácido acético 25% (v/v), agitados a 30 °C e por 6 h;
- d) ferro associado a lepidocrocita (F4): extraído com 30 mL de hidroxilamina 0,04M e ácido acético 25% (v/v) agitado a 96 °C durante 6 h;
- e) ferro associado a formas cristalinas dos oxihidróxidos de ferro (F5): extraído com 20mL de solução de citrato de sódio 0,25M e bicarbonato de sódio 0,11M e 3 g de ditionito de sódio em cada amostra, agitado a 75 °C por 30 min;
- f) ferro pirítico (F6): extraído após três etapas:
- eliminação de ferro associado ao silicato com 30 mL de ácido fluorídrico 10 M após agitação por 16 h, seguida de adição de 5 g de ácido bórico e nova agitação por 8 h;
 - eliminação de ferro associado à matéria orgânica após agitação por 2 h com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado;
 - extração dos ferro pirítico após agitação por 2 h com 10 mL de ácido nítrico concentrado.

Após cada fase de extração as amostras foram centrifugadas a 6.000 rpm por 15 min para a retirada do extrato e filtradas para posterior análise. Depois da extração, cada amostra foi lavada com 20 mL de água destilada e centrifugada novamente para a retirada da água com resíduo. O resíduo da extração com ácido nítrico foi lavado com 15 mL de água destilada, filtrado e adicionado ao extrato.

A quantidade de ferro associado a cada fração foi determinada em espectrômetro de absorção atômica (*Thermo scientific*).

A massa real do sedimento usado na extração foi calculada por teste de umidade. Pesaram-se 10 g de amostra úmida em recipiente de massa conhecida, em seguida as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h. Após esfriamento em dessecador a umidade foi calculada pela diferença entre a massa úmida e a seca.

Por esse método é possível calcular o grau de piritização (DOP), que estabelece a percentagem de ferro reativo e pirítico incorporado à pirita (BERNER,

1970). O ferro reativo corresponde ao ferro que pode ser piritizado, nesse caso, o somatório das fases F1 a F5 (FERREIRA *et al.*, 2007), e o ferro pirítico corresponde à fração F6. O DOP foi calculado a partir da equação 1:

$$DOP(\%) = \left[\frac{Fe - piritica}{Fe - reativo + Fe - piritica} \right] \times 100 \quad (1)$$

4.4 Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) presente no sedimento foi determinada pelo método de queima modificado (SALEHI *et al.*, 2011). As amostras frescas foram secas em estufa a 60 °C por 24 h, depois esfriadas em dessecador: em seguida pesaram-se 2g de sedimento seco em cadinhos de porcelana de peso conhecido. As amostras foram calcinadas em mufla por 2 h a 450 °C. Após esfriamento as amostras foram pesadas e a massa de matéria orgânica calculada pela equação 2:

$$M. O. (\%) = \frac{[P_i - (Cad_s - Cad_v)] \times 100}{P_i} \quad (2)$$

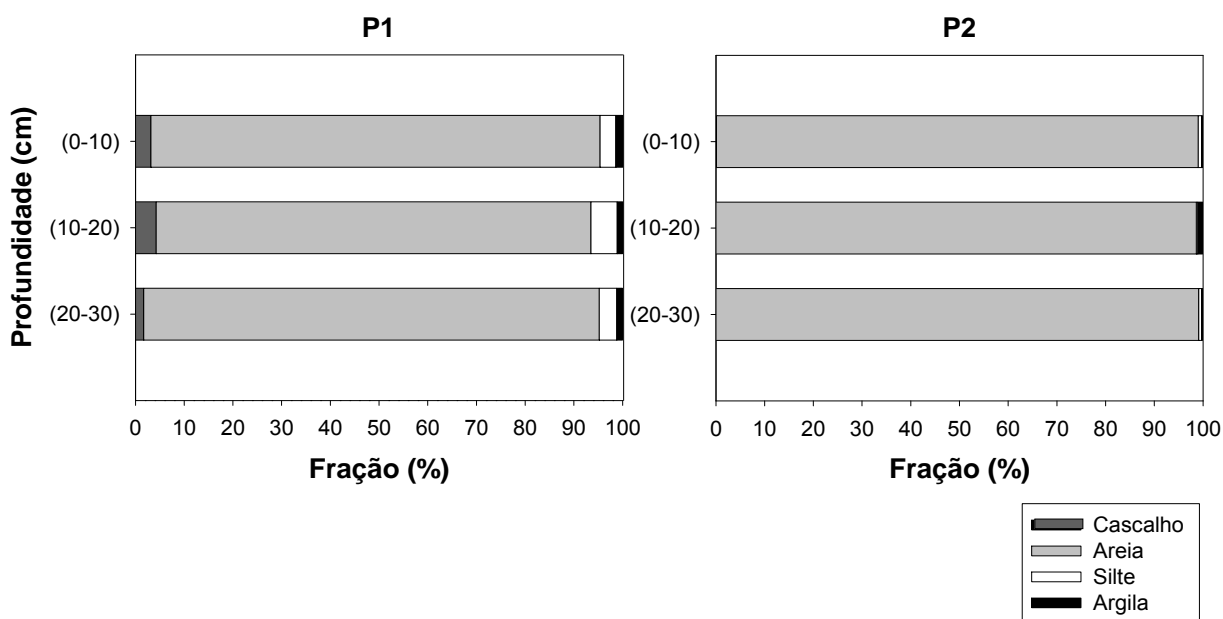
Onde P_i é o peso inicial da amostra seca; Cad_s peso do cadinho com amostra calcinada e Cad_v o peso do cadinho vazio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características granulométricas

A areia foi a fração granulométrica dominante em ambos os pontos de coleta da lagoa do Paraíso (FIGURA 3), com pouca variação entre as profundidades. O valor médio dessa fração em P1 foi 91,7 % e em P2 98,8 %. Em contraste, os resultados das frações de silte (P1=3,5 % e P2=0,5 %) e argila (P1=1,2 % e P2=0.6 %) foram menores, com percentuais médios inferiores a 4 %.

Figura 3 - Percentuais de cascalho, areia, silte e argila nas profundidades de 0 a 30 cm dos pontos P1 e P2.

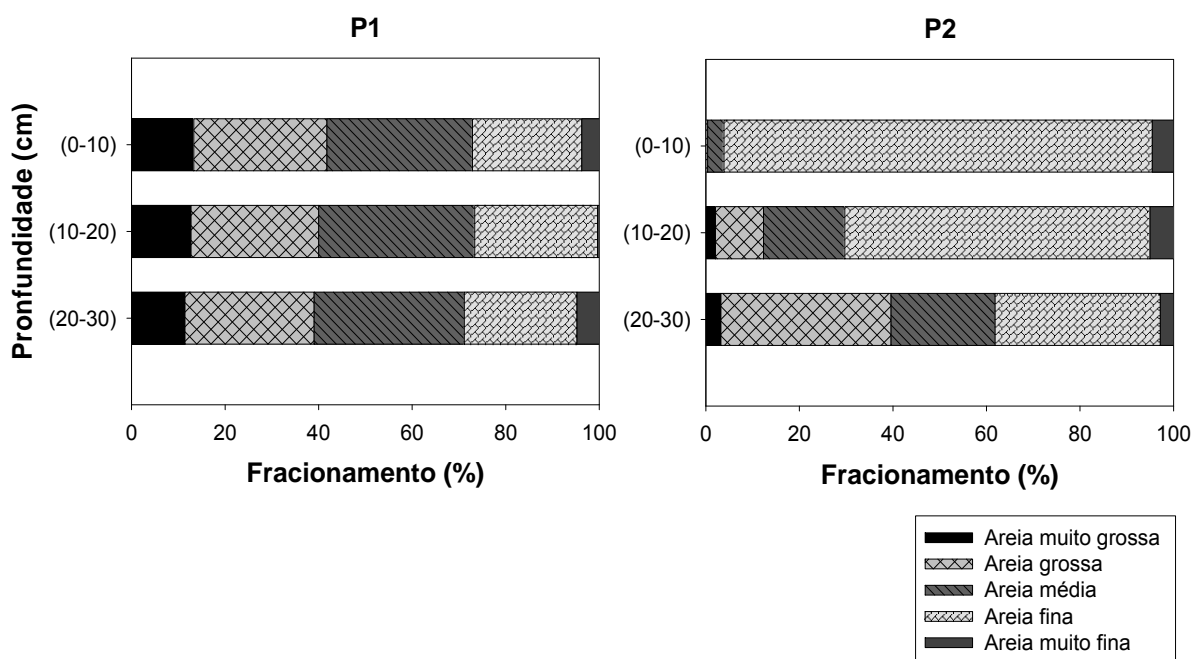


Fonte: Autor

Os resultados do fracionamento detalhado da areia (FIGURA 4) foram diferentes entre os pontos. Em P1 não houve variação granulométrica relevante ao longo do perfil de profundidade, e a fração dominante foi areia média (~ 32,2 %). No

ponto P2 a granulometria aumentou com a profundidade e a fração areia fina predominou na camada superficial com valor de 91,6 %.

Figura 4 - Granulometria detalhada da fração areia nas profundidades de 0 a 30 cm em P1 e P2.



Os valores de granulometria obtidos estão de acordo com os encontrados para o litoral de Jericoacoara. No geral, a granulometria dessa região é composta de cascalho, exceto nos locais onde a presença das dunas confere uma característica arenosa à granulometria (IRON; MORAIS; BUNGENSTOCK, 2012).

Segundo Tagliapietra e Ghirardini (2006), para se classificar lagunas costeiras, é necessário analisar além da salinidade e das influências hídricas, as características físicas do ambiente como clima, amplitude de maré e tipologia litorânea. No entanto, a lagoa do Paraíso não se comporta como uma laguna costeira, pois seu antigo canal de contato com o mar foi barrado por duna.

A granulometria arenosa da região pode ser considerada uma evidência da influência das dunas na formação da lagoa do Paraíso. Segundo Von Sperling (1999), a ação dos ventos no transporte sedimentar pode formar lagos conhecidos

como lagos de barragem ou lagos de duna, para esse autor, velocidades acima de 10 m/s provocam deslocamento de areia.

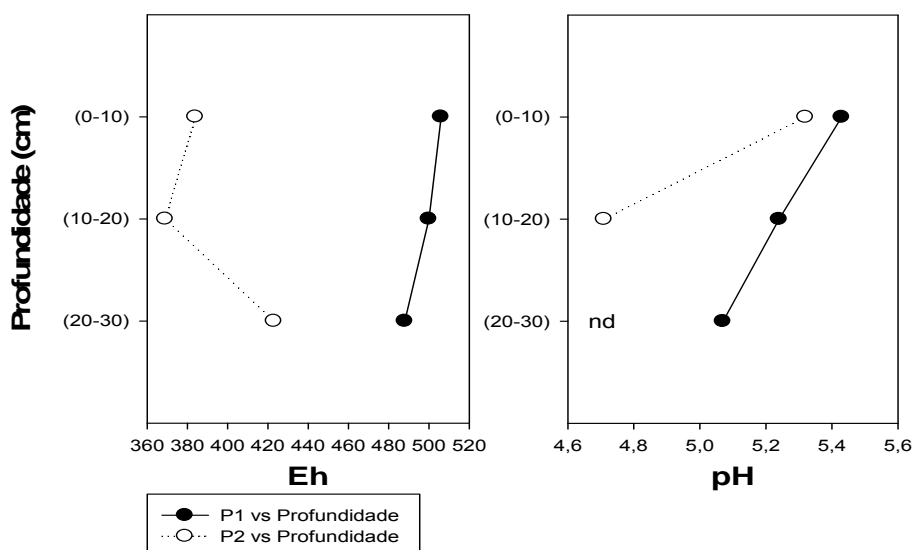
Assim, a lagoa do Paraíso pode ser considerada um lago de barragem em função da ação dos ventos fortes na região nordeste do Brasil (VON SPERLING, 1999; ESTEVES, 1998). Em Jericoacoara as velocidades podem atingir até 15 m/s (CARVALHO; SANTOS, 2010), valor superior ao mínimo necessário para provocar deslocamento das dunas e, conseqüente barramento do contato superficial da lagoa com o mar.

5.2 Eh e pH no sedimento

A análise do potencial redox (Eh) resultou em valores maiores no ponto P1 que no P2 (FIGURA 5). Em ambos os pontos os valores de Eh foram positivos (P1 = +488 a +506 mV e P2 = +369 a +423 mV) e característicos de ambiente óxido (Eh > + 250). Ambientes com essa característica favorecem a decomposição bacteriana da matéria orgânica por vias aeróbias, utilizando O₂ como agente oxidante. Isso interfere na sulfato-redução responsável pela formação da pirita, que ocorre mediante o estado de anoxia do meio (BERNER, 1983).

Os valores de pH nos pontos P1 (máx. 5,4 e min. 5,1) e P2 (máx. 5,3 e min. 4,7) foram baixos, revelando um meio mais ácido e, portanto, mais vulnerável à degradação do mineral pirítico.

Figura 5 - Potencial redox (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) nos pontos P1 e P2 (nd – valor não determinado).



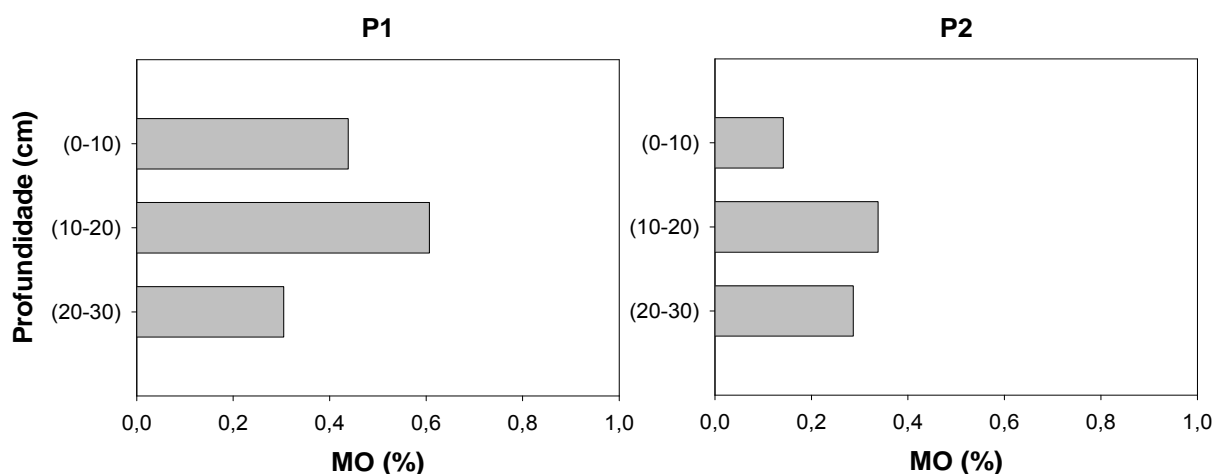
Fonte: Autor.

É importante ressaltar que a formação da pirita em ambiente sedimentar, com baixa circulação de água, é resultado do processo biológico de oxidação da MO, por meio da sulfato-redução bacteriana. Assim, a pequena quantidade de MO no meio pode ser um fator limitante a formação de pirita, a exemplo do que ocorre em sedimentos marinhos normais que contêm O_2 (BERNER, 1983).

Em P1 os valores percentuais de MO foram maiores que em P2 (FIGURA 6), o que corrobora os maiores valores do potencial redox que foram detectados no ponto P1 (FIGURA 5). Entretanto, esse resultado não condiz com o esperado quando se considera o DOP, no qual os maiores valores foram encontrados em P2 (FIGURA 7).

Essa diferença pode estar relacionada com a proximidade do ponto P1 à zona urbana do município de Jijoca, uma possível fonte, extra, de MO. Porém, mais estudos são necessários para compreender esse processo.

Figura 6 - Variação percentual média da matéria orgânica (MO) com a profundidade nos pontos P1 e P2.



Fonte: Autor.

Uma segunda hipótese da baixa concentração de MO em P2 pode ser uma ocorrência local. Segundo Berner (1983), a sulfato-redução não acontece necessariamente no mesmo local de ocorrência dos depósitos de ferro detrítico, assim a pirita pode se acumular em sedimento com baixa concentração local de MO como resultado do transporte de sulfito (Equação 3) através dos interstícios do sedimento até o local de deposição do Fe-detrítico.



5.3 Extração sequencial de ferro

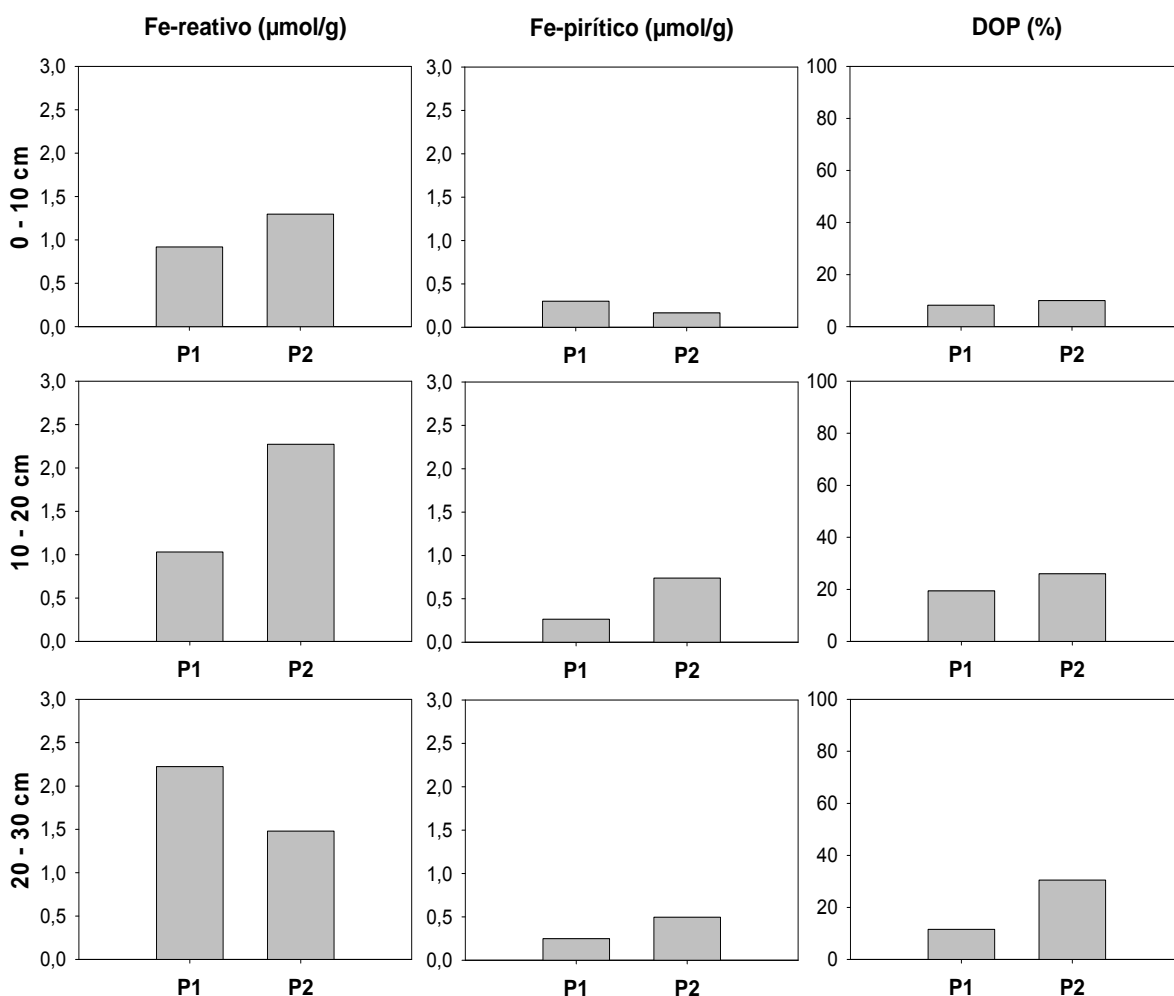
No geral as concentrações de Fe-reativo foram maiores que as de Fe-pirítico nas diferentes profundidades e em ambos os pontos. Os percentuais de DOP para o ponto P2 (10 % a 30 %), mais próximo do antigo canal de entrada da maré e sob influência das dunas, foram maiores que no ponto P1 (8 % a 19 %). As concentrações de Fe-pirítico também foram maiores em P2 (FIGURA 7).

O estado de oxirredução determinado foi consistente com os valores baixos do grau de piritização, como citado no tópico 5.2. No entanto, a presença de pirita, mesmo que em pequenas quantidades, reforça a hipótese da existência de uma

conexão antiga entre a lagoa do Paraíso e o mar adjacente, uma vez que a formação da pirita ocorre mediante a presença de sulfato que tem origem marinha.

Berner (1983) afirma que em muitos sedimentos marinhos normais a presença de SO_4^{2-} e de carbono orgânico são fatores importantes na limitação do processo de piritização. No entanto, deve-se considerar também, a quantidade e reatividade dos minerais de ferro disponíveis no sedimento para formação de pirita, que estão principalmente associados às frações de granulometria fina como argila, silte e areia fina. No caso da lagoa do Paraíso, a maior quantidade de Fe-reativo presente em P2 (FIGURA 7) pode ser explicada pela predominância da fração areia fina nesse ponto, com média de 64,2 %, diferente do ponto P1 onde predominou a fração areia média com 32,2 % (FIGURA 4).

Figura 7 - Valores médios das diferentes formas de ferro e do grau de piritização nas três profundidades nos dois pontos de coleta.



Fonte: Autor.

Trabalhos realizados na laguna Achterwasser, na Alemanha, que ainda tem conexão com o mar Báltico (NEUMMAN, 2005; SHOLZ; NEUMMAN, 2007), mostram níveis elevados de DOP com proporções de 80 a 95% de ferro piritizado. Neste exemplo o processo pode ser limitado pela disponibilidade de Fe-reativo oriundo do rio Oder, corroborando com o trabalho de Berner (1983).

Em ambientes estuarinos, onde há disponibilidade de sulfato oriundo das entradas de água do mar com a maré, os valores de DOP podem variar principalmente pelo estado de oxidação do meio e pela disponibilidade de Fe-reativo (ARAÚJO *et al.*, 2012; FERREIRA *et al.*, 2007).

Nos dois casos citados nota-se que ainda há influência do mar nos processos geoquímicos e, portanto, a disponibilidade de sulfato não é limitante para a formação da pirita. Assim, os baixos valores de DOP (min. 8,2 % e máx. 30,5 %) na lagoa do Paraíso podem estar associados à disponibilidade de SO_4^{2-} que é baixa na lagoa devido ao barramento do canal de entrada do mar.

As baixas concentrações de Fe-reativo ($< 3 \mu\text{mol/g}$) podem ser atribuídas à maior acumulação da fração areia oriunda do transporte da duna, que limita os teores de Fe-reativo comumente associado a frações mais finas do sedimento (FERREIRA *et al.*, 2007).

6 CONCLUSÕES

A granulometria da lagoa é arenosa e consistente com o esperado para a região, onde há influência de dunas. Essa característica arenosa justifica os baixos valores de Fe-reativo mais associados à fração fina do sedimento, além de ser um indicativo importante do transporte de duna, responsável pelo posterior fechamento do canal de entrada da lagoa.

Os valores de Eh e pH são coerentes com um ambiente mais óxido e ácido que, além de inviabilizar a sulfato-redução, dificulta a permanência de pirita no ambiente.

Se for considerado que a formação da pirita depende do sulfato presente na água do mar, embora os dados de Eh e pH somados aos de DOP indiquem que não há condições atuais favoráveis à formação de pirita, a presença dos depósitos desse mineral no sedimento confirmam a origem marinha da lagoa do Paraíso, e portanto do contato da lagoa com o mar adjacente.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. M. C. Jr. *et al.* Selective geochemistry of iron in mangrove soils in a semiarid tropical climate: effects of the burrowing activity of the crabs *Ucides cordatus* and *Uca maracoani*. **Geo-Mar Lett**, v. 32, p. 289-300, 2012.
- BARNES, R. S. K. **Coastal lagoon**. Nova Iorque: University of Cambridge, 1980. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=iz85AAAAIAAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=related:LnFwIjHAlmDlxM:scholar.google.com/&ots=Dv94LSGxiA&sig=zowDMOnSKDw30PnfD-8QHW5FXyM#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 19 mai. 2013.
- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**. v. 268, p.1–23. 1970.
- BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: An update. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Connecticut, v. 48, p.605-615, 05 dez. 1983.
- BIRD, E. C. F. **Coastal geomorphology**: an introduction. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=raVksgTZQSAC&printsec=frontcover&dq=Eric+bird+2008.+Coastal+Geomorphology:+An+Introduction&hl=pt-BR&sa=X&ei=0uuaUcGRL-nW0gHji4CwAg&ved=0CDIQ6AEwAA>>. Acesso em: 19 mai. 2013.
- BRAGA, C. Z. F.; VIANNA, M. L.; KJERFVE, B. Environmental characterization of a hypersaline coastal lagoon from Landsat-5 Thematic Mapper data. **International Journal of Remote Sensing**, v. 24, n. 16, p. 3219–3234, 2003.
- CARVALHO, I. V.; SANTOS J. S. Análise da velocidade do vento em dois municípios da costa do estado do Ceará – Jericoacoara e Beberibe. *In*: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010, Maceió. **Anais**: Alagoas: Instituto Federal de Alagoas, 2010.
- DÁVID, L. *et al.* Lake tourism and global climate change: an integrative approach based on finnish and hungarian case-studies. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 7, n. 1, p. 121 – 136, fev. 2012.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, p. 212, 1997. Disponível em:

<<http://ag20.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual%20de%20MetodosID-6trBnpFBp8.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2013.

ESTEVEES, F. A. Considerações sobre a aplicação da tipologia de lagos temperados e lagos tropicais. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 11, p. 3 -28, 1988.

ESTEVEES, Francisco de Assis. **Fundamentos de limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FERREIRA, T. O. *et al.* Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental condition. **Soil Sci Soc Am J**, v. 71, n. 2, p. 484-491, mar.-abr., 2007.

FUNCEME participa de reunião dos secretários de Saúde do Nordeste. Fortaleza, 12 abril 2013. Disponível em: <<http://www.funceme.br/index.php/listanoticias/295-funceme-participa-de-reuniao-dos-secretarios-de-saude-do-nordeste->>. Acesso em: 01 jun. 2013

INSTITUTO CHICO MENDES. **Plano de Manejo Parque Nacional de Jericoacoara**: Análise da Região Unidade de Conservação. Brasília, 149 p, 2011. Disponível em: <<http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/Analise%20da%20Regiao.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2013.

IRION, G.; MORAIS, J. O.; BUNGENSTOCK F. Holocene and Pleistocene sea-level indicators at the coast of Jericoacoara, Ceará, NE Brazil, **Quaternary Research**, v. 77, p. 251–257, 2012.

KJERFVE, B. Comparative oceanography of coastal lagoons. **Estuarine Variability**, New York, p. 63-81, 1986.

KJERFVE, B. Coastal Lagoons. **Elsevier Oceanography Series**, v. 60, p. 1-8, 1994

KJERFVE, B.; MAGILL, K. E. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 88, p. 187–199. fev. 1989.

LICHT, O. A. B. *et al.* A average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, state of Paraná, Brazil. **Boletim Paranaense de Geociencias**. vol.58-59, p.59-87, 2006.

LLORET, J.; MARÍN, A.; MARÍN-GUIRAO, L. Is coastal lagoon eutrophication likely to be aggravated by global climate change? **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, p. 403-412, 7 jan. 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental, Departamento de Qualidade Ambiental, Gerência de Qualidade Costeira e Marinha. **Macrodiagnóstico da zona costeira e marinha do Brasil 2008**. Brasília, 2008.

NEUMANN, T. *et al.* Intense pyrite formation under low-sulfate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 14, p. 3619–3630, 21 fev. 2005.

OTERO, X.L. *et al.* Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia—SP, Brazil). **Geoderma**, v. 148, p. 318–335, 2009.

PANDA, U. C. *et al.* Application of factor analysis in geochemical speciation of heavy metals in the sediments of a lake system—Chilika (India): a case study, **Journal of Coastal Research**, Flórida, v. 26, n. 5, p. 860–868, set., 2010.

PÉREZ-RUZAFÁ, A. *et al.* Coastal lagoons: “transitional ecosystems” between transitional and coastal waters. **Journal of Coastal Conservation**. n. 15, p. 369–392. 2011.

PÉREZ-RUZAFÁ, A.; MOMPEÁN, M. C.; MARCOS, C. Hydrographic, geomorphologic and fish assemblage relationships in coastal lagoons. **Hydrobiologia**. v. 577, p. 107–125, 2007.

SALEHI, M. H. *et al.* Refining soil organic matter determination by loss-on-ignition. **Pedosphere**, v. 21, n. 4, p. 473–482, 2011

SCHIPPERS, A.; JORGENSEN, B. B. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 1, p.85-92, 05 jul., 2001.

SCHOLZ, F.; NEUMANN, T. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea, **Marine Chemistry**, Karlsruhe, v. 107, p. 516–532, 23 ago., 2007

SIKORA, W. B.; KJERFVE, B. Factors influencing the salinity regime of lake pontchartrain, Louisiana, a shallow coastal lagoon: analysis of a long-term data set, **Estuarine Research Federation**, v. 8, n. 2A, p. 170-180, jun. 1985.

SPERLING, Eduardo von. **Morfologia de lagos e represas**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1999.

SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Área de Proteção Ambiental da Lagoa de Jijoca**. Fortaleza, 2010. Disponível em: < <http://www.semace.ce.gov.br/2010/12/area-de-protecao-ambiental-da-lagoa-de-jijoca/> >. Acesso em: 07 janeiro 2013.

TAGLIAPIETRA, D.; GHIRARDINI, A. V. Notes on coastal lagoon typology in the light of the EU water framework directive: Italy as a case study, **Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems**, Veneza, v.16, p.457 – 467, 2006.

XAVIER, R. O gerenciamento costeiro no Brasil e a cooperação internacional, Brasília, v. 25, p. 157, 1994.