



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR - LABOMAR
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

MILENA SOUZA KURY

**METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS: UMA ANÁLISE COMPARATIVA
ENTRE OS ESTUÁRIOS HUMBER, INGLATERRA E JAGUARIBE, BRASIL**

FORTALEZA

2016

MILENA SOUZA KURY

METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS: UMA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE
OS ESTUÁRIOS HUMBER, INGLATERRA E JAGUARIBE, BRASIL

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Ciências Ambientais, do Instituto de Ciências Marinhas, Labomar, Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.

FORTALEZA

2016

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

K98m

Kury, Milena Souza.

Metals em sedimentos estuarinos: uma análise comparativa entre os estuários Humber, Inglaterra e Jaguaribe, Brasil / Milena Souza Kury – 2016.
29 p. : il. color., enc. ; 30 cm.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso Bacharelado em Ciências Ambientais, 2016.

Orientação: Prof^o. Dr^o. Luiz Drude de Lacerda.

1. Estuários – Poluentes metálicos. 2. Geoquímica. 3. Ocupação costeira – Humber (Norte da Inglaterra) – Jaguaribe (Nordeste do Brasil). I. Título.

CDD 551.461 8

MILENA SOUZA KURY

METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS: UMA ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE
OS ESTUÁRIOS HUMBER, INGLATERRA E JAGUARIBE, BRASIL

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Ciências Ambientais, do Instituto de Ciências Marinhas, Labomar, Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciências Ambientais.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Dra. Karen Figueiredo de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. José Edvar Aguiar
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Aos meus avós, Nair e Adriano, *in memoriam*.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao professor Drude, pela paciência e orientação.

Aos meus pais, Leila e Adriano, que são professores e cientistas, por terem sempre me estimulado fazendo perguntas, não dando respostas.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela cumplicidade e experiências trocadas.

Aos meus amigos do LBC, especialmente à Karen, por ter me adotado e ajudado a trilhar meus primeiros caminhos no laboratório; à Belle, pela enorme ajuda com as análises, por sempre ter um chocolate em mãos e pelas ótimas risadas; ao Ed, por sempre me resgatar quando a AA dava chique e por me incentivar a continuar com minhas “terrinhas”.

Aos professores doutores Glauco Machado e Kamilla Vieira, pela disponibilidade de tirar minhas dúvidas relativas à estatística do trabalho.

Ao Giu, pela ajuda com os mapas.

Ao Júnior, pelo estímulo e ajuda na revisão do texto final e nas análises de PCA.

Aos professores do LABOMAR, pelos ensinamentos e parcerias.

Aos funcionários do LABOMAR, pela dedicação e simpatia.

Aos professores e funcionários da Universidade de York, pelo ano maravilhoso vivido lá, especialmente à Rebecca, por ter me ajudado com as análises, e ao professor Roland, pelo acolhimento e orientações.

Muito obrigada!!!

“Solve et coagula.”

Autor desconhecido

RESUMO

Ambientes estuarinos estão sujeitos à ação de tensores de origem antrópica, que podem afetar negativamente a flora e fauna destes ambientes através da disposição de efluentes contaminados com metais. Esses efluentes são resultado de atividades agrícolas, industriais, da aquicultura e da urbanização. O presente trabalho visou caracterizar a distribuição de alguns desses poluentes metálicos, no caso Fe, Ni, Cu, Cd, Zn e Pb em perfis de sedimentos de duas áreas estuarinas sob pressões antrópicas distintas: Jaguaribe, Brasil, e Humber, Inglaterra. A primeira área apresenta como principal atividade econômica a aquicultura, enquanto que na segunda área predominam atividades industriais. Foi realizada uma revisão da legislação pertinente para cada país. As maiores concentrações encontradas na área do Jaguaribe foram as de Fe, Ni e Zn. Enquanto que no Humber, as maiores concentrações foram de Fe, Zn e Pb. Todos os valores encontrados ficaram dentro do permitido pela legislação específica. Conclui-se que a contaminação dos perfis do Jaguaribe é de origem natural, enquanto que os resultados do Humber se devem, provavelmente, à forte industrialização da área.

Palavras-chave: Ocupação costeira, geoquímica, metais pesados.

ABSTRACT

Estuarine environments are subject to tensioning actions of anthropic origin, which may adversely affect the flora and fauna of these environments through the disposal of metal contaminated effluents. These effluents are the result of agricultural, industrial, aquaculture and urbanization. This study aimed to characterize the distribution of some of these metal pollutants, Fe, Ni, Cu, Cd, Zn and Pb in sediment cores from two estuarine areas under different anthropic pressures: Jaguaribe, Brazil, and Humber, England are presented. The main economic activity in the Jaguaribe is aquaculture, whilst in the Humber industrial activities prevail. A review of the specific legislation for each country was made. The higher metal concentrations at the Jaguaribe area were Fe, Ni and Zn, whereas at the Humber, highest concentrations were of Fe, Zn and Pb. All the values found were within the specific legislation's limits. It is concluded that the core's contamination for the Jaguaribe area is due to natural sources, meanwhile in the Humber they are likely due to its industrial background.

Keywords: Coastal occupation, geochemistry, heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Área de coleta do perfil do estuário Humber, Cherry Cobb.....	31
Figura 2	Área de coleta dos perfis do estuário Jaguaribe, Fortim.....	32
Figura 3	Área amostral Cherry Cobb; a – sedimentos depositados pelo rio Humber, em Hull (UK), b – Indústrias visíveis na margem do rio Humber (Hull - UK), c – local de coleta, com presença de <i>Spartina</i> sp.....	33
Figura 4	Coleta das amostras no município de Fortim, a – cores usados (metal e PVC), b- área de coleta Lagun, c- área de coleta Apicum.....	34
Figura 5	Fluxograma das análises químicas.....	36
Figura 6	Gráfico de concentrações.....	41
Figura 7	Gráfico de concentrações – Apicum	42
Figura 8	Análise fatorial por PCA do ponto Apicum 1.....	46
Figura 9	Análise fatorial por PCA do ponto Lagun.....	48
Figura 10	Análise fatorial por PCA do ponto Apicum 1.....	49
Figura 11	Análise fatorial por PCA para o ponto Apicum 2.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de referência adaptados da Resolução CONAMA 420/09	22
Tabela 2 – Valores orientadores da resolução CONAMA 420/09.....	23
Tabela 3 – Valores de referência para os metais pesados estudados.....	23
Tabela 4 – Valores-limite de concentração de metais pesados no solo antes do beneficiamento deste com lamas de depuração.....	25
Tabela 5 – Caracterização ambiental da área da bacia hidrográfica do Humber.....	27
Tabela 6 – Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe.....	29
Tabela 7 – Parâmetros utilizados no micro-ondas MAX.....	35
Tabela 8 – Valores certificados (NIST 1646 ^a)	36
Tabela 9 – Correlação entre as variáveis do perfil Lagun.....	39
Tabela 10 – Correlação entre as variáveis do perfil Cherry Cobb.....	39
Tabela 11 – Correlação entre as variáveis do perfil Apicum 1.....	40
Tabela 12 – Correlação entre as variáveis do perfil Apicum 2.....	40
Tabela 13 – Correlação entre as CPs e as variáveis – Cherry Cobb.....	45
Tabela 14 – Correlação entre as CPs e as variáveis – Lagun.....	47
Tabela 15 – Correlação entre as CPs e as variáveis – Apicum 1.....	49
Tabela 16 – Correlação entre as CPs e as variáveis Apicum 2.....	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Estuários	15
3.2	Metais em ambientes estuarinos	16
3.3	Metais abordados	17
3.3.1	<i>Cádmio</i>	17
3.3.2	<i>Cobre</i>	18
3.3.3	<i>Ferro</i>	19
3.3.4	<i>Níquel</i>	19
3.3.5	<i>Chumbo</i>	20
3.3.6	<i>Zinco</i>	21
3.4	Embasamento legal	21
3.4.1	<i>Brasil</i>	21
3.4.2	<i>União europeia e Inglaterra</i>	24
3.5	Área de estudo	26
3.5.1	<i>Caracterização da bacia do rio Humber</i>	26
3.5.2	<i>Caracterização da bacia do rio Jaguaribe</i>	28
4	METODOLOGIA	30
4.1	Área amostral	30
4.2	Coleta e transporte de amostras	32
4.2.1	<i>Humber</i>	32
4.2.2	<i>Jaguaribe</i>	34
4.3	Análises laboratoriais	36
4.3.1	<i>Determinação dos metais Zn, Cu, Pb, Cd, Ni e Fe</i>	36
4.3.2	<i>Validação do método</i>	36
4.3.3	<i>Determinação do teor de matéria orgânica</i>	37
4.3.4	<i>Análise estatística multivariada</i>	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

5.1	Matrizes de correlação.....	37
5.2	Análise dos componentes principais.....	44
6	CONCLUSÕES.....	52
7	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Ambientes estuarinos estão sujeitos à ação de tensores de origem antrópica, sendo a ocupação da região costeira, tanto para urbanização quanto para atividades agropecuárias e industriais, particularmente danosa a estes ambientes. Efluentes domésticos e industriais, provenientes da ocupação da zona costeira, chegam aos estuários contendo cargas de contaminantes, que podem causar efeitos adversos à fauna e flora destes ambientes dinâmicos. A conversão de áreas florestadas destes ambientes em agricultura e aquicultura afeta negativamente os estuários, visto que propicia a erosão do solo, aumenta a transferência de matérias do ambiente terrestre para o aquático e emite diretamente diversos contaminantes presentes em insumos e fertilizantes. Os impactos gerados não são apenas de ordem ambiental, mas também socioeconômica, dada a importância deste sistema para a população humana.

A fim de avaliar o potencial poluidor destes tensores antrópicos, estudos da geoquímica de estuários fazem-se necessários. Dentre os contaminantes que chegam a estes ambientes, incluem-se os metais. A mobilidade dos metais no ambiente aquático, e consequente potencialidade tóxica, depende de diversos fatores, dentre eles o pH, disponibilidade de substâncias óxido-redutoras, processos físicos como enchentes e remobilização dos sedimentos, dentre outros. Sua toxicidade afeta a biota dos ecossistemas estuarinos, que indiretamente afeta as populações humanas dependentes daquele ambiente e de suas provisões. Assim, a determinação da presença e concentração destes poluentes metálicos nos ambientes estuarinos é importante para assegurar a segurança das populações locais e do equilíbrio do ecossistema.

Estuários que foram expostos à ocupação humana desde a época dos romanos e a todo o processo desenvolvimentista industrial consecutivo, como aqueles localizados em países europeus, podem apresentar uma carga acumulada de poluentes bem maior que aqueles de ocupação relativamente nova, como no caso dos estuários brasileiros. Nestes últimos, os alagados temperados dão lugar a ecossistemas de manguezais tropicais.

Neste presente trabalho são determinadas as concentrações de metais em perfis de sedimentos em dois estuários com histórico de ocupação e feições naturais distintas: um estuário no norte da Inglaterra, de forte ocupação industrial, e um no nordeste do Brasil, de ocupação mais recente, caracterizada principalmente por atividades de aquicultura e agricultura. Pretende, ainda, verificar a adequação dos valores de concentração encontrados às respectivas legislações dos países estudados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar a concentração dos metais Fe, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em perfis de sedimentos nos estuários dos rios Humber, Inglaterra e Jaguaribe, Brasil.

Objetivos específicos

- Verificar a adequação das concentrações encontradas dos metais Fe, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn às legislações específicas da Inglaterra e do Brasil;
- Determinar a densidade e o teor de matéria orgânica dos perfis e possíveis relações entre essas variáveis e os metais estudados;
- Analisar comparativamente as concentrações encontradas nos dois estuários.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Estuários

De acordo com Cameron e Pritchard (1963):

Um estuário pode ser definido como um corpo costeiro semifechado de água que tem ligação livre com o oceano aberto, no qual a água do mar é quantitativamente diluída com água doce proveniente da drenagem continental.

Para incluir ainda a influência da maré e a origem dos sedimentos, poderíamos complementar esta definição adicionando que um estuário se estende ao longo do rio até o limite de influência das marés e que recebe sedimentos da sua bacia hidrográfica e de fontes marinhas.

Estes ambientes exercem um importante papel ecológico. Desempenham serviços ecossistêmicos de provisão como aquacultura, retenção e extração de água doce; serviços de regulação como proteção contra a erosão costeira e controle de tempestades e alagamentos; e ainda serviços de suporte, como ciclagem de nutrientes, habitats de reprodução e alimentação para a biodiversidade e formação de solo (MILLENIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT, 2005). Estas zonas também retêm mais carbono atmosférico (CO₂) por enterramento do que

qualquer outro ecossistema (MITSCH *et al.*, 2010), contendo um globalmente cerca de 45Tg C (ANDREWS *et al.*, 2006).

Estuários são ambientes que apresentam alta complexidade biogeoquímica devido aos inúmeros processos físico-químicos resultantes da mistura de água doce proveniente de rios com a água salgada costeira. Estuários compreendem processos de produção primária, reciclagem de matéria orgânica e remobilização de metais e nutrientes necessários à cadeia trófica.

Em ambientes costeiros de regiões semiáridas, como é o caso do Nordeste brasileiro, estuários tendem a acumular sedimentos de origem fluvial, que são mobilizados em períodos chuvosos ou, no caso de sistemas que contêm represas, quando as comportas são abertas (LACERDA *et al.*, 2013). O represamento desses sistemas pode ainda regular e diminuir o fluxo fluvial, o que propicia a formação de bancos de sedimentos, levando a uma possível acumulação de poluentes, mesmo que fontes antropogênicas estejam ausentes (LACERDA *et al.*, 2013).

Metais em ambientes estuarinos

Metais pesados são um grupo de químicos inorgânicos que, segundo Art (1998): “(...) têm números atômicos de médio a altos, e que são tóxicos em concentrações relativamente baixas. Persistem no ambiente, podem se acumular em níveis que interrompem o crescimento das plantas e interferem na vida animal.”

Os metais mais comumente relacionados a essa definição e encontrados em áreas contaminadas, são: Pb, Cr, As, Zn, Cd, Cu, Hg e Ni (GWRTAC, 1997). Alguns metais são essenciais para o bom funcionamento de funções fisiológicas e bioquímicas, mas em concentrações altas esses metais são um risco à qualidade do meio ambiente e à saúde humana através de ingestão ou contato direto com o solo ou água contaminada, ou indireto através da ingestão de alimento e água contaminada (WUANA; OKIEIMEN, 2011). No meio ambiente, esses metais são considerados especialmente problemáticos, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar.

No solo, a concentração natural dos metais é derivada de processos pedogênicos e litogênicos influenciada por sua origem geológica, sendo considerada, na maioria dos casos, como traço ($<1000\text{mg kg}^{-1}$) (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Essas concentrações não são prejudiciais à qualidade ambiental, mas o efeito cumulativo desses metais de origem natural com aqueles de origem antrópica pode elevar suas concentrações a níveis considerados de

contaminação, já que o destino final dos metais é geralmente o solo e os sedimentos (BAIRD; CANN, 2011).

Algumas atividades humanas liberam metais para o meio ambiente, como o processo de mineração, refino de metais, queima de combustíveis fósseis, utilização de pigmentos em produtos, lixiviação de depósitos de resíduos sólidos, dentre outras. Esses contaminantes podem chegar ao ambiente estuarino principalmente através de deposição atmosférica, *runoff* urbano e aporte de afluentes industriais e esgoto doméstico (LACERDA *et al.*, 2004).

Um grande receptáculo para os poluentes metálicos lançados por essas fontes antrópicas (resíduos de indústrias, agricultura, mineração, águas residuais...) é o sedimento, mesmo quando suas concentrações na água são baixas (CARMO; ABESSA; NETO, 2011). Isso ocorre especialmente em zonas costeiras, onde a energia dos rios diminui devido à topografia, gerando a deposição das partículas em suspensão (LACERDA, 1998). Diferentemente dos compostos orgânicos que sofrem ação microbiológica sendo degradados por oxidação, os metais não sofrem degradação química ou microbiológica (WUANA; OKIEIMEN, 2011), portanto tendo a tendência de permanecer e se acumular neste meio por um longo período.

Apesar da capacidade de retenção de metais-traço em sedimentos, os ambientes estuarinos estão sujeitos a mudanças em seu equilíbrio devido a pressões antrópicas e naturais, que os tornam uma potencial fonte de poluentes (LACERDA *et al.*, 2004). Assim, o estudo da geoquímica de sedimentos estuarinos torna-se imprescindível para ações de gerenciamento ambiental das áreas costeiras, uma vez que esses compartimentos representam grande importância econômica e ecológica.

Metais abordados

3.3.1 Cádmio

O Cádmio (Cd) é um metal de transição da família 2B (IUPAC, 2005). É um elemento amplamente distribuído pela crosta terrestre, com concentrações médias naturais de 0,1mg/kg (AZEVEDO; CHASIN, 2003). Está geralmente associado ao zinco, na forma de sulfeto e é encontrado naturalmente em rochas sedimentares e fosfáticas de origem marinha (LAVRADAS, 2012). Sua principal fonte natural é a atividade vulcânica (AZEVEDO;

CHASIN, 2003). Fontes antrópicas de contaminação incluem a mineração de Zn, fundições e refino de Cu e Pb, ligas metálicas, indústrias que utilizam pigmentos para tintas e vernizes, produção de baterias, queima de carvão, fertilizantes fosfatados e a indústria de plástico (BAIRD, CANN, 2011; VIEIRA, 2007; MALUF, 2009).

Apesar de sua alta mobilidade na água, suas formas não solúveis, adsorvidas ao sedimento, são relativamente imóveis. Se o Cd estiver associado a carbonatos, precipitado como óxido de ferro hidratado, é menos passível de ser mobilizado por ressuspensão dos sedimentos ou por atividade biológica; se este for adsorvido a superfícies minerais como argila ou a materiais orgânicos é mais facilmente bioacumulado ou liberado na presença de distúrbios ambientais. (AZEVEDO; CHASIN, 2003)

Sua necessidade fisiológica ainda não foi comprovada, entretanto, é sabido que o Cd se destaca por causar grande diversidade de efeitos deletérios em mamíferos, apesar da baixa retenção deste metal no organismo destes animais (MALUF, 2009). O Cd é acumulado no fígado, rins, ossos e dentes, contribuindo para a hipertensão, osteomalácia e diminuição de crescimento e afetando negativamente a reprodução (VIEIRA, 2007).

Esse metal pode ser bioacumulado por organismos aquáticos, efeito que, combinado à sua toxicidade aguda (dose letal é cerca de 1g) (BAIRD; CANN, 2011) e à alta taxa de transferência para plantas (MELO, 2006 - *mma-*), torna imprescindível a necessidade de quantificar e controlar seus níveis no meio ambiente.

2.3.2 Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição da família 1B (IUPAC, 2005). É encontrado na natureza tanto na forma elementar quanto associado a diferentes minérios. Origens naturais desse metal incluem a deposição atmosférica (cinzas de vulcões, incêndios florestais e névoas aquáticas) e a erosão física e química de rochas-matriz. Dentre as fontes antrópicas podemos citar mineração, queima de combustíveis fósseis, rações enriquecidas para a pecuária e aquicultura e defensivos agrícolas usados em plantações (PEDROSO; LIMA, 2001; LACERDA *et al.*, 2004).

Esse elemento atua como co-fator de certas proteínas, sendo ainda essencial para a utilização do ferro pelo organismo, importante para a regeneração da hemoglobina, (IPCS, 2015) e como constituinte da hemocianina (tipo de pigmento celular que atua na respiração de moluscos e de alguns artrópodes). Apesar de necessário para os organismos vivos, a partir de

certa concentração leva à intoxicação. Devido a essa alta toxicidade do cobre, ele é utilizado como parâmetro de qualidade da água.

Assim, a contaminação por Cu afeta o ecossistema, através de alterações histopatológicas em peixes e crustáceos e comprometimento do desenvolvimento larval em moluscos (TORRES, 2009), efeitos agravados pelo elevado fator de bioacumulação.

Em ambientes aquáticos, o cobre chega por meio da lixiviação do solo, principalmente, precipitando-se ou sendo adsorvido à MO e a outros compostos metálicos. Sua biodisponibilidade nesses ambientes é definida pela presença de sulfetos. Sulfetos ácidos voláteis tendem a controlar a toxicidade deste e de outros metais presentes em sedimentos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Ferro

O ferro (Fe) é também um metal de transição, da família 8B (IUPAC, 2005). Diferentemente dos demais metais abordados neste estudo, o Fe não é um elemento traço, estando abundantemente presente na crosta terrestre (MELO, 2006). Sua forma mais frequente é em minérios, como a hematita e a pirita (LAVRADAS, 2012). Fontes naturais deste metal incluem o desgaste de rochas-matriz que contenham minérios de Fe e meteoritos. Dentre as fontes antrópicas destaca-se o uso de fertilizantes na agricultura, resíduos industriais (de processos de soldagem, fundição, polimento de metais...), mineração e efluentes de esgoto doméstico.

Sua presença nos organismos é imprescindível. O Fe atua principalmente na manutenção de processos vitais como no transporte do oxigênio no sangue, fazendo parte também de diversas proteínas. A deficiência deste metal é prejudicial ao organismo, levando à anemia ferropriva. Entretanto, seu excesso também afeta negativamente as funções fisiológicas, sendo denominada de Hemocromatose.

Sua mobilidade no solo é relativamente alta, visto que forma complexos com a matéria orgânica. É absorvido pelas plantas em sua forma solúvel (Fe^{2+}) (MELO, 2006).

Níquel

O níquel (Ni) é um metal de transição da família 8B (IUPAC, 2005). É um dos cinco elementos mais abundantes na terra (AZEVEDO; CHASIN, 2003), e é um dos metais mais utilizados na indústria metalúrgica, tendo seu consumo mundial anual estimado em 2

milhões de toneladas (KELLY; MATOS, 2014). Suas fontes naturais incluem minérios de sulfeto de níquel em rochas ígneas, poeiras de meteoros e emissões vulcânicas e fumaças resultantes de queimas de florestas; dentre as fontes antrópicas pode-se citar a mineração, refino de níquel, queima de carvão vegetal, incineração de lodo de estações de tratamento de esgoto, dentre outras, sendo as mais significativas para a contaminação do solo o refino deste metal e a disposição inadequada de lodo de estações de tratamento de esgoto (LAVRADAS, 2012; AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Sua função fisiológica em animais e bactérias está ligada à formação de metaloproteínas, mas sua deficiência não gera efeitos negativos comprovados em humanos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

No ambiente estuarino, o Ni pode ser depositado nos sedimentos pelos processos de precipitação, complexação, adsorção sobre a argila e agregação à biota (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A toxicidade do Ni é relativamente baixa quando comparada aos demais metais pesados, mas sua capacidade de se ligar a compostos de enxofre, interferindo assim em reações celulares, torna sua presença no ecossistema perigosa para os organismos (LACERDA; ABRÃO, 1987). Apesar dessa toxicidade, o Ni não se acumula em concentrações significativas na biota (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Chumbo

O Chumbo (Pb) é um metal de transição da família 4A (IUPAC, 2005). É relativamente abundante na crosta terrestre, seus teores nos solos estando entre 10 e 70 ppm (MELO, 2006) e ocorrendo na maioria das vezes como sulfeto de chumbo (galena) (VIEIRA, 2007). É encontrado naturalmente em rochas ígneas metamórficas, cujo intemperismo geoquímico libera este metal para o meio. Outras fontes naturais são emissões vulcânicas e aerossóis aquáticos (VIEIRA, 2007; LAVRADAS, 2012). Fontes antrópicas incluem fabricação de vidros, cristais e vernizes, processos da indústria de ferro e aço, refinamento de metais não ferrosos, runoff urbano, mineração e operações de produção e processamento de Pb (VIEIRA, 2007; MELO, 2006,)

Diferentemente da maioria dos metais anteriores, não desempenha função fisiológica nos organismos (TORRES, 2009). O chumbo inorgânico pode tornar-se tóxico para animais se presente em grande quantidade, acumulando-se principalmente nos ossos, rins

e fígado (VIEIRA, 2007; BAIRD; CANN, 2011). Seus principais efeitos tóxicos afetam o sistema nervoso, o sistema renal e fígado, sendo também carcinogênico (VIEIRA, 2007).

No solo, a principal via de contaminação é por deposição seca e úmida (AZEVEDO; CHASIN, 2003). O Pb pode ser imobilizado por grupos funcionais presentes na matéria orgânica, permanecendo retido nas camadas superficiais do solo, com baixa disponibilidade e sendo muito pouco transportado para corpos hídricos (MELO, 2006). Sua forma no solo depende do tipo de solo e pH, estando normalmente associado com a matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn (MELO, 2006).

Zinco

O Zinco (Zn) é um metal de transição da família 2B (IUPAC, 2005). É encontrado naturalmente associado a outros metais, como Pb, Cu, Cd e Fe (LAVRADAS, 2012). Sua forma mais comum é a Esfarelita, um sulfeto. Dentre suas origens antropogênicas destacam-se a mineração, a purificação dos metais associados, queima de carvão e resíduos sólidos e a produção de aço (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O Zn é um micronutriente importante para plantas e animais, sendo responsável por processos metabólicos e fisiológicos como síntese de enzimas, na composição de proteínas, fixação do nitrogênio, controle da diminuição da síntese de ácidos orgânicos, etc. (MALUF, 2009). Sua deficiência pode gerar problemas de maturação sexual, crescimento, dermatites, anemia hemolítica, dentre outros efeitos (LAVRADAS, 2012).

No ambiente marinho, as concentrações de Zn no oceano aberto são geralmente bem menores que aquelas encontradas em áreas estuarinas, devido ao input de sedimentos provenientes do continente (Bryan, 1992). Sua forma mais biodisponível é seu íon livre Zn^{2+} . O Zn bioacumula em animais aquáticos, podendo apresentar até 1.130 vezes a concentração presente na água, apesar deste metal não sofrer biomagnificação (BARWICK; MAHER, 2003; AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Embasamento legal

Brasil

Os efeitos da contaminação por metais sobre a qualidade ambiental começaram a ser levados em conta a partir da década de 70, com a evidência da causa ambientalista no

cenário global. A legislação brasileira é incompleta sobre a questão da poluição por metais. O código de minas de 1967 talvez seja o primeiro a citar esse tipo de poluição no Art.47, inciso XI (dispondo sobre as obrigações do titular da concessão de lavra), que fala “Evitar poluição do ar ou da água, que possa resultar dos trabalhos de mineração”. É importante notar a exclusão do solo, que só receberia atenção anos depois, sendo sua legislação até hoje falha. Na década de 70 o decreto-lei no 1.413/75 dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais. Curto, fala apenas que órgãos federais competentes definirão as medidas necessárias a prevenir ou corrigir a poluição advinda de fontes industriais. O conceito de poluição não foi especificado. Este seria definido em nível estadual, pelas unidades competentes.

No Brasil, a Resolução CONAMA 420/09 estabelece valores de referência para concentrações de substâncias químicas presentes no solo (BRASIL, 2009), categorizando estas em quatro classes (Tabela 1). De acordo com esta, cada estado e o Distrito Federal deveriam possuir, até o fim de 2014, legislações em nível estadual com os valores limites dos contaminantes expressos na resolução. No Ceará essa legislação não foi criada até pelo menos a data de escrita do presente trabalho. Ela provê, ainda, um anexo com valores orientadores para o solo e águas subterrâneas. Os valores de prevenção (VPs) deste anexo são definidos como os valores limites de determinada substância no solo para que ele seja capaz de sustentar suas funções principais. Esses VPs, no caso dos metais estudados neste trabalho são expressos na Tabela 2.

Tabela 1: Valores de referência adaptados da Resolução CONAMA 420/09.

Categoria	Procedimento
Classe 1	Não requer ações.
Classe 2	Poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação.
Classe 3	Requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea.
Classe 4	Requer as ações estabelecidas no Capítulo IV (geração e disponibilização de informações sobre a área, otimização das ações, responsabilização do poluidor, comunicação do risco, remediação do impacto à qualidade ambiental e à saúde humana).

Fonte: Resolução CONAMA 420/09

Tabela 2. Valores Orientadores da resolução CONAMA 420/09.

Metais no solo	VPs (mg/kg)
Cádmio (Cd)	1,3
Chumbo (Pb)	72
Cobre (Cu)	60
Níquel (Ni)	30
Zinco (Zn)	300

Fonte: Resolução CONAMA 420/09

Outra resolução, a CONAMA 454/12 estabelece limites específicos de contaminantes para o descarte e a retirada de sedimentos (BRASIL, 2012). Esta é a legislação utilizada no presente trabalho como guia para a discussão dos resultados, por ser específica para sedimentos e por ser em nível Federal (devido à inexistência de legislações estaduais mais específicas). A resolução conta com dois níveis de classificação, 1 e 2. Define-se o nível 1 como o limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, e o nível 2 como o limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. O resumo dos valores de referência da CONAMA 454/12 para os metais estudados em sedimentos, provenientes de águas salobras/salgadas foi apresentado abaixo, na tabela 3.

Tabela 3. Valores de referência para os metais pesados estudados.

Metais (ppm)	Nível 1	Nível 2
Cádmio (Cd)	1,2	7,2
Chumbo (Pb)	46,7	218
Cobre (Cu)	34	270
Níquel (Ni)	20,9	51,6
Zinco (Zn)	150	410

Fonte: Resolução CONAMA 454/12

Em uma das áreas de estudo deste trabalho, a Bacia do Baixo Jaguaribe, cargas naturais e antrópicas de alguns metais foram estimadas por Lacerda *et al.* (2004). Os autores concluíram que fontes antrópicas são as principais responsáveis pelos níveis de Cu no estuário. Para os outros metais analisados, as fontes naturais são as mais significativas. A Bacia do Baixo Jaguaribe tem como principais impactos antrópicos: agricultura, pecuária, carcinicultura, disposição inadequada de águas residuais e rejeitos sólidos e runoff urbano (LACERDA *et al.*, 2004). Estudos mais recentes, entretanto, mostram que concentrações de Hg, Zn e Cu no estuário do Rio Jaguaribe estão aumentando devido ao enriquecimento do ambiente com efluentes da aquacultura (LACERDA *et al.*, 2011).

União Europeia e Inglaterra

Diferentes políticas dentro do contexto da União Europeia contribuem para a proteção do solo. Entretanto, essas políticas estão espalhadas por muitos domínios, e, na medida em que frequentemente tem como objetivo a salvaguarda de outros meios ambientais (também falta de uma legislação específica) ou promover outros objetivos (que não incluem apenas medidas relacionadas à proteção do solo), não constituem uma política de proteção do solo coerente. Isto significa que, mesmo se cumpridas, as políticas existentes estão longe de cobrir todos os tipos de solo e todos os impactos identificados sobre este recurso. Assim, a sua degradação continua (UNIÃO EUROPEIA, 2006).

Ainda dentro da perspectiva europeia, a primeira legislação que fez referência à questão da contaminação do solo foi a Diretiva de Responsabilidade Ambiental de 2004, cujo objetivo principal é prevenir e mitigar impactos ambientais no solo, água e ar. Inclui ainda o princípio do “poluidor-pagador”. No entanto, essa diretiva não se aplica à contaminação histórica ou a danos anteriores à sua entrada em vigor. Dentre os Estados membros da UE, nove dispõe de legislação específica sobre o solo. No entanto, estas leis muitas vezes cobrem apenas uma ameaça específica (como a contaminação do recurso) e nem sempre fornecem um quadro de proteção coerente (UNIÃO EUROPEIA, 2006).

Seguindo a Diretiva de Responsabilidade Ambiental/04, veio, em 2006, a “Estratégia temática para o solo” (STS, na sigla em inglês), a partir da qual a questão da contaminação do solo passou a ser vista de forma mais efetiva na Europa. A STS consiste em uma comunicação da Comissão para as outras instituições europeias com a proposição de

criação de uma lei europeia (Framework Directive) que analisasse a questão da preservação do solo *per se*. Isso não significa desconsiderar a complexidade da interação do solo com o resto do ambiente, mas fornecer também um embasamento legal específico para a proteção deste recurso.

Mais especificamente na Inglaterra, o Ato de Proteção Ambiental de 1990, em sua parte 2, dispôs sobre a contaminação dos solos (REINO UNIDO, 1990). Uma legislação posterior, de 2006, revisa as disposições do Ato de 1990. Em 2007 um guia não estatutário da DEFRA foi publicado, com o objetivo de auxiliar as autoridades locais no cumprimento da parte 2 do Ato de 90. Mais tarde, em 2015, é implementada a Diretiva de Responsabilidade Ambiental na Inglaterra. Por faltar ainda uma legislação mais específica, os valores de referência para contaminantes metálicos nos solos, utilizados para os fins deste trabalho, foram retirados da Diretiva 86/278/CEE do Conselho de 12 de junho de 1986 relativas à proteção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. Nesta diretiva encontramos os seguintes valores-limite de concentração de metais pesados no solo (em mg/kg) expressos na tabela 4. Em comparação com a legislação brasileira utilizada neste trabalho, esta é mais branda quanto aos limites de dois metais, Pb e Ni. Deve ser levado em conta, porém, que a esses valores ainda serão agregados os das lamas de depuração, resultando em um valor limite diferente, e ainda mais brando.

Tabela 4: Valores-limite de concentração de metais pesados no solo antes do beneficiamento deste com lamas de depuração.

<i>Parâmetros</i>	Valores-limite
Cádmio	1 a 3
Cobre	50 a 140
Níquel	30 a 75
Chumbo	50 a 300
Zinco	150 a 300
Mercúrio	1 a 1,5

Fonte: Diretiva 86/278/CEE

Neste estudo são determinadas as concentrações dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em pontos amostrais em dois estuários contrastantes: ri Jaguaribe, Ceará, NE do Brasil e Humber, área tradicionalmente industrial na região nordeste da Inglaterra. Adicionalmente, mensuraremos os níveis de Fe, já que este elemento pode ser usado como proxy da contaminação de outros metais, por formar compostos com os últimos e são comparados os resultados obtidos a luz das legislações nacionais pertinentes.

Áreas de estudo

Caracterização da bacia do rio Humber

A bacia do rio Humber é uma das maiores do Reino Unido, localizada na costa nordeste da Inglaterra, cobrindo uma área de 26.109km² (EA, 2009). O rio está limitado ao norte pela bacia de Northumbria, ao oeste pela North West e ao sul pelas bacias Severn e Anglian. Seu estuário tem um comprimento máximo de maré de 147 km e largura máxima de 15 km. Ele apresenta elevada turbidez, com a maioria dos seus sedimentos provenientes de inundações de maré (ANDREWS; SAMWAYS; SHIMMIELD, 2008). O tempo de permanência médio da água doce no estuário Humber é de 50 dias, e para os sedimentos, de 18 anos (MILLWARD; GLEGG, 1997).

A bacia hidrográfica é responsável por suprir as necessidades hídricas de grandes centros urbanos, como Leeds, Sheffield e Birmingham. O clima é temperado marítimo, e a precipitação média de junho, quando a amostragem teve lugar, é 51,8 milímetros. A temperatura média para o mês é de 14,1 °C (dados da estação meteorológica Cleethorpes, 1.981-2.010 pelo Instituto de Meteorologia). A tabela 5 apresenta a caracterização ambiental do estuário do Rio Humber.

Tabela 5: Caracterização ambiental da área da bacia hidrográfica do Humber.

Geologia	Pedologia	Vegetação
Variação horizontal (leste-oeste). Rochas predominantemente sedimentares, ao leste, na costa, rochas do período cretáceo, com predominância de chalk, clay and sand. Em direção ao continente, rochas do jurássico e triássico se alternam (limestones, clay e sandstones).	Predominância de solos aluviais pardos e gleissolos	Herbácea.
Geomorfologia	Hidrologia	Clima
Ao oeste, a chapada de Pennines sobe a 600m acima do nível do mar. Ao leste predominam charcos, com exceção dos maciços de Yorkshire e Lincolnshire, que sobem a 200m acima do nível do mar.	Bacia do Humber. Principais rios tributários são Ouse e Trent. Rios perenes. Evapotranspiração estimada de 480-570 mm p.a. A precipitação na região varia de menos de 600 mm p.a. em Trent Falls, a mais de 1600 mm p.a. na chapada de Pennines. Neve na parte superior da bacia é um fator significativo em alagamentos durante o inverno	Temperado marítimo. Sofre a influência da corrente Norte-atlântica do Golfo e de ventos ocidentais do Atlântico.

Fonte: EA, 2009.

A economia da bacia do Humber inclui áreas-chave como o turismo, serviços a empresas, atacado, distribuição, e agricultura, esta última sendo sua principal fonte econômica. Indústrias de produção, especialidade de minerais, estão em declínio, embora ainda presentes, um exemplo são as minas de carvão (EA, 2009). Seus principais aportes fluviais vêm dos rios Ouse e Trent, em uma área chamada Trent Falls. Um dos principais rios da margem norte é o Hull, apesar de não contribuir tanto para a entrada de água doce -1% - (CAVE *et al.*, 2003).

O Humber é também o principal afluente do Reino Unido de água doce para o Mar do Norte, portanto, qualquer contaminação neste ambiente pode ter um efeito negativo sobre a qualidade das águas costeiras (LEE; CUNDY, 2001). A erosão no Humber é extensa e ao longo de todo o estuário (ANDREWS; SAMWAYS; SHIMMIELD, 2008). Sua história de contaminação está ligada aos diferentes usos da terra. Desde o tempo dos romanos, com a mineração de chumbo e de produção de ferro com um pico durante o século 18 para ser então insignificante no século 19 (ANDREWS *et al.*, 2006; LEE; CUNDY, 2001), os impactos antropogênicos sobre a saúde de ambos os rios tributários e sobre a saúde do próprio estuário são uma preocupação.

Alguns estudos sobre contaminação por metais nos sedimentos do estuário Humber foram feitos, e As, Hg, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe, Nb (ANDREWS; SAMWAYS; SHIMMIELD, 2008; CAVE *et al.* 2003, GRANT; MIDDLETON, 1990) são considerados os contaminantes mais importantes a serem abordados por futuras ações de manejo e propostas de redução de metais-traço.

Caracterização da bacia do rio Jaguaribe

O rio Jaguaribe é o maior curso de água do estado do Ceará, com 610 km de extensão e uma área de drenagem de 72.043km². Possui amplitude de maré de 2,8m, com planícies de inundação cobertas por manguezais (LACERDA; MARINS, 2002). Sua bacia ocupa aproximadamente 52% da área do estado, e é dividida em cinco Regiões Hidrográficas: do Alto Jaguaribe, Salgado, Médio Jaguaribe, Banabuiú e Baixo Jaguaribe. Esta última é a sub-bacia em questão nesse trabalho. A sub-bacia do Baixo Jaguaribe é a bacia do rio Jaguaribe de menor área, localizando-se na área costeira, leste do Ceará e fazendo fronteira com o estado do Rio Grande do Norte. O rio principal é o Jaguaribe, e seu maior afluente o rio Palhano. Drena 13 municípios do Ceará, três integralmente, respondendo às demandas industriais, de irrigação e humana (COGERH, 2009).

O Baixo Jaguaribe encontra-se em uma região de clima Tropical Quente Semiárido (IPECE, 2007) tendo médias anuais de temperatura entre 26°C a 28°C. Sua média pluviométrica anual é de 838 mm (COGERH, 2009). Para o mês de julho de 2012, quando foi realizada a coleta, a média pluviométrica foi de 22,1mm, dados para o município de Fortim (FUNCEME, 2012). A Tabela 6 apresenta a caracterização ambiental do estuário do Rio Jaguaribe.

Tabela 6: Caracterização ambiental da bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe.

Geologia	Pedologia	Vegetação
Composta por 74,30% de rochas sedimentares e 25,70% de rochas cristalinas.	Composta principalmente de Neossolos Flúvicos e Quartzarênicos, possuindo em menor área Cambissolos, Planossolos Solódicos e Argissolos Eutróficos.	Ao norte, Complexo vegetacional da Zona Litorânea; ao oeste, Caatinga Arbustiva Densa; Floresta Mista dicotillo-palmácea (mata ciliar com carnaúba e dicotiledônias).
Geomorfologia	Hidrologia	Clima
Depósitos Eólicos Litorâneos (faixa praial e dunas móveis), Flúvio-aluvionares (planícies fluviais e flúvio marinha), Formação Barreiras (tabuleiros pré-litorâneos) e Complexos Cristalinos (maciços residuais).	Sub-bacia do Baixo Jaguaribe. Águas superficiais com salinidade média a alta. Presença de águas subterrâneas. Rios e riachos intermitentes, fluindo somente durante o período chuvoso (nível máximo das águas durante os meses de Fevereiro a Abril). Possui 660 reservatórios.	Tropical Quente Semiárido.

Fonte: IPECE, 2007 e INESP, 2009.

Quanto às atividades socioeconômicas realizadas na sub-bacia, destacam-se a aquacultura, agricultura irrigada, indústrias (têxtil e tecelagem) e carcinicultura (INESP, 2009). Atividades industriais têxteis e de tecelagem liberam metais traço para o meio devido à

natureza de seu processo industrial, com a utilização de corantes e a lavagem do tecido com outros produtos metálicos. Alguns metais ligados à indústria têxtil são Co, Cd, Pb, Zn e em menor quantidade Cr, Mn, Ni, Fe e Mg (MANZOOR *et al.* 2006). Na sub-bacia do Baixo Jaguaribe já foi registrada a contaminação pelos metais Zn, Cu, Pb e Cd por fontes antrópicas, sendo a contaminação humana mais significativa a por Cu (LACERDA *et al.*, 2004). O esgotamento sanitário das cidades ao entorno do estuário é, em sua maior parte, deficiente; representando também uma importante fonte de contaminantes (ESCHRIQUE, 2007).

4 METODOLOGIA

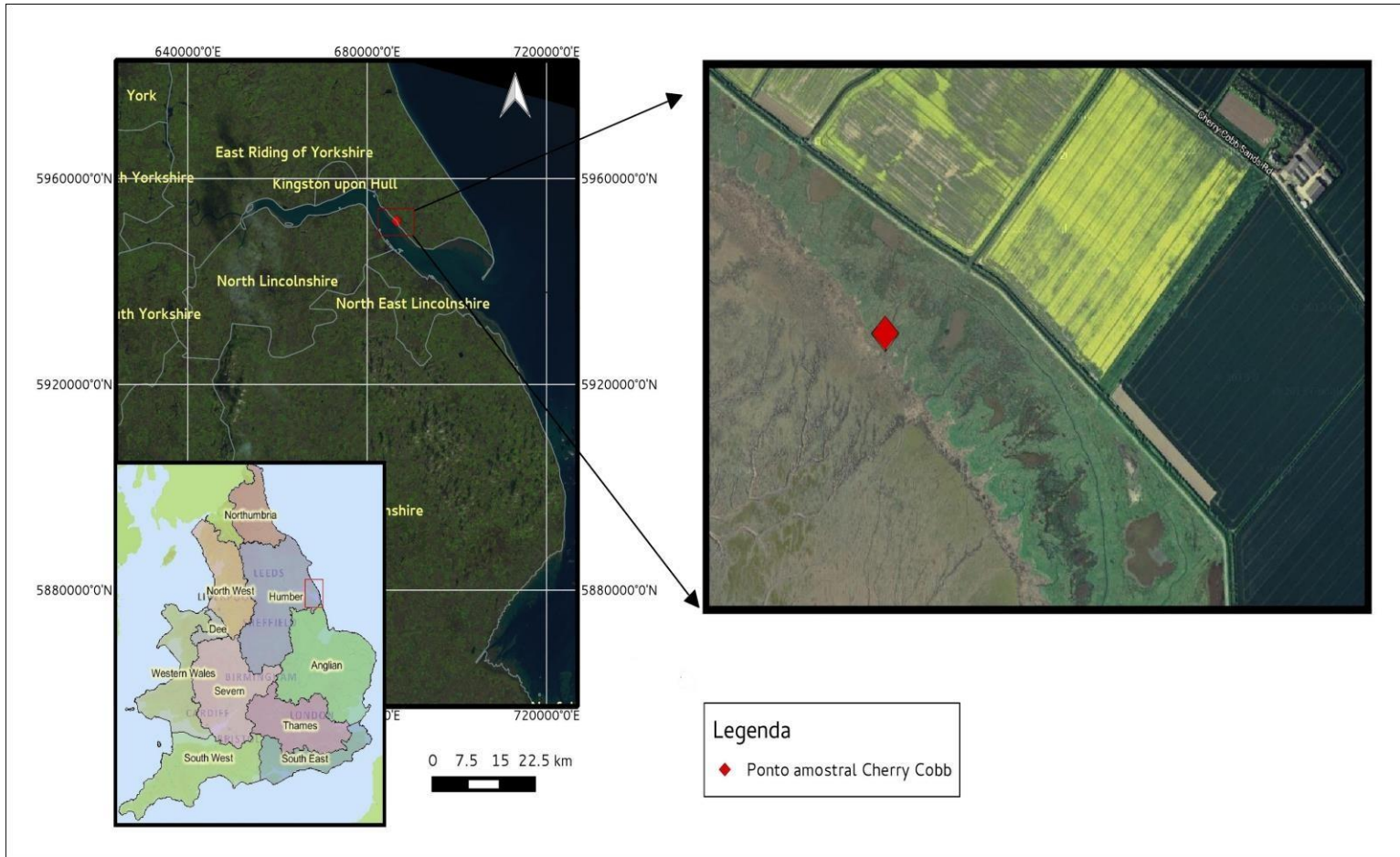
Área amostral

A área de amostragem da bacia do Humber era acessível pela rua Cherry Cobb Sands, estando entre duas fazendas: “New House” e “Sands”, coordenadas 30N 0686532, 5951769 UTM, como evidenciado no mapa da figura 1. Chamaremos a área amostral de Cherry Cobb.

As amostras do segundo estuário estudado foram coletadas no município de Fortim, que está localizado na bacia do Baixo Jaguaribe, estado do Ceará, nordeste do Brasil. Dois perfis foram coletados, um em PVC, na zona de apicum, e outro de aço, na margem do rio (zona com forte presença do manguezal *Laguncularia sp.*). Portanto nomeamos os perfis de Apicum e Lagun. Coordenadas geográficas do local da coleta: 37°46'53” O 4°30'50” S e 37°46'50” O 4°30'51” S, respectivamente. Chamaremos essa área amostral de Fortim. O mapa da figura 2 situa a área e o local de coleta dos perfis.

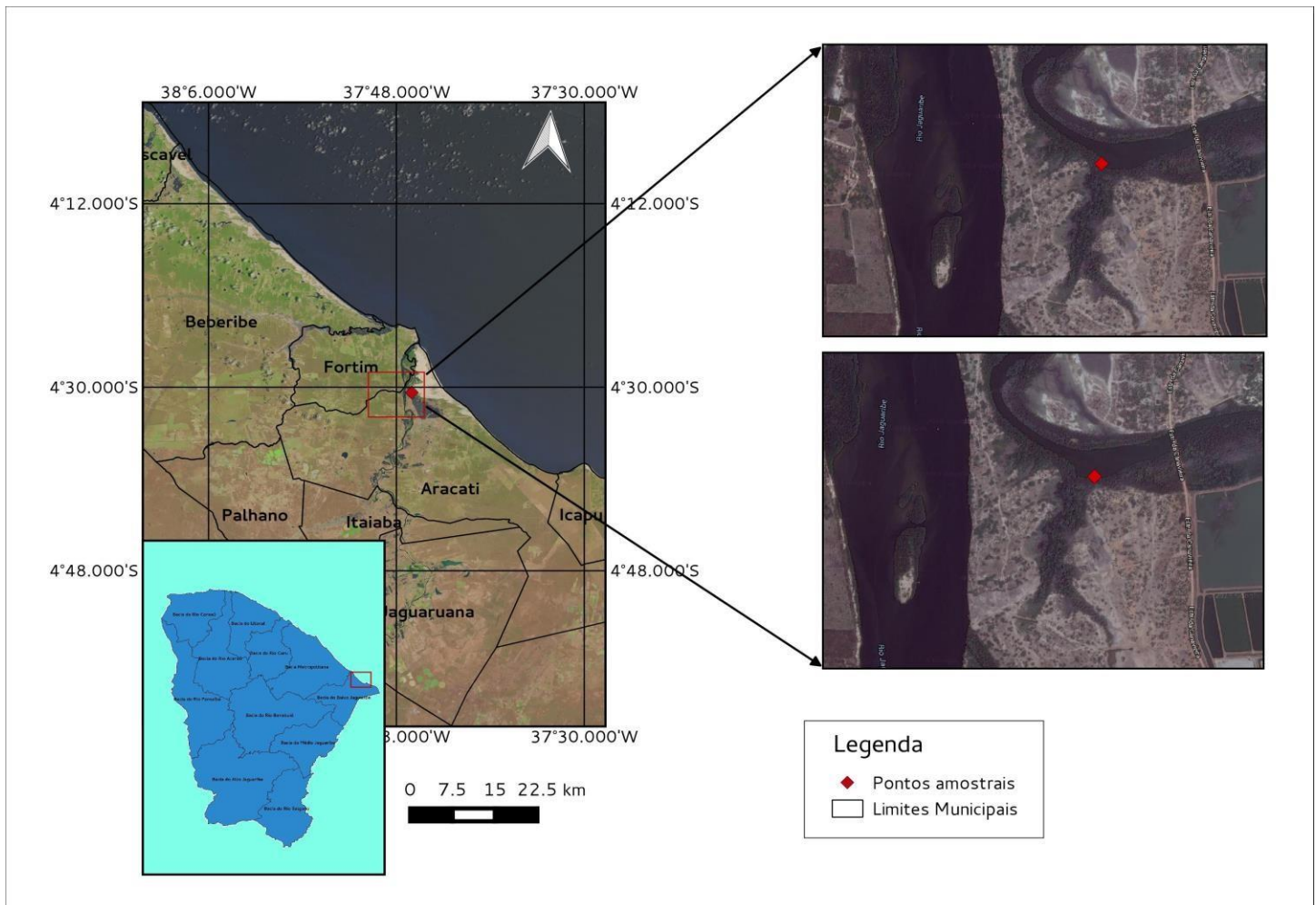
Os mapas foram gerados a partir de imagens de satélite conseguidas através do site USGS Earth Explorer. Foi utilizado o programa QGIS para o processamento e georreferenciamento das imagens.

Fig.1 Área de coleta do perfil do estuário Humber, Cherry Cobb.



Fonte: Elaborado pela autora.

Fig.2 Área de coleta dos perfis do estuário Jaguaribe, Fortim.



Fonte: Elaborada pela autora.

Coleta e transporte das amostras

Humber

A coleta em Cherry-Cobb foi realizada no mês de junho de 2014, com um perfil de aço de 50cm. O perfil foi retirado de um banco de sedimentos já não influenciado pelo limite da maré, de tal forma que não é, atualmente, um receptáculo de poluentes do estuário. A amostra de 48 cm foi embalada em papel filme e levada inteira ao laboratório do Departamento de Meio Ambiente da Universidade de York, na cidade de York, Inglaterra. Após a chegada ao laboratório, o perfil foi mantido sob refrigeração até a hora de ser fatiado e analisado (o perfil encontrava-se úmido). As análises de carbono total foram realizadas no

referido laboratório. Após seco e dividido a cada 2 cm (cada fatia contido em um saco ziploc), o perfil foi transportado até o laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC), da Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar (Labomar), na cidade de Fortaleza, Brasil, por via aérea, para posterior análise de metais e carbono orgânico.

A Figura 3 mostra o momento da coleta e o ambiente onde ela foi realizada.

Destaca-se a presença de *Spartina sp.*

Fig.3 Área amostral Cherry Cobb



Fonte: Elaborada pela autora. a – sedimentos depositados pelo rio Humber, em Hull (UK), b – Indústrias visíveis na margem do rio Humber (Hull - UK), c – local de coleta, com presença de *Spartina sp.*.

Jaguaribe

Os perfis de Fortim foram coletados em julho de 2012, período seco no Nordeste. Foi utilizado um perfil de aço e um de PVC. Os perfis foram embalados, nomeados e levados ao LBC (Fortaleza) e mantidas resfriadas até seu seccionamento em alíquotas (a cada 0,5 cm). Estas alíquotas foram guardadas em sacos ziploc até o momento de análise.

Fig.4 Coleta das amostras no município de Fortim.



Fonte: Elaborada pela autora. a- cores usados (metal e PVC), b- área de coleta Lagun, c- área de coleta Apicum.

Análises laboratoriais

Determinação dos metais Zn, Cu, Pb, Cd, Ni e Fe

Para a análise dos metais zinco, cobre, chumbo, cádmio, níquel e ferro as amostras secas (temperatura constante de 60° na estufa) foram primeiramente homogeneizadas, pesadas (1g de amostra e 0,5 g de amostra padrão) e digeridas para a extração dos metais a serem analisados. A digestão foi feita com água-régia 100% (HCl:HNO₃ 3:1) método da USEPA, 3051a (2007), totalizando 12 ml de extrato, após aferidos os tubos com HNO₃ 0,2%. As amostras foram analisadas em triplicata. O extrato permaneceu em descanso durante 15 min para uma pré-digestão, sendo então levado ao Micro-ondas MAX para a digestão final. Para esta última, os parâmetros usados para a extração estão tabelados abaixo (Tabela 7).

Tabela 7: Parâmetros utilizados no micro-ondas MAX. Para digestão de amostras de sedimentos

T/ °C	175
Potência/ W	1600
tempo rampa/ min	5
tempo permanência/ min	5

Fonte: USEPA, 2007.

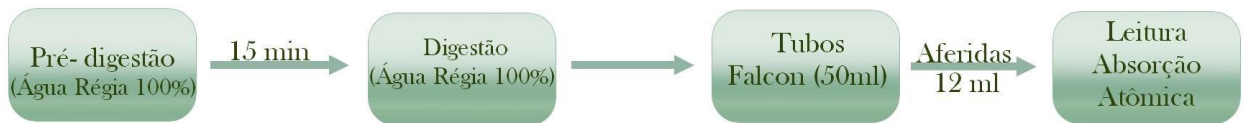
Após digeridas, as amostras foram passadas para tubos Falcon de 50 ml e separadas para descanso até o sedimento restante decantar. As concentrações dos metais foram então determinadas por espectrofotometria de absorção atômica de chama convencional, utilizando o equipamento AA-6200 Shimatzu. Esse método foi esquematizado no fluxograma apresentado na figura 5.

Fig.5 Fluxograma das análises de metais em sedimentos das áreas em estudo.

1. Preparação



2. Digestão e leitura



Fonte: Elaborada pela autora.

Validação do método

Para a validação do método utilizado para a análise de metais em sedimentos, foi utilizado o padrão de referência para sedimentos estuarinos NIST 1646a (National Institute of Standards and Technology) na digestão de todas as amostras. Para cada digestão o padrão foi utilizado em duplicata. Os valores de recuperação ficaram entre 50 e 98%, sendo considerados satisfatórios. A Tabela 8 resumindo os valores certificados e sugeridos:

Tabela 8: Valores certificados (NIST 1646^a) e obtidos pela metodologia utilizada.

Elemento	Valores certificados
Fe	2,008 +- 0,039 %
Cd	2,008 +- 0,039 %
Cu	10,01 +- 0,34 mg/kg
Pb	11,7 +- 1,2 mg/kg
Zn	48,9 +- 1,6 mg/kg
	Valor sugerido
Ni	23 mg/kg

Fonte: NIST, 2004.

Determinação de teor de matéria orgânica em sedimento

A matéria orgânica presente nas amostras foi determinada pelo método gravimétrico (JEFFERY *et al.*, 1992). Para esse método, os cadinhos foram primeiramente limpos, secos e transferidos para a mufla a uma temperatura de 450°C, onde permaneceram por uma noite. Após esse período foram transferidos para um dessecador onde permaneceram até ficarem à temperatura ambiente, sendo então pesados. Aproximadamente 2,0 g de cada amostra foi então adicionada aos cadinhos, que foram novamente levados à mufla a 450°C durante 16hs. Após resfriados em um dessecador, os cadinhos com as amostras queimadas foram pesados mais uma vez. O cálculo usado para a porcentagem de matéria orgânica (MO) presente nas amostras (considerando MO = CO) foi:

$$\% \text{ MO} = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_1}$$

onde:

- m_1 = massa do cadinho + sedimento.
- m_2 = massa do cadinho + sedimento calcinado.

Esse método foi realizado no LBC-Labomar para os três perfis, em condições similares.

Análise estatística multivariada

Para o processamento dos dados de concentração, foi utilizada uma análise fatorial, através do método de Análise de Componentes Principais, PCA (do inglês *Principal Components Analysis*), a fim de investigar se um mesmo componente explica a variação de mais de uma variável, além disso, é possível observar se as mesmas têm os padrões de variabilidade semelhantes. Neste trabalho o PCA é aplicado com o intuito de investigar padrões de variabilidade relacionando as variáveis metais, MO e densidade, assim as variáveis seriam agrupadas por um mesmo fator explicativo. Para a realização deste teste foi utilizado o programa estatístico SPSS (Statistical Program for the Social Sciences), versão 17.

A vantagem deste método consiste na criação de um novo grupo de variáveis não-correlacionadas que descrevem a variância principal ou o comportamento conjunto dos dados. É essencialmente este processo que permite a percepção de padrões de correlação entre o

novo eixo e as variáveis originais, padrões antes não facilmente visualizados através da matriz de correlação (GONÇALVES *et al.*, 2004).

5 Resultados e Discussão

O perfil da área de Apicum do estuário do Baixo-Jaguaribe foi dividido em dois: um de 0 a 22 cm de profundidade, Apicum 1, e o outro de 24 a 37,5 cm, Apicum 2. Isso foi feito para facilitar a discussão, uma vez que o perfil apresenta claramente duas fases distintas de sedimentação.

As amostras da área de Cherry Cobb apresentaram alta contaminação média no perfil pelos metais Fe, Zn, Pb, (31.059 ppm, 225 ppm e 152 ppm, respectivamente). A concentração de Cd ficou abaixo dos níveis de detecção do método. Todas as concentrações dos metais pesados ficaram dentro do previsto pela Diretiva 86/268/CEE.

Para o perfil da área de Lagun, o Cádmiio mais uma vez ficou abaixo do limite de detecção do método. Fe, Zn e Ni foram os metais com maiores concentrações registradas, resultado que se coaduna com a área de Apicum, com valores aproximados de: 19.396 ppm, 49 ppm e 40 ppm, respectivamente. Esses valores estão dentro do previsto pela resolução CONAMA 454/12, apesar do Ni mais uma vez estar perto do limite do Nível 2.

Os principais contaminantes metálicos do perfil Apicum foram: Fe, Ni e Zn, com valores de concentração médios de, respectivamente: 14.447 ppm, 37 ppm e 22 ppm, respectivamente. Valores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção do método. O valor de Ni encontra-se, segundo a resolução CONAMA 454/12, entre o nível 1 de baixa probabilidade de efeitos adversos à biota e o nível 2, de alta probabilidade. Os demais metais pesados ficaram abaixo do nível 1, de acordo com a mesma resolução.

Matrizes de correlação

Para avaliar a correlação dos metais entre si e destes com a MO, foram feitas matrizes de correlação entre as variáveis. Foram adicionados dados de densidade aos perfis do Baixo Jaguaribe, por questão de disponibilidade. As matrizes foram feitas para os perfis Lagun, Cherry Cobb e Apicum 1 e Apicum 2, e estão expressas nas Tabelas 9 a 12.

Tabela 9: Correlação entre as variáveis do perfil Lagun.

	Cu	Pb	Ni	Zn	Fe	MO	Dens
Correlação Cu	1,000						
Pb	0,246	1,000					
Ni	0,247	0,767	1,000				
Zn	0,954	0,000	0,009	1,000			
Fe	0,729	0,045	0,389	0,674	1,000		
MO	-0,254	-0,484	-0,669	-0,099	-0,269		
Dens	0,274	0,670	0,621	0,136	0,042	-0,361	1,000

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 10: Correlação entre as variáveis do perfil Cherry Cobb.

	Cu	Pb	Ni	Zn	Fe	MO
Correlação Cu	1,000					
Pb	0,505	1,000				
Ni	0,397	0,856	1,000			
Zn	0,297	0,546	0,701	1,000		
Fe	-0,008	0,569	0,609	0,750	1,000	
MO	-0,121	0,353	0,493	0,371	0,645	1,000

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11: Correlação entre as variáveis do perfil Apicum 1.

		Cu	Pb	Ni	Zn	Fe	MO	Dens
Correlação	Cu	1,000						
	Pb	0,792	1,000					
	Ni	0,513	0,588	1,000				
	Zn	0,176	0,125	0,658	1,000			
	Fe	0,656	0,751	0,784	0,316	1,000		
	MO	0,485	0,896	0,435	0,008	0,590	1,000	
	Dens	0,291	0,075	0,041	-0,096	-0,0158	-0,134	1,000

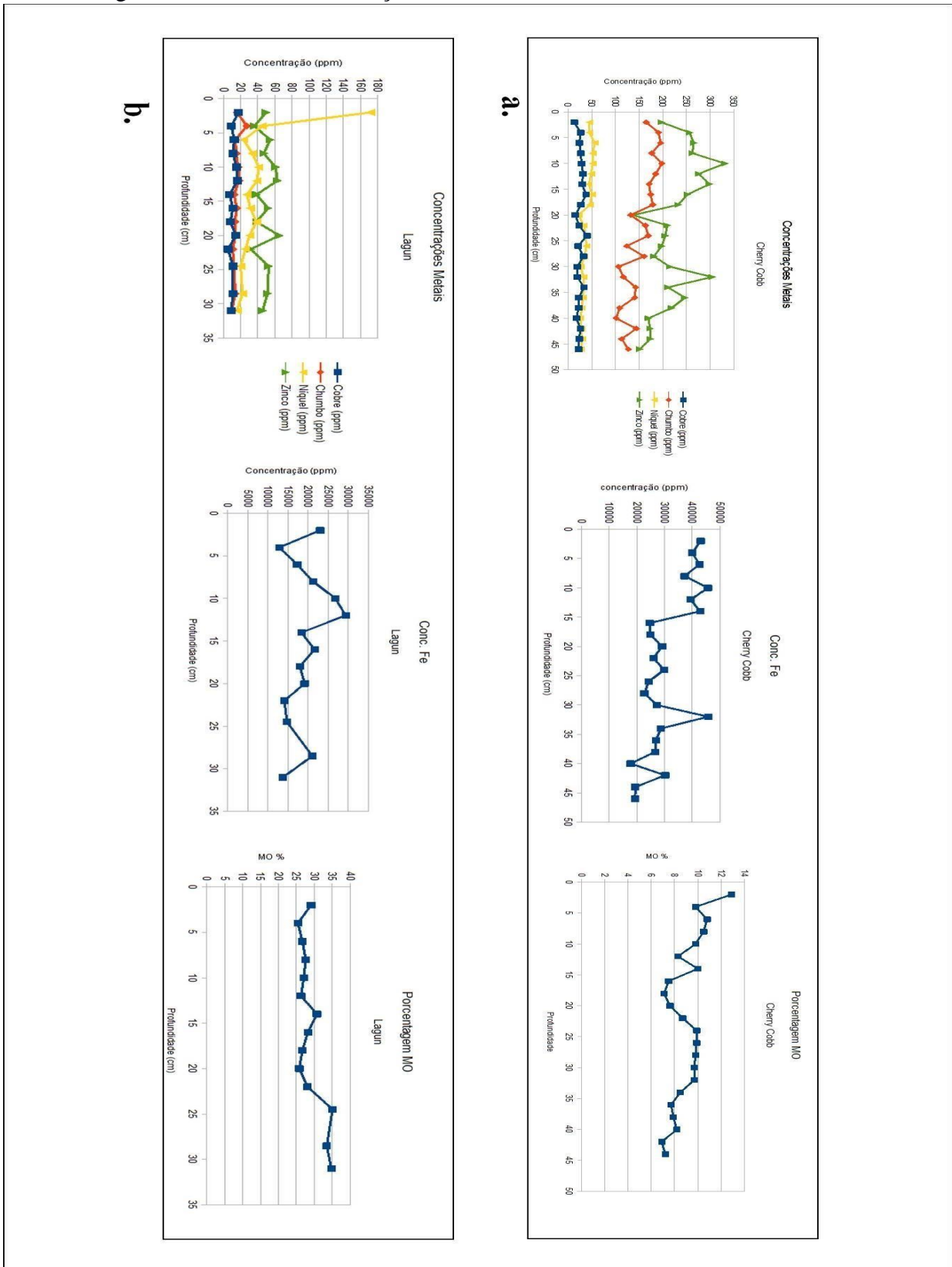
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12: Correlação entre as variáveis do perfil Apicum 2.

		Cu	Pb	Ni	Zn	Fe	MO	Dens
Correlação	Cu	1,000						
	Pb	0,624	1,000					
	Ni	0,523	0,915	1,000				
	Zn	0,798	0,067	-0,054	1,000			
	Fe	0,873	0,624	0,721	0,561	1,000		
	MO	0,306	0,130	-0,040	0,510	0,030	1,000	
	Dens	0,106	-0,042	-0,141	0,382	-0,098	0,967	1,000

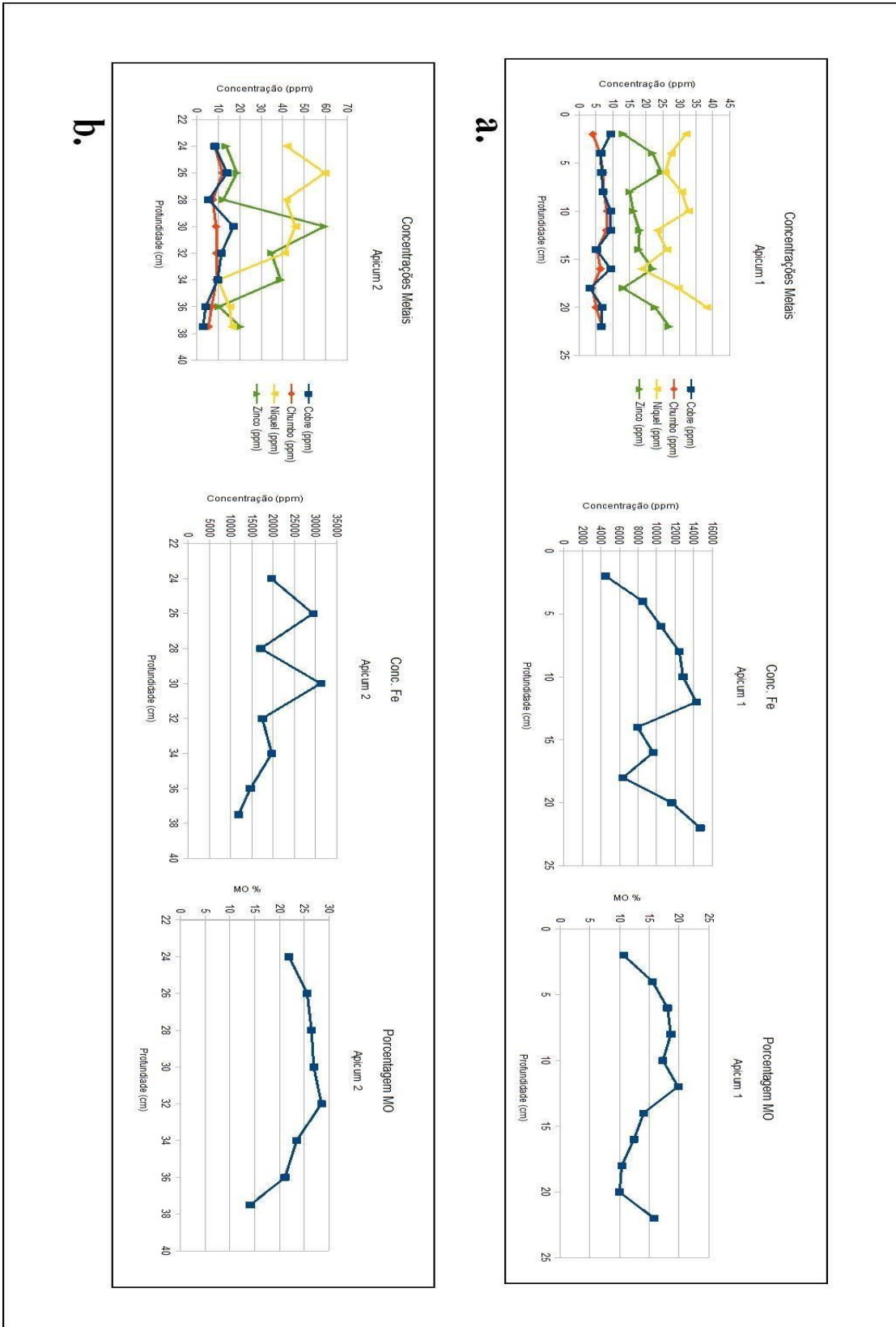
Fonte: Elaborada pela autora.

Fig. 6. Gráficos de concentração.



Fonte: Elaborada pela autora. a. Gráficos do perfil Cherry Cobb; b. Gráficos do perfil Lagun.

Fig.7. Gráfico de concentração - Apicum



Fonte: Elaborado pela autora. a. Gráficos de concentração do perfil Apicum 1; b. Gráficos de concentração do perfil Apicum 2.

O cobre apresentou alta correlação com o zinco (0,95) para o perfil de Lagun, resultado graficamente visível na Figura 6. Ferro também se correlacionou com estes metais, com o coeficiente de Pearson de 0,73 para o cobre e 0,67 para o zinco, como destacado na tabela. Estes três metais não apresentaram mais correlação com nenhuma outra variável para este perfil. Essa correlação pode ser justificada pelo fato do Zn ser encontrado naturalmente associado aos metais Cu e Fe. A alta relação entre Zn e Cu pode ainda estar ligada à uma mesma fonte antropogênica: a ração empregada na aquicultura, atividade intensa no Baixo Jaguaribe. Apesar destes metais ainda não estarem acima dos níveis considerados danosos ao meio ambiente, suas concentrações têm aumentado no solo nos primeiros 5 centímetros. A concentração superficial de Cu foi a maior medida no perfil, enquanto a de Zn, apesar de ter aumentado recentemente, apresenta alguns valores mais elevados em camadas mais profundas.

Ainda no perfil Lagun, o níquel se correlacionou principalmente com o chumbo ($p \sim 0,77$), estando também relacionado com a densidade e a MO ($p \sim 0,62$ e $p \sim 0,67$, respectivamente). O Pb, por sua vez, apresentou correlação com a densidade de 0,67. Mais uma vez essas correlações são visualmente representadas pelo gráfico de concentração de metais (Fig. 6). Essa correlação entre os metais Ni e Pb pode ser explicada por uma mesma litogenia: rochas ígneas. Como parte da bacia possui rochas cristalinas, como já visto, é de se esperar que rochas-matriz contendo estes metais estejam presentes. A contaminação antrópica destes metais não é significativa para explicar suas concentrações, sendo estas melhor explicadas por uma origem natural.

No perfil de Cherry Cobb, foi também evidenciada a correlação entre Ni e Pb, sendo esta alta: $p \sim 0,86$. No caso da bacia do Humber, estes metais provavelmente são provenientes de uma mesma fonte antrópica: indústrias metalúrgicas presentes ao longo do rio Hull, o que explicaria as elevadas concentrações e sua correlação significativa. O Ni correlaciona-se ainda com o Zn ($p \sim 0,70$) e Fe ($p \sim 0,61$). Mais uma vez esta relação deve ser explicada pelas indústrias de refino e metalúrgicas da bacia. Fe e Zn também estão correlacionados ($p \sim 0,75$), o que fortalece esta explicação.

No perfil Apicum 1, a densidade não se correlacionou com outras variáveis. A MO apresentou apenas uma forte correlação com o Pb ($p \sim 0,90$). Isso pode ser explicado pelo fato do Pb poder ser imobilizado por grupos funcionais presentes na MO, associando-se a esta e a óxidos de Fe (dentre outros metais), o que também explicaria sua correlação com este

metal ($p \sim 0,75$). O Fe apresentou ainda correlação com os metais Cu e Ni ($p \sim 0,66$ e $p \sim 0,78$, respectivamente).

Para o perfil Apicum 2, a maioria das correlações do perfil Apicum 1 foram mantidas, com exceção da entre MO e Pb e Ni com Zn. Novas correlações, entre Zn e Cu ($p \sim 0,8$), Ni e Pb ($p \sim 0,9$) e MO e Dens ($p \sim 1,0$) foram bastante significativas. É sabido que existe um enriquecimento de Zn e Cu na área devido ao aporte de rações utilizadas para a aquacultura, então uma correlação entre Zn e Cu pode ser explicada. Provavelmente, diferenças hidrológicas e morfológicas da localização dos dois perfis explica a diferença de comportamento encontrado nos dois perfis de Apicum. Essas relações estão visualmente representadas pela Figura 7.

Quanto ao Ni e Pb, já havia uma correlação entre estes metais no perfil Apicum 1, ainda que menor. Estes elementos têm origem natural na área, e podem apresentar maiores concentrações em níveis mais profundos justamente devido à maior erosão da rocha matriz nessas profundidades.

A Figura 7 ilustra ainda como a matéria orgânica variou ao longo do perfil.

Análise dos componentes principais

No perfil Cherry Cobb, aproximadamente 80% da variância dos dados podem ser explicados por dois componentes, que serão denominados para todos os perfis de componente principal 1 (CP1) e 2 (CP2). Na Tabela 13 abaixo, os pesos de cada variável (metais, MO e densidade, quando disponível) podem ser interpretados como a correlação entre a componente e a variável em questão. Vemos que o CP2 explica melhor o cobre, enquanto o CP1 todas as outras variáveis. O CP1 é responsável por explicar 58% da variância dos dados deste perfil, portanto é o componente mais importante da PCA realizada para a área de Cherry Cobb.

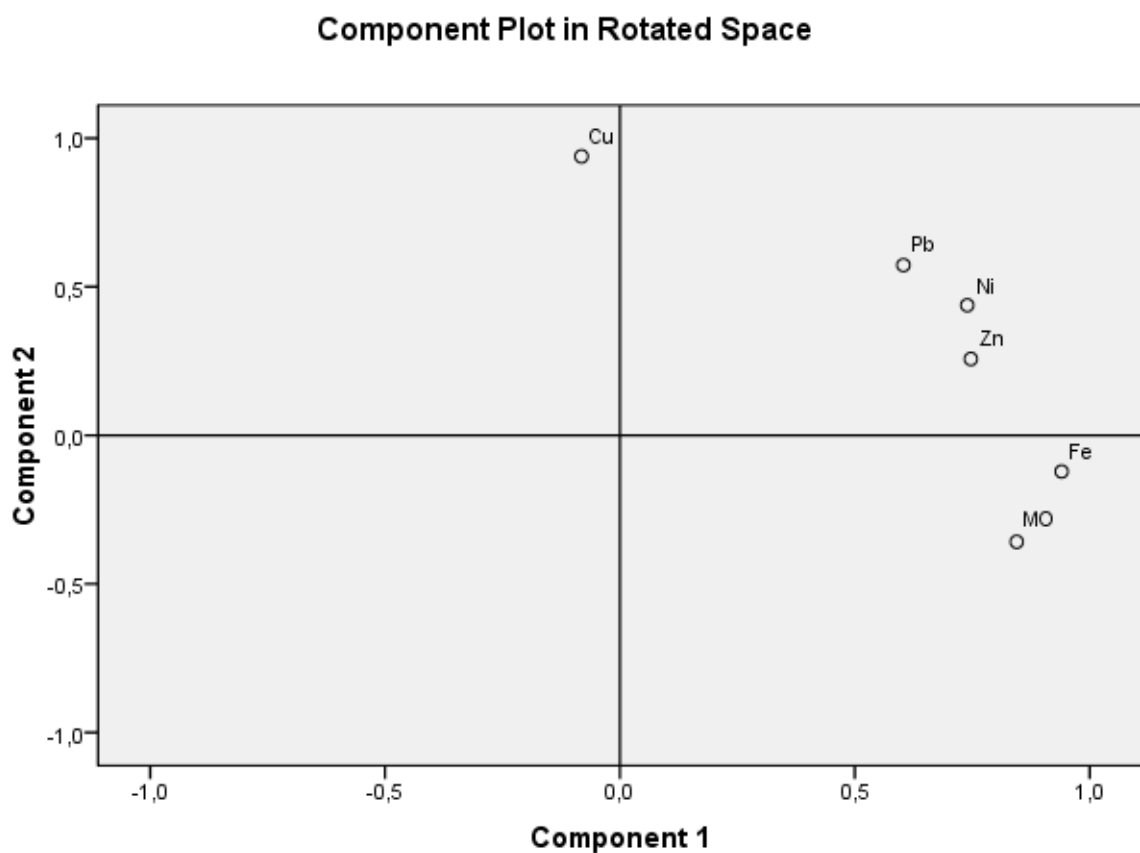
Tabela 13: Correlação entre as CPs e as variáveis – Cherry Cobb

	Componente	
	1	2
Fe	0,917	0,054
Ni	0,821	0,576
Zn	0,795	0,397
MO	0,777	-0,200
Pb	0,711	0,686
Cu	0,094	0,924

Fonte: Elaborada pela autora

Optou-se por utilizar a rotação Oblimin com uma normalização Kaiser para todos os perfis. Essa rotação foi escolhida por não pressupor independência entre as componentes (quadro mais realista). As componentes são ortogonais, isto é, não estão correlacionadas. A figura a seguir representa as variáveis plotadas nos eixos das componentes CP1 e CP2, para a rotação selecionada:

Fig.8: Análise fatorial por PCA para o ponto Cherry Cobb.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em Cherry Cobb, três agrupamentos podem ser visualizados: (Fe e MO); (Pb, Ni e Zn); (Cu). Esses agrupamentos representam bem a correlação vista nas matrizes já apresentadas. Apesar do Fe ter ficado no terceiro quadrante, diferentemente dos outros metais, sua correlação com o Zn, Ni e Pb ainda pode ser evidenciada no eixo da CP1. Assim, quando a concentração de Fe aumenta, as dos demais metais citados tendem a aumentar também. Isso pode estar relacionado a um mesmo evento ou fonte. Como já dito, esta fonte pode ser as

indústrias metalúrgicas da área. A mesma explicação pode ser dada para o grupo (Pb, Ni e Zn). A correlação evidenciada pelo grupo (Fe e MO) já foi discutida na parte de matrizes, o que pode estar ligado à presença de sulfetos ferrosos no ambiente.

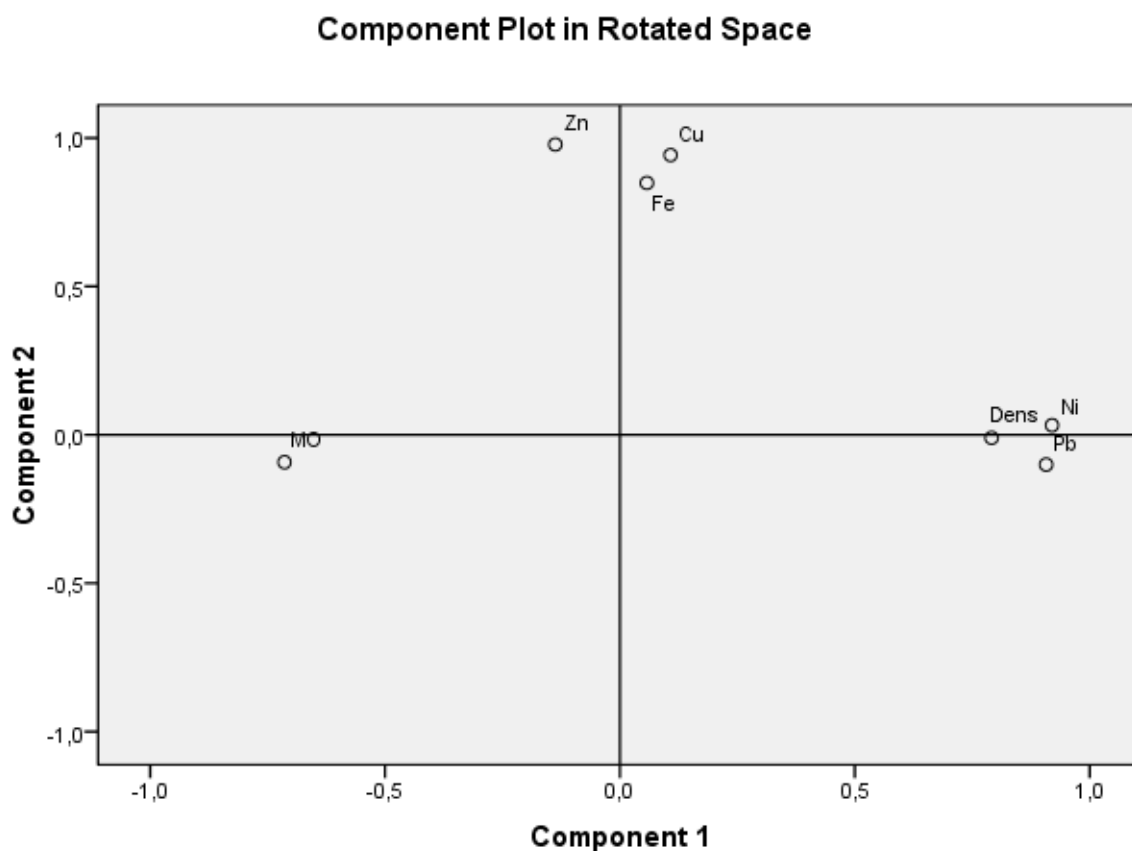
Para a área Lagun, aproximadamente 77% da variância dos dados pode ser explicada por duas componentes. A matriz de correlação entre as variáveis e as componentes é apresentada a seguir pela Tabela 14:

Tabela 14: Correlação entre as CPs e as variáveis - Lagun

	Componente	
	1	2
Ni	0,926	0,221
Pb	0,887	0,086
Dens	0,789	0,152
MO	-0,733	-0,239
Cu	0,301	0,965
Zn	0,063	0,950
Fe	0,231	0,860

Fonte: Elaborada pela autora.

Fig. 9: Análise fatorial por PCA do ponto Lagun.



Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme mostrado na figura 9, a matéria orgânica não se agrupou com outras variáveis, sendo a única no quarto quadrante do gráfico. Isso porque ela possui uma correlação negativa de -0,73 com a CP1. A densidade, o Ni e o Pb também podem ser explicados pela CP1, mas possuem uma correlação positiva com esta. Podemos concluir, portanto, pela análise do gráfico e das correlações, que a variação da MO é inversamente proporcional à do grupo Dens, Ni e Pb.

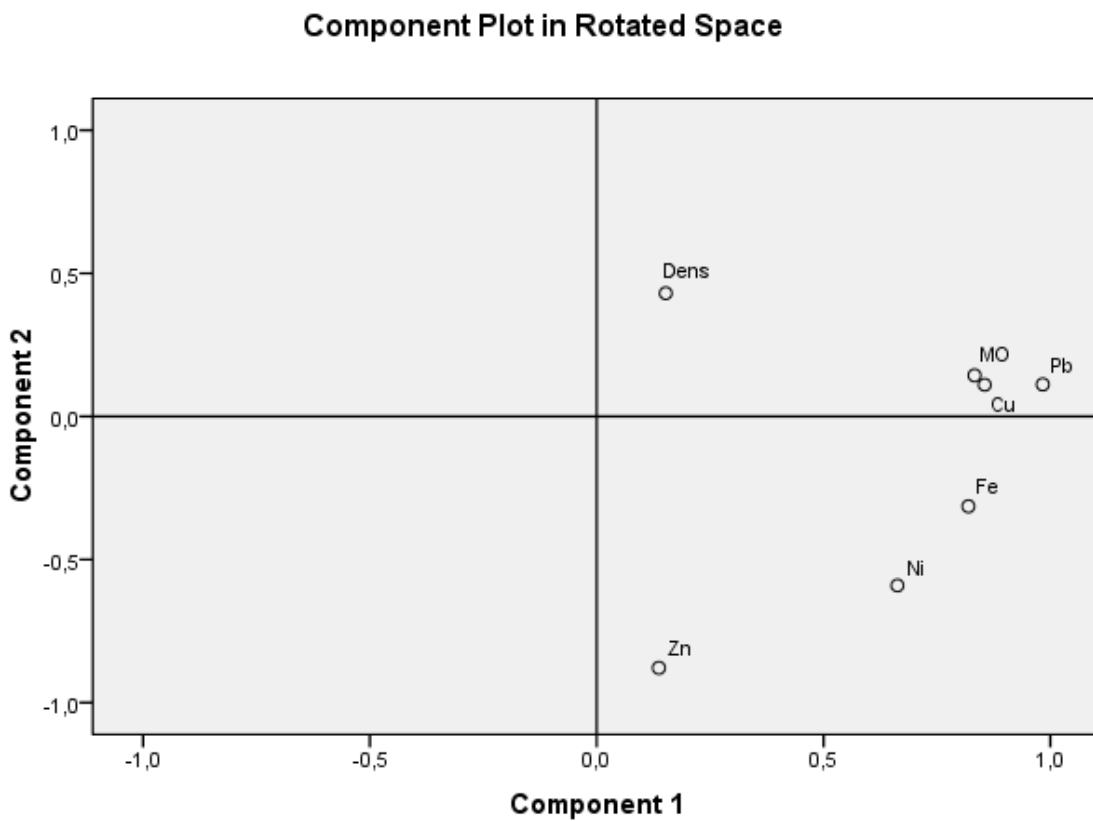
Já os demais metais são mais bem explicados pela CP2, apresentando elevada correlação com essa componente (0,96; 0,95; 0,86; para cobre, zinco e ferro, respectivamente). Fe e Zn, apesar de correlacionados na matriz 2, apresentaram-se, mais uma vez, agrupados diferentemente. Ambos estão próximos de zero para a CP1, sendo mais influenciados pela CP2.

Tabela 15: Correlação entre as CPs e as variáveis – Apicum 1

	Componente	
	1	2
Pb	0,974	0,026
Fe	0,847	-0,386
Cu	0,846	0,035
MO	0,820	0,070
Ni	0,715	-0,649
Zn	0,214	-0,891
Dens	0,115	0,417

Fonte: Elaborada pela autora.

Fig. 10: Análise fatorial por PCA do ponto Apicum 1



Fonte: Elaborada pela autora.

Quatro grupos podem ser distinguidos: (Dens), (MO, Pb e Cu), (Fe e Ni) e (Zn). Todos variam positivamente de acordo com a CP1, logo entre si também. Assim, se o grupo três aumentar, por exemplo, o Zn também aumentará. Temos que a CP1 explica melhor as variáveis Pb, Fe, Cu, MO e Ni, enquanto a CP2 explica o Zn (correlação negativa) e a Densidade (apesar desta não ser tão bem explicada por nenhuma das duas componentes principais), como visualizado na Tabela 15.

Por fim, para o perfil Apicum 2, temos a seguinte matriz de correlação entre componentes e variáveis (Tabela 16):

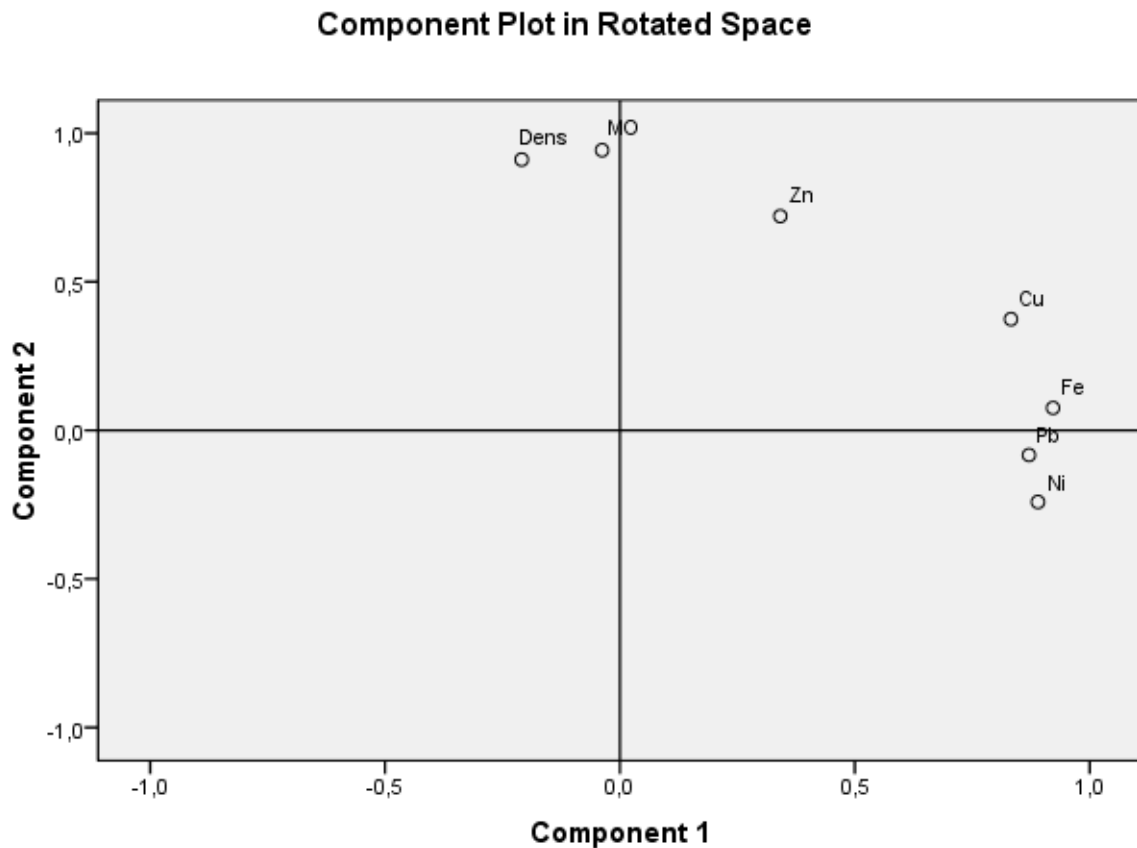
Tabela 16: Correlação entre as CPs e as variáveis – Apicum 2

	Componente	
	1	2
Fe	0,930	0,169
Cu	0,870	0,458
Ni	0,865	-0,151
Pb	0,862	0,005
MO	0,057	0,939
Dens	-0,117	0,890
Zn	0,414	0,756

Fonte: Elaborada pela autora.

Com aproximadamente 82% das variáveis sendo explicadas por CP1 e CP2. A CP1 é responsável pela explicação das variáveis Fe, Cu, Ni e Pb, enquanto a CP2 pelas variáveis Densidade e Zn. Todas as correlações são positivas. O gráfico das componentes principais é expresso na figura 11, abaixo.

Fig. 11: Análise fatorial por PCA do ponto Apicum 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar a partir da figura 11, que as variáveis Fe, Pb e Ni não são explicadas pela CP2, estando bem próximas de seu eixo 0. Três grupos principais são notados: (Cu, Fe, Pb e Ni), (Zn) e (Dens e MO). Os grupos metálicos apresentaram distribuição parecida com o perfil Apicum 1, estando o Zn separado dos demais metais. A grande diferença entre os dois perfis foi, no entanto, a MO. Nessas profundidades ela aparece mais relacionada à densidade. Essa correlação já foi evidenciada na matriz de correlação.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisados os perfis de concentração de metais em dois ambientes estuarinos sob diferentes pressões antrópicas. Conclui-se que no estuário do rio Humber as concentrações de metais encontradas devem-se, principalmente, a fontes antrópicas, enquanto que no estuário do rio Jaguaribe as concentrações de metais têm origens prioritariamente naturais.

Pesquisas futuras com mais pontos amostrais nas duas áreas seriam interessantes para avaliar de maneira mais completa a geoquímica destes dois estuários. Espera-se que pesquisas comparativas entre ambientes de características distintas, como essa, auxiliem na percepção de relações de causa-consequência entre as diferentes pressões antrópicas e os impactos ambientais negativos causados por estas.

7 REFERÊNCIAS

- ANDREWS, J. E. et al. Biogeochemical value of managed realignment, Humber estuary, UK. **Science of the Total Environment**, v. 371, p. 19–30, 2006.
- ANDREWS, J. E.; SAMWAYS, G.; SHIMMIELD, G. B. Historical storage budgets of organic carbon, nutrient and contaminant elements in saltmarsh sediments: Biogeochemical context for managed realignment, Humber Estuary, UK. **Science of the Total Environment**, v. 405, p. 1–13, 2008.
- ART, H.W. Dicionário de Ecologia e Ciências Ambientais. Unesp, 584p. 1998.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (Coord.). As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos: Rima. 322 p. 2003.
- BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARWICK, M.; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. **Marine Environmental Research**, v. 56, n. 4, p. 471–502, 2003.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 04 jun. 2015.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 04 jun. 2015.
- BRYAN, G.W., LANGSTON, W.J.: Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, v.76, n. 2. P. 89-131. 1992
- CAMERON, W.M.; PRITCHARD, D.W. Estuaries. In: HILL, M.N. (Ed.). **The sea: ideas and observations on progress in the study of the seas**. New York: Wiley. v.2, 1963, p. 306-324.
- CARMO, C.A. do; ABESSA, D.M.S., NETO, J.G.M.: Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil. *O Mundo da saúde*, v.35, n.1. p. 64-70. São Paulo, 2011.
- CAVE, R. R. et al. The Humber catchment and its coastal area: From UK to European perspectives. **Science of the Total Environment**, v. 314-316, n. 03, p. 31–52, 2003.
- COGERH, Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos – **Caderno regional da sub bacia do Baixo Jaguaribe**. Eudoro Walter de Santana (coord.). Fortaleza, 2009.
- ENVIRONMENTAL AGENCY. **River basin management plan, Humber river basin district**. Bristol, 2009.

- ESCHRIQUE, S.A. **Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE)**. 2007, 100p. Dissertação (mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, UFC, 2007.
- FUNCEME, Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos -. Portal hidrológico do Ceará. 2015. Disponível em: <http://www.funceme.br/>. Acesso em: 12 jun. 2015.
- GONÇALVES, F. L. T. et al. The effects of air pollution and meteorological parameters on respiratory morbidity during the summer in São Paulo City. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 343–349, 2005.
- GRANT, A.; MIDDLETON, R. An assessment of metal contamination of sediments in the humber estuary, U.K. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 31, p. 71–85, 1990.
- GWRTAC – Ground Water Remediation Technologies Analysis Center: **Remediation of metal-contaminated soils and groundwater**. Technology Evaluation Report, Pittsburgh, 1997.
- INSTITUTO DE ESTUDOS E PESQUISAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO ESTADO DO CEARÁ - INESP. Disponível em: <http://www.al.ce.gov.br/index.php/institucional/inesp>. Acesso em: 23 out. 2015.
- IPCS – International Programme on Chemical Safety. **Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations**. Disponível em: <http://www.inchem.org/>. Acesso em 18 de out. 2015.
- IPECE, Instituto de Pesquisa e Estatística Econômica do Ceará -. Ceará em mapas. 2007. Disponível em: <http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/>. Acesso em: 12 jun. 2015
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry: **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. Cambridge, 2005.
- JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. Vogel: análise química quantitativa. 5 ed. Tradução de Horácio Macedo. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712 p.
- KELLY, T. D.; MATOS, G. R. Nickel Statistics. U.S. Geological Survey. 2014.
- LACERDA, L.D. Biogeochemistry of heavy metals and diffuse pollution in mangrove ecosystems. Okinawa: ISME. p.68. 1998
- LACERDA, L.D.; ABRÃO, J.J. Nickel geochemistry in sediments of a naturally eutrophicated coastal lagoon. **Ciência e cultura** v.39, n.2, p. 186-88. 1987
- Lacerda, L.D. & Marins, R.V. River damming and changes in mangrove distribution. ISME/Glomis Electronic Journal v.2 n.1 p. 1-4. 2002. Disponível em: <http://www.glomis.com/ej/pdf/ej03.pdf>
- LACERDA, D. DE. Contaminação por metais pesados e pesticidas nas bacias inferiores dos Rios Curimataú e Açu (RN) e Rio Jaguaribe (CE). **Ariel**, p. 1–59, 2004.

LACERDA, L. D.; RIBEIRO, M. G. Changes in lead and mercury atmospheric deposition due to industrial emissions in southeastern Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 931–937, 2004.

LACERDA, L. D. et al. Mercury emission factors from intensive shrimp aquaculture and their relative importance to the Jaguaribe River Estuary, NE Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 87, n. 6, p. 657–661, 2011.

LACERDA, L. D. et al. Pluriannual Watershed Discharges of Hg into a Tropical Semi-Arid Estuary of the Jaguaribe River, NE Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1719–1731, 2013.

LAVRADAS, R. T. **Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em tecidos de organismos marinhos da Baía da Ilha Grande, RJ, Brasil**. Dissertação. (Mestrado em Química) Departamento de Química da PUC-Rio. 2012.

LEE, S. V; CUNDY, A B. Heavy Metal Contamination and Mixing Processes in Sediments from the Humber Estuary, Eastern England. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p. 619–636, 2001.

MALUF, J. C. C. 145 p. **Estudos dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas**. Dissertação. (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico da USP. 2009.

MANZOOR, S. et al. Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 1, p. 31–7, 2006.

MELO, G.M. P. DE; MELO, V.P. DE; MELO, W.J. DE. **Metais Pesados no Ambiente Decorrente da Aplicação de Lodo de Esgoto em Solo Agrícola**. 2006.

MILLENIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. **Ecosystems and human well-being: wetlands and water synthesis**. World Resources Institute. Washington, 2005.

MILLWARD, G. E.; GLEGG, G. A. Fluxes and retention of trace metals in the Humber Estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 97–105, 1997.

MITSCH, W. J. et al. Tropical wetlands: Seasonal hydrologic pulsing, carbon sequestration, and methane emissions. **Wetlands Ecology and Management**, v. 18, n. 5, p. 573–586, 2010.

PEDROSO, M.F.M., LIMA, I.V.: **Ecotoxicologia ambiental do cobre e seus componentes**. AMBIENTE, N.D E. A. D. M.: Governo do estado da Bahia, 2. 2001.

REINO UNIDO. Environmental Protection Act. 1990. Disponível em: http://www.legislation.gov.uk/ukpga/1990/43/pdfs/ukpga_19900043_en.pdf. Acesso em: 06 jun. 2015.

TORRES, R. F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura**. Dissertação. (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais da UFC). 2009.

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva do conselho nº 278 de 12 de junho de 1986. Relativa à proteção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A31986L0278>. Acesso em: 14 de out. 2015.

UNIÃO EUROPEIA. Diretiva do conselho nº 35 de 21 de abril de 2004. Relativa à responsabilidade ambiental em termos de prevenção e reparação de danos ambientais. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=URISERV%3A128120>. Acesso em: 14 de out. 2015.

UNIÃO EUROPEIA. Comunicação da comissão ao conselho, ao parlamento europeu, ao comitê econômico e social europeu e ao comitê das regiões: Thematic Strategy for Soil Protection. 2006. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52006DC0231>. Acesso em: 14 de out. 2015.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 1 Fev 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 26 jul. 2015.

VIEIRA, M. DE F. P. **Determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, e Zn em tainha (*Mugil brasiliensis*) nos estuários potiguares**. Tese. (Pós graduação em Química na UFRN). 2007.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. 1–20, 2011.