



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

**COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA
CARCTERIZAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE METAIS-
TRAÇO EM SEDIMENTOS DA PLATAFORMA
CONTINENTAL DO CEARÁ**

JOSE EDVAR AGUIAR

**FORTALEZA-CE
2007**

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

**COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA
CARACTERIZAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE METAIS-
TRAÇO EM SEDIMENTOS DA PLATAFORMA
CONTINENTAL DO CEARÁ**

JOSE EDVAR AGUIAR

**ORIENTADORA: PROFa. DRa. ROZANE VALENTE MARINS
CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. MARCELO DOMINGUEZ DE ALMEIDA**

**FORTALEZA-CE
2007**

**COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA
CARACTERIZAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE METAIS-
TRAÇO EM SEDIMENTOS DA PLATAFORMA
CONTINENTAL DO CEARÁ**

JOSE EDVAR AGUIAR

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

**Orientadora: Profa. Dra. Rozane Valente Marins
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Dominguez de Almeida**

**FORTALEZA-CE
2007**

RESUMO

A comparação de metodologias de digestão total e parcial da fração granulométrica (<1mm) de sedimentos da plataforma continental do Ceará foi realizada para verificação desses procedimentos sobre a interpretação da partição geoquímica dos metais no ambiente sedimentar. A determinação final dos teores dos metais Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Ti, Ba, Cr e Zn foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica de chama. A análise estatística multivariada (Cluster Analysis) evidenciou dois grupos de suporte geoquímico determinantes das deposições sedimentares. No primeiro grupo distinguiram-se metais de origem predominantemente continental Al, Fe, Mn, Cr, e Zn enquanto os elementos do segundo grupo foram àqueles associados à deposição carbonática marinha Ni, Pb, Ba, Cu e matéria orgânica. Embora os valores absolutos sejam distintos entre as medidas realizadas após os dois métodos de digestão, não houve distinção da caracterização geoquímica observada para os metais em sedimentos determinada a partir dos resultados obtidos pelos diferentes métodos de digestão. Este resultado mostrou que a digestão parcial com água-régia a 50% além de diminuir o tempo de análise, a descarga de efluente laboratorial perigoso, altamente reativo e ácido, permite igualmente à digestão total, a determinação da caracterização geoquímica de metais em sedimentos marinhos predominantemente carbonáticos. Além disso a avaliação do uso do (Al e Ti) como normalizadores das concentrações de metais em sedimentos costeiros foi avaliada em área vizinha e observado que a fonte continental e/ou antrópica (atividade portuária) foi distinguida em dois grupos.

Palavras chaves: metais, sedimentos marinhos, metodologias, normalizadores.

ABSTRACT

Aiming to verify the influence of leaching procedures total or partial sediment digestion techniques on the interpretation of trace metal geochemical partitioning in sedimentary environments, a comparison of methodologies were carried out on sediments (<1mm fraction) collected along Ceará's continental shelf.

Concentrations of Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Ti, Ba, Cr and Zn were determined by flame atomic absorption spectrophotometry. Cluster analysis showed two distinct groups of geochemical support controlling depositional patterns. The first one was composed by metals of continental origin: Al, Fe, Mn, Cr and Zn. The second group was formed by metals associated to marine carbonatic deposition Ni, Pb, Ba, Cu and organic matter content.

Despite the differences between the absolute metal concentrations found by both leaching procedures, there was no distinction on the metal geochemical characterization for predominantly carbonatic marine sediments. This result indicates that the partial sediment digestion technique generates an equivalent geochemical characterization but is less time consuming and also reduces the discard of highly reactive laboratorial effluent.

Besides, an evaluation of Al and Ti as concentration normalizers was carried out in an adjacent area showing that the continental and/or anthropogenic metal source was distinguishable into two groups.

Keywords: metals, marine sediments, normalizers, methodology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1: Esquema do processo de Espectrometria de Absorção Atômica, adaptado de (Welz, 1999).....	31
FIGURA. 2-2: Perfis de absorvância para vários sais de magnésio (a) e cálcio (b), em chama ar-acetileno, adaptado de (Welz, 1999).	36
FIGURA. 2-3: Curvas analíticas para o bário na ausência (x) e na presença (o) de supressor de ionização, CsCl, adaptado de (Welz, 1999).....	38
FIGURA. 2-4. Curva analítica com algumas características a ela associada, adaptado de (Welz, 1999).....	39
FIGURA. 4-1. Plataforma continental Oeste e Metropolitana do Ceará. Os números representam as estações de amostragem.....	47
FIGURA. 5-1. Sistema fechado utilizado no procedimento de digestão de amostras de sedimentos	56
FIGURA. 5-2. Sistema aberto utilizado no procedimento de digestão de amostras de sedimentos	57
FIGURA. 5-3. Espectrometria de absorção atômica de chama modelo AA-6200 da Shimadzu.	58
FIGURA. 5-4: Representação gráfica da análise multivariada de agrupamento (dendrograma).	65
FIGURA. 6-1: Distribuição dos teores de CaCO ₃ e MO nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.....	74
FIGURA. 6-2: Distribuição dos teores de Al e Fe obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins <i>et al.</i> , 2005).....	77
FIGURA. 6-3: Distribuição dos teores de Al e Fe obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.	78
FIGURA 6-4: Distribuição dos teores de Ni e Pb obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins <i>et al.</i> , 2005).....	79
FIGURA. 6-5: Distribuição dos teores de Ni e Pb obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.	79
FIGURA. 6-6 Distribuição dos teores de Mn e Cr obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins <i>et al.</i> , 2005).....	80
FIGURA 6-7: Distribuição dos teores de Mn e Cr obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.	80

FIGURA. 6-8: Distribuição dos teores de Ba e V obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins <i>et al.</i>, 2005).	81
FIGURA. 6-9. Distribuição dos teores de Ba obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.	82
FIGURA. 6-10 Distribuição dos teores de V obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.	82
FIGURA. 6-11. Resultado da análise de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).	84
FIGURA. 6-12. Resultado do teste de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).	86
FIGURA. 6-13: Resultado da análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostral na plataforma continental oeste do Ceará, esse estudo	89
FIGURA. 6-14: Distribuição das concentrações de (CaCo₃ e MO) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).	90
FIGURA. 6-15: Distribuição do (Al) obtido por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).	91
FIGURA. 6-16: Distribuição do (Ti) obtido por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).	92
FIGURA. 6-17: Distribuição espacial dos metais (Cr e Cu) obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).	92
FIGURA. 6-18: Distribuição dos metais (Zn e Pb) obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).	93
FIGURA. 6-19: Resultado da análise de agrupamento aplicada aos metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, este estudo.	94
FIGURA. 6-20: Resultado análise de agrupamento aplicado ao conjunto de estação amostral na plataforma metropolitana do Ceará.	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1. Procedimentos de digestão de amostras de sedimentos para determinação de metais ao longo da costa brasileira. As siglas em parêntese correspondem às regiões: norte (N) nordeste, (NE), leste (ES), sudeste (SE) e (conc.) concentrado.	26
TABELA 2-2. Procedimentos de digestão de amostras de sedimentos para determinação de metais por autores estrangeiros.	28
TABELA. 2-3. Temperaturas máximas de várias combinações combustível-oxidante, adaptado de (Welz, 1999).	32
TABELA. 2-4. Linhas de sobreposição que geram interferência entre determinadas espécies de elementos químicos, adaptado de (Welz, 1999).	34
TABELA. 2-5. Variação do sinal de uma mesma concentração de Cu com a composição do solvente.	35
TABELA. 2-6. Limite de detecção (ng/ml) para alguns metais obtidos por espectrometria atômica, adaptado de (Luna, 2003).	40
TABELA. 4-1. Estimativas das emissões dos metais Cu, Zn, Pb e Cd nas bacias inferiores dos Rios Acaraú, Aracatiajú, Aracatimirim, Mundaú, Ceará, Cocó e Pacoti, adaptado de (UFC, 2005).	53
TABELA. 5-1. Faixa de concentração das diferentes curvas de calibração do equipamento de FAAS para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins <i>et al.</i> , 2005).....	58
TABELA. 5-2: Valores limites de Q ($p = 0,05$). Teste aplicado acima de duas replicatas.	61
TABELA. 6-1: Performance do equipamento no procedimento analítico nesse estudo..	68
TABELA. 6-2: Recuperação dos teores de metais no material certificado (NIST 2702) pelo método de digestão Total. (Todos os resultados são em mg.kg^{-1} exceto Al e Fe %), adaptado de (Marins <i>et al.</i> , 2005).	69
TABELA. 6-3: Recuperação dos teores de metais no material certificado (NIST 2702) pelo método de digestão parcial. (Todos os resultados são em mg.kg^{-1} exceto Al, Fe e Ti %).	70
TABELA. 6-4: Limite de detecção do equipamento para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins <i>et al</i> 2005).	71
TABELA. 6-5: Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão total para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins <i>et al</i> 2005).	72

TABELA. 6-6: Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão parcial para os diferentes metais analisados, esse estudo.	72
TABELA. 6-7: Teores de metais analisados pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental Oeste do Ceará. (Os valores em parêntese correspondem as medias e desvio padrão). Limite de detecção. (* LD/2)	75
TABELA. 6-8: Correlação estatística (Pearson) entre os procedimentos de Digestão total e Parcial. Os valores em negrito são significativos para $p < .0500$: $n = 25$	83
TABELA. 6-9: Concentrações de metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma oeste e metropolitana do Ceará, Limite de detecção (* LD/2).....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 CONTEXTO HISTÓRICO	13
1.2 CARACTERÍSTICAS DA PLATAFORMA CONTINENTAL BRASILEIRA	16
1.2.1 <i>Contexto oceanográfico</i>	16
1.2.2 PROVÍNCIAS SEDIMENTARES DA PLATAFORMA CONTINENTAL BRASILEIRA	17
1.2.2.1 Província carbonática moderna	17
1.2.2.2 Província carbonática relíquias.....	18
1.2.2.3 Província terrígena arenosa.....	18
1.3 METAIS EM SEDIMENTOS MARINHOS	19
1.4 AS PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINANTES PARA O ECOSSISTEMA MARINHO	19
1.5 PARTIÇÃO GEOQUÍMICA DOS METAIS.....	22
1.6 INTERPRETAÇÃO DE DADOS GEOQUÍMICOS ATRAVÉS DE ANÁLISE ESTATÍSTICAS MULTIVARIADA.....	23
1.7 JUSTIFICATIVA	24
2 REVISÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA.....	25
2.1 AS METODOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS DA COSTA BRASILEIRA	25
2.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	29
2.2.1 <i>Processo de absorção atômica</i>	30
2.2.2 <i>Combustíveis e oxidantes</i>	31
2.2.3 <i>Interferências em absorção atômica</i>	32
2.2.3.1 Interferências espectrais.....	33
2.2.3.2 Interferências não espectrais.....	35
2.3 ANÁLISE QUANTITATIVA DE METAIS-TRAÇOS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (FAAS).....	38
2.4 APLICABILIDADE.....	43
3 OBJETIVOS	44
4 AREA DE ESTUDO	45
4.1 A PLATAFORMA NORDESTE ORIENTAL BRASILEIRA.....	45
4.1.1 <i>Fisiografia</i>	45
4.1.2 <i>Cobertura sedimentar</i>	46
4.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO	47

4.2.1	<i>Cobertura sedimentar</i>	49
4.2.2	<i>Minerais pesados</i>	50
4.3	ATIVIDADES EXISTENTES	50
4.3.1	<i>Costa oeste do Ceará</i>	51
4.3.2	<i>Costa metropolitana cearense</i>	51
4.4	AS CONTRIBUIÇÕES DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS PARA ZONA COSTEIRA	52
5	METODOLOGIAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO	55
5.1	AMOSTRAGEM	55
5.2	METODOLOGIA ANALÍTICA.....	55
5.2.1	<i>Procedimento de Digestão Parcial para determinação das concentrações dos metais</i>	55
5.2.2	<i>Procedimento de Digestão Total para determinação das concentrações dos metais</i>	56
5.3	O LIMITE DE DETECÇÃO DO EQUIPAMENTO E DO MÉTODO.....	59
5.4	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (MO)	59
5.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONATOS (CaCO ₃)	59
5.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	60
5.6.1	<i>Teste de outliers</i>	60
5.6.2	<i>Comparação entre duas médias (teste T- pareado)</i>	62
5.6.3	<i>Análise de agrupamento (Cluster Analysis)</i>	62
5.6.3.1	<i>Métodos de classificação</i>	63
5.6.3.2	<i>Metodologia para agrupamento hierárquico</i>	63
5.6.3.3	<i>Métodos de agrupamento pareado</i>	64
5.6.3.4	<i>Dendrograma</i>	65
5.6.3.5	<i>Coeficientes de similaridade</i>	66
5.6.3.6	<i>Medidas de distancias</i>	66
5.6.3.7	<i>Coeficientes de correlação</i>	67
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1	DESEMPENHO DO EQUIPAMENTO (<i>PERFORMANCE</i>).....	68
6.2	EXATIDÃO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO	69
6.3	LIMITES DE DETECÇÃO (LDs) DO EQUIPAMENTO E DO MÉTODO PELAS METODOLOGIAS DE DIGESTÃO TOTAL E PARCIAL.....	71
6.4	AS CONCENTRAÇÕES E DISTRIBUIÇÃO DE CARBONATO (CaCO ₃) E MATÉRIA ORGÂNICA (MO) NA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ.....	73

6.5 AS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS AL, CR, CU, BA, FE, MN, NI, PB, V E ZN, OBTIDOS PELOS PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO TOTAL E PARCIAL NA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ.	74
6.6 A DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS AL, CR, CU, BA, FE, MN, NI, PB, V E ZN, OBTIDOS PELOS PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO TOTAL (DT) E DIGESTÃO PARCIAL (DP) NA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ.....	77
6.7 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS METAIS AL, CR, CU, BA, FE, MN, NI, PB, V E ZN, OBTIDOS PELOS PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO TOTAL (DT) E DIGESTÃO PARCIAL (DP) NA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ.	82
6.8 METAIS NA PLATAFORMA METROPOLITANA DO CEARÁ OBTIDOS PELO PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO PARCIAL (DP).	89
7 CONCLUSÃO.....	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
9 APÊNDICES	110

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto histórico

As primeiras informações sobre os sedimentos de fundo da margem continental brasileira foram obtidas entre os anos de 1872 e 1876, fruto da expedição do “H.M.S. Challenger”, na qual foi efetuada a coleta de 19 amostras, principalmente no Nordeste do Brasil (Murray & Renard *apud* Milliman & Barreto, 1975). Entre 1925 e 1927 foram coletadas mais 37 amostras pelo navio Oceanográfico Meteor (Freire & Cavalcanti, 1998).

No século XIX, iniciou-se o levantamento hidrográfico do litoral brasileiro e sua representação em cartas náuticas, efetuado por hidrógrafos franceses como Roussin, Barral, Tardy de Montravel e principalmente Mouchez (Amédée Ernest Barthélemy). Já o início das campanhas hidrográficas da Marinha do Brasil ocorreu na segunda metade do século XIX, em 1857, como o levantamento do trecho do litoral entre a foz do rio Mossoró (RN) até a foz do rio São Francisco (AL/SE) por Manoel Antônio Vital de Oliveira no comando do iate Paraibano Bakker, (1965).

Entretanto os levantamentos batimétricos sistemáticos da costa brasileira foram iniciados somente em 1925 pela Diretoria de Hidrologia e Navegação (DHN) da Marinha do Brasil, os quais têm sido continuamente atualizados, resultando em importantes fontes para a análise e interpretação do relevo de nossa margem continental (Freire & Cavalcanti, 1998).

No meio acadêmico brasileiro os estudos de geologia marinha foram iniciados em 1958 com a fundação do Instituto de Biologia Marítima e Oceanografia da Universidade de Recife, o qual contou com a colaboração da DHN e da Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE) para a realização dos primeiros trabalhos sistemáticos sobre a identificação e distribuição dos sedimentos na plataforma continental do Nordeste brasileiro (Freire & Cavalcanti, 1998).

A partir daí, seguiu-se o estudo das amostras coletadas pelos cruzeiros N-NE I e II desenvolvidos pelo NOc. Almirante Saldanha (Coutinho & Morais, 1968) e o primeiro levantamento detalhado da fisiografia da margem continental brasileira reunindo dados exploratórios da PETROBRÁS e do U.S. Hydrographic Office (Barreto & Milliman, 1969).

Em 1969 foi criado o Programa de Geologia e Geofísica Marinha (PGGM), congregando várias universidades e instituições governamentais interessadas nas pesquisas geológicas da margem continental brasileira. Segue-se então a primeira das 25 operações GEOMAR.

O projeto REMAC foi iniciado em 1972, constituindo-se no mais abrangente levantamento da margem continental brasileira, envolvendo a PETROBRÁS, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (DHN), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), várias universidades brasileiras como o Instituto Oceanográfico-Universidade de São Paulo (USP), Universidade Federal do Ceará (UFC), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Woods Hole Oceanographic Institution e Lamont Doherty Geological Observatory da Universidade de Columbia – EUA. Os resultados dos estudos realizados na primeira fase do Projeto REMAC foram publicados em 11 volumes (Série Projeto REMAC).

Como exemplo desses dois últimos projetos nacionais pode-se citar o estudo da mineralogia, composição química e origem dos sedimentos entre Fortaleza e Salvador, coletados nos cruzeiros 4 e 7 do Projeto REMAC (França *et al* 1976).

Avaliação geoquímica de amostras coletadas na Operação GEOMAR XVIII Freire *et al* (1984). Esse estudo foi aprofundado, juntamente com os dados da Operação Geomar XXI, por Freire (1985). Em 1987 os dados geofísicos necessários para a interpretação das anomalias gravimétricas da margem continental norte brasileira foram obtidos, a partir dos levantamentos do Projeto EQUANT I, executado pela Oregon State University com a utilização do navio oceanográfico Prof. W. Besnard do Instituto Oceanográfico da USP. Esses dados foram cedidos ao Centro de Geociências da UFPA e a PETROBRÁS, e sua interpretação foi efetuada por Castro (1990).

Em 1988 foi instituído o Plano de Levantamento da Plataforma Continental Brasileira (LEPLAC) com o objetivo de estabelecer o limite externo da plataforma continental, sob o enfoque jurídico, conforme critérios estabelecidos pela convenção das Nações Unidas Sobre o Direito do Mar (CNUDM). Esse plano acumulou um enorme acervo de dados sobre batimetria de precisão, sísmica de reflexão

multicanal, gravimetria e magnetometria, importantes para o conhecimento da estrutura da nossa margem continental. Os dados geofísicos do LEPLAC foram integrados com dados geológicos por Campos (1992), para o delineamento do pé do talude na margem continental do Ceará (Vital *et al* 2005).

O Projeto de Avaliação dos Recursos Minerais da Plataforma Continental Interna do Estado do Ceará foi iniciado em 1993, sendo executado através de cooperação técnica entre o DNPM e a UFC. Foi efetuado o mapeamento dessa zona, bem como o estudo de *placers* de minerais pesados e áreas mais propícias para a exploração de areias quartzosas e algas calcárias, dando origem a várias publicações (Cavalcanti *et al*, 1993; Cavalcanti & Freire, 1994; Cavalcanti *et al*, 1996, Freire & Cavalcanti, 1998).

Em 1995, o Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal (MMA) dando seqüência às diretrizes do IV Plano Setorial de Recursos do Mar (PSRM), iniciou os estudos sobre a caracterização física e química da plataforma continental, bancos e áreas oceânicas que fazem parte da plataforma continental jurídica, o denominado projeto REVIZEE. Em 1997 o governo brasileiro estabeleceu o programa REMPLAC para promover o conhecimento dos recursos minerais da plataforma continental brasileira. No final de 2001, a CPRM concluiu a compilação e atualização do Mapa Geológico do Brasil, incluindo a porção oceânica.

Os estudos sobre distribuição e partição geoquímica de metais pesados na plataforma continental brasileira são mais recentes que os demais trabalhos e estão concentrados nas regiões mais industrializadas do país, Sudeste e Sul, em áreas de controle ambiental principalmente nas áreas de exploração petrolífera (Lacerda *et al.*, 1993; Salomão *et al.*, 1999; Molisani *et al.*, 2001; Carvalho *et al.*, 1993b.; Rezende *et al.*, 2002.; Abílio, *et al.*, 2004).

Na costa do Ceará os trabalhos mais relevantes sobre geoquímica de metais, vem sendo realizados por grupos de pesquisa do Instituto de Ciências do Mar-Labomar/UFC, sendo bastante restritos as áreas estuarinas, (Marins *et al.*, 2002.; Marques, 2002.; Vaisman, 2003.; Aguiar *et al.*, 2004.; Marins *et al.*, 2004.; Lacerda, *et al.*, 2005). Além desses trabalhos citados acima existem outros estudos, por exemplo, (Freire *et al.*, 2004; Maia, 2004; Marins *et al.*, 2005; Lacerda & Marins, 2006), ambos realizados na plataforma continental.

1.2 Características da plataforma continental brasileira

As plataformas continentais ocorrem margeando os continentes ocupando cerca de 7% da superfície do assoalho oceânico com profundidades médias de 130 metros nos oceanos mundiais. Estendem-se das áreas rasas dominadas por processos costeiros, até o limite do talude continental que é dominado por processos oceânicos (Vital *et al.*, 2005).

A plataforma continental brasileira apresenta largura média cerca de 30 km no nordeste e 250 km na foz do Amazonas. Essa característica da plataforma brasileira provavelmente esta associada às formas de relevo influenciadas por atividades tectônicas e vulcânicas, na região Nordeste-Leste, em contraste com as regiões Norte e Sul, cujas formas são resultantes de processos sedimentares REMPLAC, (1997). Dependendo do tipo de sedimento, as plataformas podem ser subdivididas em; *plataformas autóctones*, como, por exemplo, no nordeste do Brasil, que recebem sedimentos quase que exclusivamente do retrabalhamento *in situ* de depósitos pretéritos (sedimentos relíquias), *plataformas alóctones*, cujos sedimentos são parcialmente supridos por fontes modernas, como no norte do Brasil, trazidos principalmente do continente adjacente.

Em relação à composição dos sedimentos as plataformas podem ser divididas ainda em *plataformas silicicláticas*, quando o predomínio de sedimentos silicosos, como no sul do Brasil, *plataformas carbonáticas*, quando há o predomínio de sedimentos carbonáticos, por exemplo, no nordeste do Brasil (Vital *et al.*, 2005).

1.2.1 Contexto oceanográfico

A costa brasileira é influenciada basicamente pela corrente quente Sul-Equatorial, que bifurca no Rio Grande do Norte em Corrente norte do Brasil e Corrente do Brasil. A primeira segue para o golfo do México, enquanto que a segunda desce ao longo do litoral, até encontrar-se com a corrente fria das Malvinas, oriunda da Argentina. O encontro dessas correntes forma a confluência subtropical, que tem sentido para o sul e mar aberto no verão, para o norte e para costa no inverno. Dessa forma enquanto grande parte da plataforma continental brasileira está sob influencia das correntes quentes, a plataforma sul ora é dominada pelas

águas frias sub-antárticas, ora pelas águas tropicais da corrente do Brasil (Lima *et al.*1996).

1.2.2 Províncias sedimentares da plataforma continental brasileira

O termo província sedimentar é usado aqui no sentido de Edelman (1933) *apud* Suttner, (1974), definido como "um grupo distinto e homogêneo de sedimentos, os quais constituem uma unidade natural pela idade, origem e distribuição. Vários parâmetros serviram de base para a definição das províncias. A distribuição textural dos sedimentos fornece indicações sobre os processos sedimentares atuais. A determinação do conteúdo em carbonato de cálcio e dos tipos de associações carbonáticas reflete a importância relativa da sedimentação terrígena e dos vários fatores que influenciam a sedimentação organógena. De igual importância na determinação do caráter relíquia é a presença ou ausência de grãos manchados de ferro e o grau de retrabalhamento dos componentes bióticos. A proporção relativa de feldspato, juntamente com a associação de minerais pesados, constituem elementos valiosos para a definição da fonte e da estabilidade dos sedimentos terrígenos, finalmente, as condições físico-químicas do ambiente de deposição podem ser evidenciadas pelo estudo geoquímico dos sedimentos. Segue-se uma descrição sumária das principais características de cada província sedimentar.

1.2.2.1 Província carbonática moderna

A província carbonática moderna é formada pelos cascalhos e areias carbonáticas biogênicas encontradas, principalmente, na plataforma média do Rio São Francisco para o norte. A maior parte desse sedimento é constituída de organismos ou fragmentos orgânicos vivos ou aparentemente frescos, sem evidência de retrabalhamento. Por esta razão, foram considerados modernos, embora, localmente, possam apresentar pequena quantidade de areia quartzosas relíquia. Dominam as algas *Lithothamnium* e *Halimeda*, as quais, em certos locais, atingem até a praia (REVIZEE, 1995).

1.2.2.2 Província carbonática relíquias

É representada por um tipo de sedimento muito semelhante ao anterior, dominando a plataforma externa de toda a área, desde o delta do Parnaíba até Cabo Frio. Os fragmentos carbonáticos desta província exibem um alto grau de retrabalhamento, com muitos grãos coloridos pelo ferro, e apresentam uma certa quantidade de areia terrígena relíquia. Dominam os biodetríticos associados a uma certa percentagem de lama calcária. É muito comum a presença de artículos de *Halimeda* muito perfurados e acinzentados. Geralmente, os componentes relíquias deste grupo apresentam misturas de formas frescas de organismos relativamente modernos, dando ao sedimento um caráter mais *palimpsest* que propriamente relíquia Swift *et al.*, (1971).

Em vários locais da plataforma e do talude, ao norte do Rio São Francisco, ocorrem sedimentos carbonáticos litificados, de idade recente, cuja cimentação se realiza em profundidade de até 100 m, segundo Mabesoone (1971). As evidências das variações do nível do mar na área, marcadas pelos diversos terraços, confirmam as observações de Summerhayes *et al.*, (1975), ao sugerirem que esses calcários foram formados durante exposição do litoral, similarmente aos recifes de arenito do Nordeste (REVIZEE, 1995).

1.2.2.3 Província terrígena arenosa

Esta província reúne as areias distribuídas numa faixa quase contínua, limitada à plataforma interna, interrompida pela sedimentação pelítica dos principais rios e por algumas pequenas ocorrências de lama costeira. Seu maior desenvolvimento é ao sul de Cabo Frio (RJ) e do Cabo Calcanhar (RN) para o norte, chegando a cobrir parte da plataforma média. Essas areias são, geralmente, relíquias e contêm uma fração biogênica inferior a 15 %, completamente retrabalhadas pela ação das ondas e correntes. Entretanto, algumas apresentam muitos componentes bióticos modernos, especialmente moluscos, e devem ser considerados palimpsests, conforme Swlft *et al.*, (1971).

É muito comum, nos sedimentos terrígenos da plataforma interna, a presença de moluscos e foraminíferos bentônicos relíquias misturados com

moluscos relativamente novos, enquanto, nas plataformas média e externa, as algas coralinas e *Halimeda* são misturadas com moluscos e foraminíferos bentônicos relíquias.

1.3 Metais em sedimentos marinhos

Os sedimentos marinhos representam dentro do domínio sedimentar o ponto terminal de acumulação daquelas substâncias que foram intemperizadas ou acrescidas posteriormente e transportadas por vários agentes até o ambiente marinho. A partir de perfis de testemunhos sedimentares ou de sedimentos superficiais é possível analisar o aumento ou decréscimo das concentrações de metais e de outras substâncias depositadas durante diferentes épocas, proporcionando a comparação entre níveis naturais e teores que indicam enriquecimento de metais por atividades antrópicas nesse ecossistema (Förstner, 1989).

Quanto à distribuição de metais traço em sedimentos marinhos é possível estabelecer algumas tendências. Geralmente, carbonatos marinhos são empobrecidos na maioria dos elementos traço quando comparados às argilas no ambiente marinho, o estrôncio tem sido uma exceção para isto. Certamente metais traço, como vanádio e o cromo, apresentam concentrações similares para ambientes lamosos quanto para argilas. Em contraste, cobre e chumbo, por exemplo, tem um aumento de teores nas argilas e nas concreções Fe/Mn se comparado com o ambiente lamoso. O Oceano Pacífico apresenta concentrações maiores destes elementos do que o Oceano Atlântico, mais especificamente na fração argila (Chester, 1990).

1.4 As principais fontes de contaminantes para o ecossistema marinho

A contaminação do meio ambiente marinho pode se originar de uma ampla gama de fontes antrópicas. As fontes de origem terrestre contribuem globalmente com cerca de 70 a 80% da contaminação marinha, enquanto que apenas 20 a 30 % da carga de poluentes para os oceanos são oriundas das atividades localizadas *in situ* como transporte marítimo, exploração de recursos

minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos (Crossland *et al.*, 2005).

Dentre os principais contaminantes gerados por estas fontes encontram-se: nutrientes, compostos orgânicos sintéticos, resíduos sólidos e plásticos, metais, petróleo e hidrocarboneto em geral e em particular hidrocarboneto policíclicos aromáticos (Lacerda & Marins 2006). A maior parte destes é proveniente de fontes terrestres, atingindo o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Estes contaminantes, particularmente aqueles não degradáveis como os metais, representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (Lacerda *et al.*, 2002; Marins *et al.*, 2002).

As atividades portuárias têm demonstrado importante contribuição nas emissões de metais para as regiões costeiras em geral. Essa contribuição ocorre principalmente através de vazamentos de óleo das próprias embarcações do local ou por embarcações de diferentes origens que realizam o tráfego marítimo, da combustão dos combustíveis, da lavagem de cascos dos barcos, acidentes envolvendo principalmente cargas com derivados de petróleo e demais produtos e através da atividade de dragagem nos portos para a remoção de sedimentos nos canais de navegação, (liberando metais antes presos no sedimento para a coluna d'água) (Muniz *et al.*, 2004).

Estas fontes encontradas em várias regiões do mundo podem ser estimadas através de inventários de emissões. Barcellos & Lacerda (1994) estimaram as entradas de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro) através das atividades portuárias e de navegação e encontraram valores de emissões para água, de 10 ton.ano⁻¹ de Zn e 0,05 ton.ano⁻¹ de Cd, e para solo, de 95 ton.ano⁻¹ de Zn e 0,5 ton.ano⁻¹ de Cd. Maia (2004), observou um acréscimo significativo nas concentrações de metais nas proximidades do porto do Mucuripe Fortaleza, em relação às áreas mais distante da costa, principalmente, zinco, cobre e chumbo.

As fontes de metais localizadas *in situ*, a exploração de óleo e gás *offshore* é uma fonte potencial de impactos ambientais sobre os oceanos. Além do risco de acidentes durante a operação de poços, prospecção e perfuração, esta atividade pode constituir-se em fonte significativa não só de hidrocarbonetos e derivados de petróleo como também de partículas em suspensão e outras

substâncias químicas, particularmente metais, utilizados durante perfurações e na manutenção de equipamentos. Estas substâncias podem afetar diretamente a biota oceânica, uma vez que esta se encontra de um modo geral, submetida a concentrações de *background* muito baixas para estas substâncias.

Por outro lado, a grande capacidade de acumulação de metais pesados e outros contaminantes, típica de sedimentos marinhos de granulometria fina da plataforma continental, a pequena mobilidade e elevados fatores de concentração para metais pesados dos organismos bênticos, pode maximizar o efeito desses contaminantes liberados pela atividade de exploração, neste compartimento (Kennicutt 1995; Chapman *et al.*, 1991).

No caso da emissão de metais pesados por sistemas de esgoto doméstico para as águas costeiras pode-se citar o Reino Unido onde Hutton & Symon (1986) estimaram cargas de: 9, 161 e 0,42 em ton.ano⁻¹ de Cd, Pb e Hg, respectivamente; e o sistema de disposição oceânica da cidade de Los Angeles que emite cerca de: 11,6, 116, 0,46 , 87,8 e 388 em ton.ano⁻¹ de Cd, Cu, Hg, Pb e Zn, respectivamente (Gonçalves & Souza, 1997). No Brasil, Barcellos & Lacerda (1994) estimaram as entradas de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba (RJ), através de descarga de esgoto de: 12 e 0,05 em ton.ano⁻¹ de Zn e Cd, respectivamente.

Na costa cearense (região metropolitana de Fortaleza), Maia (2004) observou importante dos acréscimos dos metais Cu, Zn, Hg, Cd e Pb oriundos da emissão de esgoto doméstico e Cd e Pb do *runoff* urbano. Frizzo (1997); Aguiar *et al.*, (2004), observaram acréscimo das concentrações de Cr, Pb, Cu e Zn nos sedimentos do sistema estuarino Ceará-Maranguapinho provavelmente oriundos de efluente industrial.

Estudo comparativo entre diferentes regiões da costa brasileira compreendidas, entre o delta do Rio Parnaíba e o complexo estuarino lagunar da Lagoa dos Patos, utilizando o teor de Hg em sedimentos como indicador da qualidade ambiental, mostrou que a costa cearense, ainda possui características de área não contaminada ou de menor grau de contaminação, diferentemente de outras áreas do litoral brasileiro (Marins *et al.*, 2004).

1.5 Partição geoquímica dos metais

A partição geoquímica de determinadas substâncias, consiste na determinação de compostos distintos nos qual o elemento esta ligado sob diferentes graus de força de ligação adsorvido aos solos e sedimentos (Salomons & Stigliani, 1995).

No caso dos metais, a partição geoquímica envolve operacionalmente o uso de extrações simples ou seqüenciais do metal de interesse por reagentes específicos (Förstner 1989; Davidson *et al.*, 1994) que liberam espécies metálicas associadas com fases sedimentares específicas. Um grande número de métodos de extração seqüencial tem sido reportado na literatura, vários destes são métodos derivados do procedimento de (Tessier *et al.*, 1979).

A partição geoquímica tem como função auxiliar na identificação de fontes de metais-traço bem como permiti prognosticar quando é possível a ocorrência de remobilização de estoques sedimentares de contaminantes.

Em estudos ambientais em que se faz necessário à determinação de metais, um dos maiores problemas é identificação de suas fontes, uma vez que os solos e sedimentos incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antropogênica (Soto *et al.*, 2001). Um dos procedimentos geoquímicos que busca solucionar esse problema é a utilização dos traçadores geoquímicos ou normalizadores. Esses elementos químicos estão presentes na constituição química das litologias regionais, além de possuírem o caráter conservativo, ou seja, são elementos que apresentam concentrações naturais relativamente constantes na matriz litogênica durante os processos intempéricos e de transporte e ao mesmo tempo não recebem grandes influencias de determinadas variáveis como, por exemplo, oxido-redução, decaimento radioativo, fracionamento isotópico, trocas atmosféricas e dos processos diagenéticos (Schiff & Weisberg, 1999; Chester, 1990).

Estudos relacionados à utilização dos normalizadores têm sido bastante reportados na literatura nas ultimas décadas, por exemplo, Al e Li (Soto *et al.*, 2001); Fe (Schiff & Weisberg, 1999); CaCo₃ (Fukue *et al.*, 1999); Ti (Carvalho *et al.*, 1993). Nesse estudo foi utilizado como traçadores geoquímicos os metais Al e Ti como traçadores de fontes continentais e o CaCo₃ como traçador de fonte marinha.

O alumínio na área em estudo é considerado como um dos constituintes principais das litologias existentes, minerais silicatados solos e argilominerais (Pereira *et al.*, 1991; Brandão, 1995). O titânio também estar presente na constituição das rochas cristalinas da região. Concentrações significativas desse metal têm sido encontradas como depósitos de minerais pesados na plataforma continental leste cearense (Cavalcante *et al.*, 1993). Por outro lado o ferro apesar fazer parte da constituição dos solos da região, demonstrou variabilidade sazonal significativa (Maia, 2004), por essa razão não foi considerado apropriado sua utilização como traçador de fontes continentais.

Os carbonatos são constituintes naturais predominantes na cobertura sedimentar da plataforma continental do nordeste brasileiro (Rocha & Martins, 1998; Vital *et al.* 2005) possibilitando, dessa forma, sua utilização como traçadores de deposição marinha.

1.6 Interpretação de dados geoquímicos através de análise estatísticas multivariada

A interpretação de dados geoquímicos através da estatística multivariada tem sido bastante utilizada recentemente, dentre as quais: *cluster analysis* (CA) e análise de componentes principais (ACP), por exemplo, (Gallego *et al.*, 2002), aplicaram essa metodologia ao conjunto de dados de metais obtidos em amostras de solo da região norte da Espanha. O estudo foi realizado em solos naturais e em solos fortemente influenciado pelas indústrias siderúrgica instaladas naquela região. Os metais avaliados foram Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Sr, Cd, Ba, V, Cr e Hg. A análise de agrupamento (*cluster analysis*) possibilitou a identificação dos metais oriundos dos solos naturais bem como dos solos cujas concentrações eram fortemente influenciadas pelas atividades antropogênicas locais.

Abílio *et al.* (2004), analisaram os metais Cd, Ba, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, V e Cr, carbonato e matéria orgânica, em sedimentos marinhos da bacia de Santos sudeste do Brasil. Esses autores aplicaram aos dados à análise multivariada (*cluster analysis*) e de componentes principais (CP), visando estabelecer as possíveis associações entre as variáveis estudadas e obtiveram os seguintes resultados: os metais Cr, Cu, Ba e Zn demonstraram a mesma associação geoquímica cuja fonte foi identificada como da mineralogia local. Já o Mn foi determinado como provavelmente oriundo da lixiviação sedimentar da zona costeira. O Pb apresentou

intensa associação com os carbonatos cuja fonte original foi identificada como sendo provavelmente as deposições atmosféricas.

Outro exemplo da aplicação da análise estatística multivariada, foi à definição de seis fácies sedimentares na plataforma continental leste brasileira (Jennerjahn & Ittekkot, 1997), através da análise de agrupamento (*cluster analysis*) aplicado aos dados de carbonatos, sílica amorfa, carbono orgânico, nitrogênio e profundidade.

1.7 Justificativa

A grande variabilidade de metodologias utilizadas no fracionamento e digestão de sedimentos costeiros dificulta a comparação dos resultados publicados na literatura sobre a geoquímica de metais, seja para o monitoramento de extensas regiões litorâneas brasileiras com características sedimentológicas singulares, bem como, para diagnosticar com exatidão a situação ambiental da costa brasileira no tocante a contaminação por metais-traço.

O conhecimento da geoquímica da plataforma continental brasileira está concentrado na região mais industrializada do país (sudeste), em áreas de controle ambiental, principalmente na área de exploração petrolífera, sendo necessário avaliar a capacidade dos poucos resultados relatados para a costa nordeste, principalmente de sua porção equatorial.

A tendência mundial em reduzir as emissões de resíduos industriais persistentes e a busca do desenvolvimento auto-sustentável, fez surgir uma nova tendência na maneira como a questão dos resíduos químicos deve ser tratada, não somente priorizando o tratamento de tais resíduos no final do processo, mas também evitando o uso e posterior emissão de substâncias não inertes, bioacumulativas e tóxicas ao meio ambiente. Essa última recomendação deve contribuir com a minimização dos riscos de acidentes nas atividades de rotina analítica, através da redução do uso desse tipo de reagente ou por sua substituição por outros menos persistentes e tóxicos.

2 REVISÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

2.1 As metodologias disponíveis para determinação de metais em sedimentos da costa brasileira

Diferentes metodologias têm sido utilizadas no fracionamento e digestão de sedimentos marinhos ao longo da costa brasileira para quantificação de metais e distinção das fontes naturais ou antrópicas desses elementos químicos. Em geral, esses diferentes procedimentos analíticos, têm dificultado a comparação entre os resultados publicados na literatura sobre a geoquímica de metais para caracterização ou monitoramento de extensas regiões, com características sedimentológicas singulares.

Para a quantificação de metais-traço em amostras ambientais utilizando-se espectrometria de absorção atômica de chama ou espectrometria de emissão atômica por plasma indutivelmente acoplado (FAAS; ICP-AES), por exemplo, se faz necessário a solubilização prévia do metal de interesse. Por outro lado, os elementos químicos em amostras de solo ou sedimento em geral podem estar associados em diversas fases sobre diferentes forças de ligação.

Vários procedimentos analíticos têm sido reportados na literatura, digestão total, digestão parcial e extrações seqüenciais. Nesses procedimentos utilizam-se diferentes misturas ácidas no processo de solubilização de metais conforme será apresentado nas (Tabelas – 2.1 e 2.2).

O procedimento de digestão total inclui de maneira geral as misturas dos ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ e HF), essas misturas são capazes de colocar em solução os elementos químicos que estejam associados a todas fases ou fração geoquímica, ou seja, as frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual. As quatro primeiras correspondem às frações lábeis e a última à fração associada à estrutura cristalina dos minerais, (Fizman *et al.*, 1984; Sastre *et al.*, 2002). Apesar das misturas ácidas que utilizam HF em sua composição serem bastante eficiente no processo de solubilização da matriz a ser avaliada, seu uso torna-se perigoso, pois, requer bastante segurança no seu manuseio, por essa razão não é recomendada em rotina analítica.

TABELA 2-1. Procedimentos de digestão de amostras de sedimentos para determinação de metais ao longo da costa brasileira. As siglas em parêntese correspondem às regiões: norte (N) nordeste, (NE), leste (ES), sudeste (SE) e (conc.) concentrado.

Origem da amostra	Reagente utilizado na digestão	Fração granul.	Referências
Sedimento marinho (SE)	água régia (1HCl; 3HNO ₃).	< 2mm	Abílio, <i>et al.</i> , (2004)
Sedimento Estuarino (NE)	água régia 50% (4H ₂ O;3HCl;1HNO ₃)	0,60mm	Aguiar, <i>et al.</i> , (2004)
Sedimento marinho (NE)	HNO ₃ diluído HNO ₃ HClO ₄ conc	< 1mm	Campos, <i>et al.</i> , (2005)
Sedimento marinho (NE)	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	< 1mm	Campos, <i>et al.</i> , (2005)
Sedimento marinho (NE)	HNO ₃ concentrado	< 1mm	Campos, <i>et al.</i> , (2005)
Sedimento marinho (SE)	HNO ₃ e HCl) (0,1M, 0,5M)	0,125mm	Fizman, <i>et al.</i> , (1984)
Sedimento marinho (SE)	(HNO ₃ + HClO ₄ conc). (5;1)	0,125mm	Fizman, <i>et al.</i> , (1984)
Sedimento marinho (SE)	(HNO ₃ + HCl + HClO ₄ conc) (3:3:1)	0,125mm	Fizman, <i>et al.</i> , (1984)
Sedimento marinho (SE)	(HNO ₃ . HF) (1:1)	< 2mm	Rezende, <i>et al.</i> (2002)
Sedimento marinho (ES)	(HNO ₃ + HCl + HClO ₄ conc) (3;3;1),	<63µm	Carvalho, <i>et al.</i> , (1993b)
Sedimento marinho (NE)	(HNO ₃ , HF conc)	< 1mm	Lacerda, L.D & Marins, R. V. (2006)
Sedimento marinho (NE)	água régia 50% (4H ₂ O;3HCl;1HNO ₃)	0,60mm	Maia, (2004).
Sedimento marinho (SE)	(HNO ₃ + HF 1:1)	<63µm	Molisani, <i>et al.</i> (1999)
Sedimento Estuarino (NE e ES)	água régia (3HCl; 1HNO ₃)	<2µm	Muller, <i>et al.</i> , (1999)
Sedimento marinho (SE)	água régia (3HCl; 1HNO ₃)	<63µm	Silva Luiz, <i>et al.</i> , (2006)
Sedimento marinho (SE)	(3HCl; H ₂ O ₂ 1HNO ₃)	<63µm	Coutinho de Jesus, <i>et al.</i> , (2004)
Sedimento marinho (N)	(HNO ₃ + HF conc)	<63µm	Breckel, <i>et al.</i> (2005)
Sedimento marinho (SE)	HNO ₃ conc + (HNO ₃ + HF (1:1)	<63µm	Perin <i>et al.</i> (1997)

A busca, entretanto de misturas ácidas menos agressivas e eficientes para serem utilizadas em estudos de química analítica ambiental deve ser buscada, (Sastre *et al.*, 2002; Lenardão *et al.*, 2003).

Por outro lado, o uso do procedimento de digestão parcial que utiliza ácido nítrico, clorídrico (HCl;HNO₃ e HClO₄) em geral, vem como alternativa ao uso das misturas ácidas nítricas-fluorídricas e apresentam poder oxidante distintos.

Vários estudos vêm sendo reportados na literatura utilizando água régia como mistura extratora de metais, além dos trabalhos apresentados na (Tabela 1.1), outros estudos recomendam o uso dessa mistura ácida em trabalhos de química analítica ambiental. Por exemplo, Sastre *et al.*, (2002) obtiveram bons resultados em amostras de solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando comparados com os obtidos através de mistura nítrica-fluorídrica.

A análise estatística dos dados não apresentou diferenças significativas entre os dois procedimentos de digestão, indicando o uso de água régia na extração desses metais. Entretanto a utilização dessa mistura com o auxílio de bloco digestor apresentou baixa eficiência na solubilização de alguns metais. Hill *et al.*, (2002) analisando amostras de solo com o auxílio de microondas, observaram eficiência dessa mistura no processo de solubilização e quantificação dos teores de Cd, Cr, Mn, Ni e Pb.

Os procedimentos de digestão seletivas ou seqüenciais têm sido amplamente aplicados em estudos geoquímicos na solubilização de metais em amostras ambientais, são constituídas em geral por: H₂O₂ / HNO₃ diluído ; HCl: 0.5M ou 0,1M; NaOH, 0,1M e HClO₄ dentre outros. Essas misturas ácidas colocam em solução os metais que estão ligados aos sedimentos nas frações lábeis principalmente, (Sutherland *et al.*, 2000; Fiszman *et al.*,1984), demonstraram que a metodologia de digestão parcial, (HCl, 0,1M e 0,5M), mostrou-se eficiente na extração de metais em sedimentos nas frações facilmente disponíveis, equiparando-se à técnica de extração seqüencial. Sutherland, (2002) estudando acumulação de metais nas fases não residuais, considera o uso de (HCl, 0,5M), bastante eficaz na extração de metais nas frações lábeis. Esse autor ressalta ainda que dependendo da espécie química considerada, essa fase corresponde as mais disponíveis, bioacumulativas e conseqüentemente com maior grau de impacto em termos de toxicidade, devendo ser considerada em estudos ambientais.

Outras metodologias disponíveis para determinação de metais em sedimentos marinhos e costeiros utilizado procedimentos de digestão total e parcial, tem sido reportado na literatura por vários autores estrangeiros.

TABELA 2-2. Procedimentos de digestão de amostras de sedimentos para determinação de metais por autores estrangeiros.

Origem da amostra	Reagente utilizado na digestão	Granulometria	Referência
Sedimento marinho da costa da Africa	(HCl, 0,5N).+ HF conc + agua régia	<2mm	Nolting <i>et al.</i> , (1999)
Sedimento marinho mar do Bautico	H ₂ O ₂ + HNO ₃ conc. HCl, 1M + NaOH, 0,1M	<80µm	Szefer <i>et al.</i> (1995)
Sedimentos estuarinos do Reino Unido	HNO ₃ conc. e HCl. 25% + CH ₃ COOH.	<63µm	Tuner. A. (2000)
Sedimento marinhos e estuarinos; SE da California (EUA)	HCl; HNO ₃ . conc, 3:1	<63µm	Soto <i>et al.</i> , (2002)

Esses procedimentos analíticos podem ser realizados com o auxílio de diversos aparatos, desde simples chapas aquecedoras, bloco digestores, bombas de teflon em microondas. Chapas aquecedoras e bloco digestores são mais apropriados em sistemas abertos, onde se utilizam cadinhos erlenmeyers entre outros. Bombas de teflon em microondas são sistemas fechados. Os sistemas abertos favorecem a evaporação da mistura ácida. Por outro lado, apresentam certa limitação quando da quantificação de elementos voláteis como, Hg, Se e As, possibilitando dessa forma perdas consideráveis das concentrações originais desses metais, além de serem mais propício à contaminação contribuindo para ampliação dos erros analíticos (Hill *et al.*, 2002). Já os sistemas fechados são mais eficientes na solubilização dos analitos e redução do tempo de digestão além de minimizar os riscos de contaminação das amostras, tornando-se, portanto indispensáveis na quantificação dos elementos voláteis, (Sastre *et al.*, 2002). A descrição do sistema de digestão utilizado nesse estudo será apresentado em detalhe posteriormente.

Outro aspecto bastante relevante em estudos de geoquímica de metais é a fração granulométrica, em sedimentos marinhos, por exemplo, as concentrações

de metais aumentam com a redução do tamanho da partícula sedimentar, ou seja, as frações <63µm silte e argila são mais retentoras de substâncias inorgânicas dentre as quais os metais-traço (Loring & Rantala, 1992). Essa capacidade de adsorver tais substâncias está relacionada a dois fatores principais: primeiro as partículas sedimentares de diâmetro <63µm apresentam maior superfície de contato e segundo maior capacidade de trocas catiônicas favorecendo dessa forma a concentração de contaminantes ali presentes (Muller *et al.*, 1999; Fukue *et al.*, 2006) e, portanto facilitando a posterior detecção.

Estudos comparativos entre duas frações granulométricas <63µm e <125µm para determinação dos metais Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn, em amostras de sedimentos fluviais, apresentaram diferenças estatísticas significativas entre as duas frações com exceção do Mn. Entretanto a interpretação ambiental dos resultados obtidos mostrou-se equivalente (Sutherland, 2000).

2.2 Espectrometria de absorção atômica

Em 1955, Walsh estabeleceu os fundamentos da espectrometria de absorção atômica. No mesmo ano Alkemade e Milatz também publicaram um artigo sugerindo um procedimento semelhante. O trabalho de Walsh, contudo, foi muito mais detalhado, examinando as teorias do método, os princípios básicos envolvidos, as necessidades instrumentais e as vantagens em relação à emissão de chama.

Desde o trabalho de Walsh, o crescimento de espectrometria de absorção atômica (AA) tem sido contínuo. Cerca de 70 diferentes elementos têm sido determinados por métodos de AA, incluindo as terras raras mais comuns. A aplicação direta da técnica é limitada aos metais e semi-metais embora, por princípio, ela também possa ser aplicada a não metais, sendo este o caso do fósforo. Ao mesmo tempo, diversos não metais também têm sido determinados por métodos indiretos. Embora seja um método bem estabelecido, a absorção atômica vem sofrendo um desenvolvimento contínuo, com novas células de absorção, fontes de radiação, detectores e técnicas de introdução de amostras, assim melhores sistemas de leituras e softwares (Welz, 1999).

2.2.1 Processo de absorção atômica

A absorção de energia por átomos livres, gasosos, no estado fundamental, é a base da AA e a compreensão deste processo de absorção de energia tem a sua origem no estudo das linhas escuras de Fraunhofer, existentes no espectro de Sol. Quando uma radiação de um comprimento de onda apropriado passa através de um vapor contendo átomos no estado fundamental, parte da radiação pode ser absorvida de acordo com o processo $M + hv \rightarrow M^*$, onde M é o átomo no estado fundamental (não excitado) e M^* é o átomo excitado. O que vai definir a adequação da radiação para produzir este processo é a relação entre a sua frequência, ν , e a diferença de energia entre o estado excitado, E^* e a do estado fundamental, E. Se $E^* - E = h\nu$, onde h é uma constante (constante de Planck), o processo de absorção poderá ocorrer (Welz, 1999).

A probabilidade de ocorrer o processo de absorção (E_{ab}) é proporcional à densidade de átomos M no caminho ótico e à intensidade da radiação incidente sobre estes átomos, conforme expresso na equação $E_{ab} = BNS\nu h\nu$, onde B é uma constante (coeficiente de probabilidade de absorção de Einstein), N é o número de átomos no estado fundamental, e o produto $B.S\nu$ é uma expressão para a fração de todos os átomos presentes no estado fundamental, capaz de absorver um fóton de energia $h\nu$ por unidade de tempo.

Como cada espécie atômica só pode existir em alguns estados excitados específicos, as energias dos fótons que poderão ser absorvidos serão específicas de cada espécie atômica. Em outras palavras, cada espécie atômica absorverá radiações com frequências (ou comprimentos de onda, já que $\nu = hc/\lambda$) específicas: átomos de sódio podem absorver radiação com comprimento de onda de 589,0nm; já átomos de cobre não absorvem nesse comprimento de onda, mas podem absorver radiação com comprimento de onda de 285,2nm ou 324,8nm, entre outros. Ao conjunto de comprimentos de onda capazes de serem absorvidos por uma dada espécie dá-se o nome de espectro (Welz, 1999).

A grandeza do sinal de absorção está diretamente relacionada com o número de átomos no estado fundamental no caminho ótico da radiação proveniente da fonte primária. Átomos no estado fundamental são produzidos a partir da amostra, geralmente líquida, seguindo-se um processo de evaporação do solvente, vaporização das partículas sólidas resultante, seguindo-se a decomposição das

espécies moleculares formadas em átomos neutros. Normalmente, estas etapas são realizadas usando-se um nebulizador e uma chama (absorção atômica na chama). A (Figura 2.1) apresenta um esquema da instrumentação básica necessária para medidas de AAS.

Os componentes incluem uma fonte que, geralmente, é uma lâmpada de cátodo oco (LCO), célula de absorção, que geralmente é uma chama, mas pode ser forno de grafite, um monocromador, um fotodetector, um amplificador, que pode ser de corrente contínua ou alternada, e um sistema de leitura.

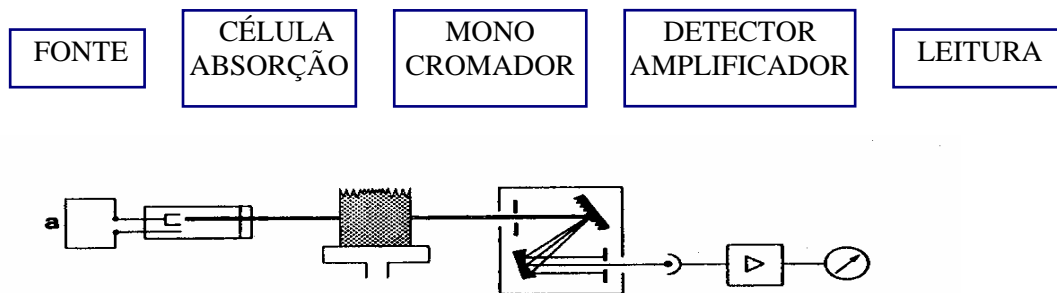


FIGURA 2-1: Esquema do processo de Espectrometria de Absorção Atômica, adaptado de (Welz, 1999).

2.2.2 Combustíveis e oxidantes

Um grande número de combinações de combustíveis e oxidantes pode ser usado para produzir a chama. As temperaturas da chama e as razões entre o combustível e o oxidante são os parâmetros mais importantes a serem controlados para cada mistura de gases. A Tabela- 2.1 lista as temperaturas máximas obtidas para várias combinações. As chamas mais comumente usadas são as de ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno (Welz, 1999).

Os primeiros trabalhos em absorção atômica só usavam chamas de baixa temperatura (ar-acetileno, por exemplo), o que restringia a aplicação do método aos elementos capazes de serem convertidos em átomos a essas temperaturas. As chamas de alta temperatura primeiramente usadas não resolveram de todo o problema, uma vez que, se ricas em oxigênio, como é o caso do acetileno-oxigênio, fazem com que uma parcela significativa de certos elementos seja convertida a óxidos. Se o óxido é muito estável, ele não se dissociará em átomos. É o caso dos óxidos de Mg, Ca, Al, Mo, entre outros. Para inibir a formação desses óxidos, pode-se usar uma chama rica em combustíveis, produzindo um ambiente redutor da

chama. Isso pode ser facilmente realizado na chama ar-acetileno, mas, em chamas como oxigênio-acetileno, aumenta o já presente risco de “flashback”, dada a alta velocidade de propagação desta chama (3110 cm/s).

TABELA. 2-3. Temperaturas máximas de várias combinações combustível-oxidante, adaptado de (Welz, 1999).

Combustível	Oxidante	Temp.Máxima °C
Propano	ar	1.725
Hidrogênio	ar	2.025
Acetileno	ar	2.300
Hidrogênio	oxigênio	2.650
Propano	oxigênio	2.900
Acetileno	oxigênio	3.050
Acetileno	óxido nitroso	2.950

Como alternativa, Amos e Willis (1965) *apud* Welz, (1999), sugeriram a combinação do acetileno com o óxido nitroso que, além de produzir uma chama de alta temperatura (2950°C), apresenta uma concentração de oxigênio livre relativamente baixa, a uma velocidade de propagação (180 cm/s) que permite uma operação segura, mesmo com queimadores de pré-mistura. O uso desta chama requer um cabeçote do queimador apropriado, específico, capaz de suportar as temperaturas produzidas. Utiliza-se, para tanto, um cabeçote de titânio, com uma ranhura de 5cm de comprimento e 0,05cm de largura. O menor comprimento da ranhura assegura uma maior velocidade de saída dos gases, para uma mesma pressão, diminuindo os riscos de flashback.

2.2.3 Interferências em absorção atômica

Quando a AA estava nos seus primeiros estágios de desenvolvimento, dizia-se que o método não sofria efeitos de interferências. Isto levou os usuários da

técnica a assumir a não existência de interferências. Na verdade, a Espectrometria por absorção atômica (AAS), tem tantos tipos de interferência como a emissão por chama, (EC) embora, em alguns casos, a grandeza da interferência seja menor. Qualquer fator que afete a população de átomos no estado fundamental ou influencie na capacidade do aparelho de AAS de ler este parâmetro pode ser classificado como interferência, já que, em AAS, a concentração do elemento analisado na amostra é considerada como sendo proporcional à população de átomos no estado fundamental. O controle apropriado destes efeitos são necessários para se obterem resultados corretos (Welz, 1999; Luna, 2003).

De um modo geral, as interferências podem ser classificadas em espectrais e não espectrais. As primeiras são relativas à absorção da radiação específica por espécies que não o analito, enquanto que as segundas são aqueles que fazem variar a população de átomos na célula de absorção.

2.2.3.1 Interferências espectrais

As interferências espectrais ocorrem quando a linha analítica emitida pela fonte de radiação é absorvida por alguma espécie que não o analito, ou quando uma radiação, que não a aquela emitida pela fonte primária alcança o monocromador, e não pode ser compensada. Elas ocorrem nos seguintes casos:

a) Sobreposição de linhas atômicas: ocorre se algum elemento que não o analito, presente na amostra, for também atomizado e absorver em um comprimento de onda muito próximo da linha do analito, havendo sobreposição de linhas. Esses casos são muito raros e estão listados na Tabela 2.2. A extensão desta interferência depende do grau de sobreposição das linhas, do coeficiente de absorção do interferente e de sua concentração na célula de atomização. Esta interferência pode ser evitada com a escolha de uma outra linha analítica. Caso isso não seja possível, deve-se fazer um branco exatamente igual a cada amostra, subtraindo sua leitura das amostras.

b) Emissão de radiação por parte da célula de absorção ou outra fonte: se qualquer outra radiação que não a linha analítica alcançar o detector, haverá interferência.

A chama, por exemplo, emite radiação em uma larga faixa de comprimentos de onda, que alcança o detector. Neste caso, o problema é resolvido pela modulação da lâmpada, que permite ao aparelho diferenciá-la da radiação

emitida pela chama, que é contínua no tempo e não modulada. Este risco aumenta quando a lâmpada é multielementar ou quando contém outros elementos no catodo que não o analito, mesmo que a níveis muito baixos.

TABELA. 2-4. Linhas de sobreposição que geram interferência entre determinadas espécies de elementos químicos, adaptado de (Welz, 1999).

Linha de emissão (nm)	Linha absorvente do elemento interferente (nm)
Al 308,215	V 308,211
Ca 422,673	Ge 422,657
Cd 228,802	As 228,812
Co 252,136	In 252,137
Cu 324,754	Eu 324,753
Fe 271,903	Pt 271,904
Ga 403,298	Mn 403,307
Hg 253,652	Co 253,649
Mn 403,307	Ga 403,298
Pr 492,495	Nd 429,453
Sb 217,023	Pb 216,999
Sb 231,147	Ni 231,097
Si 250,690	V 250,690

c) Espalhamento por partículas: partículas não vaporizadas poderão refletir parte da radiação da fonte primária, causando atenuação do sinal. O grau de interferência depende da concentração dessas partículas, de seu tamanho e do comprimento de onda utilizado, ocorrendo, por exemplo, em soluções muito salinas. Entretanto, com a utilização de queimadores de pré-mistura bem desenhados, praticamente nenhuma partícula alcança o eixo ótico do aparelho.

d) Absorção por espécies moleculares: espécies moleculares não dissociadas, presentes na célula de absorção, formadas a partir de algum elemento presente em quantidades razoáveis na amostra, podem apresentar uma banda de absorção que venha a sobrepor-se à linha analítica. Isto ocorre mais freqüentemente em células de absorção de menor temperatura e quando o concomitante forma uma molécula difícil de dissociar. Neste caso, no caso da absorção atômica na chama, pode-se lançar mão, para contornar esta interferência, de uma chama de mais alta temperatura, ou

reduzida. Porém, uma série de elementos apresenta uma grande redução de sensibilidade em chamas mais quentes.

2.2.3.2 Interferências não espectrais

Interferências de Transporte: referem-se, principalmente, à introdução da amostra líquida via nebulizador pneumático, e vão influenciar a taxa de transporte do analito até a chama. São causadas por variações na viscosidade, densidade, pressão de vapor e tensão superficial das amostras, que vão fazer variar a taxa de aspiração e a distribuição do tamanho das gotículas, após a nebulização Tabela 2.3. exemplifica este tipo de interferência.

TABELA. 2-5. Variação do sinal de uma mesma concentração de Cu com a composição do solvente.

Solvente	Sensibilidade Relativa
HCl 0,1 M	1,0
Metanol 40%	1,7
Etanol 40%	1,7
Acetona 40%	2,0
Acetona 80%	3,5
Etil-pentil-cetona	2,8

b) Interferências na volatilização do soluto: são causadas pela formação de compostos refratários com o analito, difíceis de serem volatilizados na chama. No processo de perda do solvente, o aerossol líquido irá transformar-se em aerossol sólido. A forma do analito neste sólido irá depender de dois fatores: quais os ânions presentes e se há possíveis ligantes. O analito irá combinar-se com o ânion que levar ao sal de menor produto de solubilidade. Se este for hidratado, poderá, no ambiente de alta temperatura da chama sofrer hidrólise, ou decompor-se termicamente formando novas fases de maior estabilidade térmica.

A investigação da variação do sinal com a altura de observação na chama, o que equivale dizer com a sua temperatura, pode esclarecer esses processos, como mostra a Figura 2.2 a e b. Os perfis obtidos para o MgCl_2 e o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ são semelhantes, já que ambos são sais hidratados e terminam por formar o óxido de magnésio

Já a mesma hidratação e, por conseguinte, hidrólise, não ocorre para o sulfato, que termina por apresentar um comportamento distinto. No caso do Ca (Figura-3.7b) os três diferentes ânions apresentam perfis característicos, relativos aos diferentes comportamentos térmicos dos diferentes sais formados.

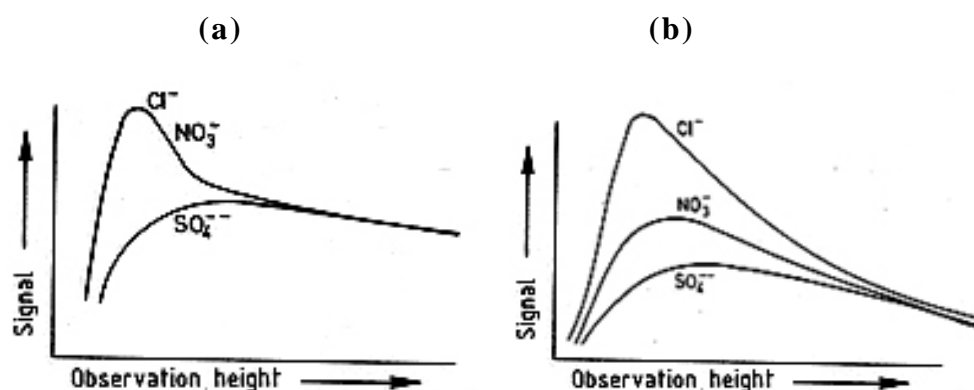
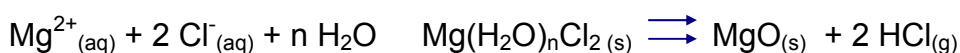


FIGURA. 2-2: Perfis de absorvância para vários sais de magnésio (a) e cálcio (b), em chama ar-acetileno, adaptado de (Welz, 1999).

Os óxidos dos elementos dos grupos III e IV são bastante refratários, dada sua estrutura polimérica. Óxidos do tipo $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ ou do tipo $\text{MO} \cdot \text{MO}_2$, podem ser formados no ambiente de alta temperatura da chama e não são volatilizáveis em chamas ar-acetileno. Este tipo de interferência pode ser eliminado pelo uso de uma chama mais quente, pelo uso de um complexante (EDTA, por exemplo), que impeça a precipitação do composto refratário, ou pelo uso de um outro elemento, em excesso, que venha a formar com o interferente um composto mais estável que aquele entre o interferente e o analito. O analito, então, estará livre para formar um composto menos refratário. O elemento mais utilizado para isso é o La, freqüentemente adicionado para eliminar interferências causadas pelo alumínio, fosfato.

A estequiometria da chama pode também ser usada para controlar esta interferência. Se o metal tem um ponto de ebulição menor do que o seu óxido (é o caso do Mg, Ca, Sr, Ba, Cr ou Mn), um ambiente redutor poderá aumentar a sensibilidade. Se o inverso for verdadeiro (caso do B, Si, Ti, V, Mo, Fe, Co ou Ni), um ambiente oxidante facilita a volatilização (Welz, 1999; Luna, 2003).

Interferências na fase vapor: são aquelas que atuam sobre o equilíbrio entre átomos livres, seus compostos ou íons, na fase vapor. Esses equilíbrios e a conversão incompleta do analito em uma forma espectroscopicamente ativa não podem ser considerados como uma interferência, mas sim a ação de um concomitante que altere o equilíbrio, mudando as frações de elemento dissociado, ionizado ou excitado. Isto pressupõe que o analito e o interferente estejam na fase vapor.

Em geral, se um elemento tende a formar na chama uma molécula gasosa estável, esta é um óxido ou hidróxido. Como a pressão parcial de oxigênio livre (pO) e de hidroxila livre (pOH) na chama é muito maior do que a do analito, já que são componentes da chama, a introdução do analito na chama não mudará sua composição, e o grau de dissociação alcançado e assim a sensibilidade analítica, dependerá da constante de equilíbrio de dissociação, ou seja, da temperatura da chama. É o caso em que haverá pouca interferência na fase vapor. É interessante observar, pois, que elementos que formam óxidos com grande energia de ligação, apresentam baixa sensibilidade em absorção atômica, pois o equilíbrio $X_g + O_g \leftrightarrow XO_g$ está deslocado na direção da formação do óxido e, havendo poucos átomos livres, a sensibilidade é baixa, é o caso do B, Ce, Ta, Th e U.

Outra importante interferência na fase vapor é a de ionização. Dado o equilíbrio $M^+ + e^-$, se M tem baixo potencial de ionização, uma fração significativa do elemento poderá estar ionizado. Este é o caso dos metais alcalinos em chamas de temperaturas altas. A Figura 2.3 ilustra esse tipo de interferência na determinação do bário por absorção atômica de chama.

A adição de um outro elemento, N, mais facilmente ionizável que M, deslocará o equilíbrio de ionização deste último no sentido oposto à formação de M^+ , pois haverá excesso de elétrons na chama, com a conseqüente regeneração do sinal de absorção. Vale lembrar que o íon M^+ não absorverá a linha analítica, e que a ionização determina uma queda no sinal. Ao elemento N dá-se o nome de supressor de ionização.

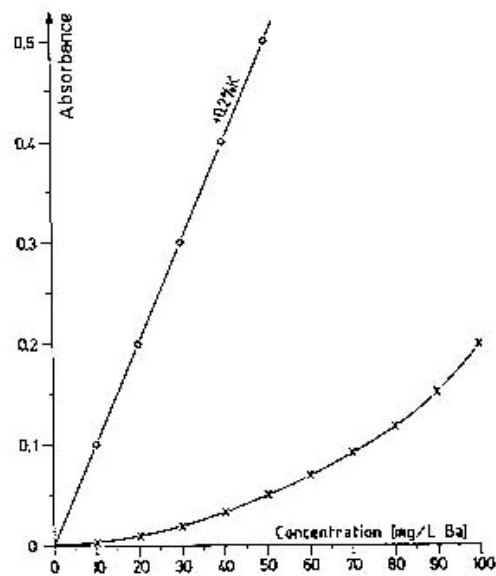


FIGURA. 2-3: Curvas analíticas para o bário na ausência (x) e na presença (o) de supressor de ionização, CsCl, adaptado de (Welz, 1999).

2.3 Análise quantitativa de metais-traços por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

Como em todo método analítico, as determinações por absorção atômica também necessitam de padrões. A quantificação é feita por interpolação da absorvância da amostra em uma curva analítica, como a mostrada na Figura - 2.4. A relação entre a concentração dos padrões e a absorvância segue a lei de Beer, uma função linear, do tipo $Y = ax$. Porém, tal só acontece parcialmente, até certos valores de absorvância. A curva analítica como um todo tende a apresentar a forma côncava como mostra na figura abaixo (Welz, 1999).

A utilização de valores de absorvância dentro, somente, do intervalo linear, permite a utilização de métodos de regressão linear para achar experimentalmente os parâmetros da reta calibração.

Em geral, utiliza-se o método dos mínimos quadrados (embora não seja o mais adequado), supondo-se uma função do tipo $y = ax + b$. Se se está seguro de trabalhar na parte linear da curva analítica, deve-se assumir a função $y = ax$, com $b = 0$. O fato de a regressão linear levar a um valor de $b \neq 0$ pode ocorrer apenas em decorrência de flutuações estatísticas dos pontos experimentais, tomados para o levantamento da curva analítica. É possível testar se b não é estatisticamente diferente de zero. Se isso for verdadeiro, confirma-se a hipótese $y = ax$. É possível

também trabalhar na parte não linear da curva, levantando-se graficamente, ou pelo uso de funções polinomiais mais complexas, de 2º. ou 3º. grau. Os aparelhos mais modernos procedem este tipo de calibração automaticamente (Welz, 1999).

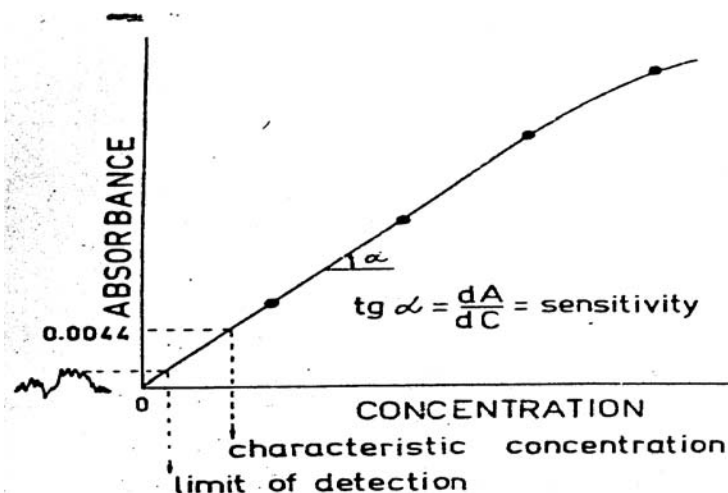


FIGURA. 2-4. Curva analítica com algumas características a ela associada, adaptado de (Welz, 1999).

As condições de operação do instrumento podem ser testadas comparando-se a massa característica obtida com aquela fornecida pelo manual ou pela literatura. A massa característica (ou concentração característica) é a massa (ou concentração) do elemento que produz 1% de absorção, ou seja uma absorvância igual a 0,0044. Ela é determinada pela razão entre 0,0044 e a inclinação da curva analítica (chamada de sensibilidade).

A precisão reflete a reprodutividade das medidas de uma mesma amostra. Pode ser determinada pelo produto do fator 2,83 pelo desvio-padrão estimado para 30 ou mais medidas ou pelo produto do fator t da distribuição de Student pelo desvio-padrão estimado, se o número de medidas for menor do que 30. Na prática, é usual se usar o produto do desvio-padrão por 1, 2 ou 3. De qualquer maneira o fator utilizado deve ser especificado.

A exatidão se refere à concordância da média dos valores encontrados com o valor real para um elemento em uma dada amostra. A exatidão é dada pela diferença entre o valor real e o valor obtido. Para o estabelecimento da exatidão, usam-se amostras analisadas por outros métodos ou materiais de referências que podem ser adquiridos em diferentes instituições: U.S. National Bureau of Standards, U.S. Geological Survey, Community Bureau of Reference, Bundesanstalt fuer Materialpruefung, Agência Internacional Atômica, dentre outros.

O limite de detecção (LD), que é a menor massa (ou concentração) que pode ser determinada com um grau de certeza estatística (Welz, 1999). A Tabela 2.4 apresenta os valores do limite de detecção para alguns metais obtidos por espectrometria de absorção atômica. O limite de detecção é determinado pela razão entre o desvio-padrão, multiplicado por um fator e a inclinação da curva analítica. O desvio-padrão é o obtido através de uma série de leituras de uma solução próxima do nível do branco. O fator de multiplicação do desvio-padrão em geral é dois, mas deve ser especificado. O fator três tem sido recomendado recentemente e tem sido usado no grupo de Biogeoquímica costeira desde o início de seus trabalhos.

TABELA. 2-6. Limite de detecção (ng/ml) para alguns metais obtidos por espectrometria atômica, adaptado de (Luna, 2003).

Metal	Absorção por chama	Emissão por chama	Emissão por plasma (ICP)
Al	30	5	2
Ca	1	0,1	0,02
Cd	1	800	2
Cr	3	4	0,3
Cu	2	10	0,1
Fe	5	30	0,3
Mn	2	5	0,06
Ni	5	20	0,4
Pb	10	100	2
Zn	2	0,0005	2

Além desses aspectos, as operações químicas prévias induzem problemas, tais como:

Contaminação pelos recipientes: muitas vezes a solução-amostra pode entrar em contato com um recipiente cujo material contém altas concentrações do elemento a determinar. Ao mesmo tempo, um mesmo material, proveniente de diferentes fontes, pode ter na sua composição, concentrações desses elementos extremamente diferentes. Amostras de tubos de quartzo, de cinco fontes diferentes, variaram entre 0 e 1940 ppb em Sb. Teflon, não contém grandes quantidades de elementos-traço, mas, durante a sua usinagem para confecção de aparelhagem,

pode haver incrustação, na sua superfície, de material proveniente das ferramentas metálicas, que poderão agir como fonte de contaminação, durante muito tempo.

Contaminação dos reagentes: Reagentes podem estar contaminados tanto com metais como com ametais. A água do mar natural, por exemplo, contém muitos menos metais pesados do que a água do mar sintética, preparada com os melhores reagentes. Como exemplo, ácidos nítrico e sulfúrico, específicos para a determinação do mercúrio, são encontrados com até 5×10^{-7} % do metal. Se 20 ml de mistura sulfonítica são necessários para abertura de cerca de 0,5 g de amostra biológica, diluídos a um volume final de 10 ml, aquele valor responde por um sinal de absorção equivalente a 2 ppb. O limite de detecção instrumental do procedimento, no caso, é de 0,4 ppb. Ou seja, na prática, o branco é que estará controlando o limite de detecção.

A qualidade da água: a água utilizada no laboratório apresenta um dilema, troca iônica retira íons metálicos, mas introduz matéria orgânica. Na determinação de NH_3 , por exemplo, é extremamente difícil trabalhar-se com uma água pura o suficiente em relação a essa substância. Com a destilação ocorre o contrário. O ar do ambiente pode ser uma importante fonte de contaminação. Um exemplo marcante deste fato ocorre na determinação de alumínio, pela presença deste metal em quantidades significativas na atmosfera, por sua presença ubíqua na crosta terrestre e, daí, em material particulado atmosférico.

A perda durante a estocagem: A adsorção, precipitação, troca-iônica, volatilização, seqüestro por ação química ou biológica, são alguns dos processos responsáveis por essas perdas principalmente em solução. A adsorção pode se dar nas paredes do recipiente ou em pequenas partículas de material suspenso, como sedimentos. O vidro, assim como plásticos, são trocadores iônicos, que adquiriram grupos funcionais iônicos pelo tratamento com ácido nítrico ou sulfúrico. É surpreendente também, o número de elementos metálicos que formam compostos voláteis. Fatores que favorecem a formação haletos covalentes, tais como a presença de íons haletos, permitem a destilação quantitativa de Cr, As, Sb, Se, Re, Ru e Os, e a vaporização de quantidades substanciais de Ge, Mb e Hg (Welz, 1999).

Efeitos de matriz: O efeito de matriz esta associado a grande quantidade de fenômenos, alguns conhecidos, outros não, associado com a presença de outros componentes, que não o analito, na amostra. Um exemplo típico é a possibilidade de agentes quelantes ou complexantes fortes de inibirem as reações características de

íons metálicos, tais como, a formação do composto a ser lido absorciometricamente, ou a redução de um íon num eletrodo. Geralmente, interferências, quando insuspeitadas, aparecem como efeito de matriz.

Os efeitos de matriz, quando multiplicativos, podem ser geralmente, contornados pela utilização da calibração pela adição de analito, que consiste em adicionar quantidades conhecidas do analito a volumes determinados de amostra, de modo que o analito adicionado esteja no mesmo ambiente químico que o analito na amostra. Deve-se apontar, porém, que nem todos os efeitos de matriz são contornáveis ou reconhecíveis pela adição-padrão (é o caso das interferências espectrais, em absorção atômica) e que a sua utilização torna as determinações mais trabalhosas, onerando-as em termos de tempo e aumentando as chances de erros.

O problema do branco: Usualmente, dadas às baixas concentrações com que se lida nas determinações de traços, uma parte significativa do analito presente na solução de leitura não tem origem na amostra, mas é introduzido pelos reagentes utilizados na preparação de amostra ou durante sua manipulação. A tendência geral é correr “um branco” por todo o procedimento analítico, e subtrair o seu sinal de leitura do sinal da amostra. Alguns sequer correm o branco, satisfazendo-se tão somente em misturar as quantidades de reagentes utilizadas na preparação de amostra, levadas ao mesmo volume final e diminuir a leitura da solução assim preparada daquela amostra. O tratamento correto da questão do branco não é tão simples assim, e é o que passaremos a discutir.

Quando o branco advém, principalmente, dos reagentes, seu controle é mais fácil, dada a possibilidade de reproduzir os volumes ou massas de reagentes adicionados, ao longo da análise, o que, no caso, deve definir um branco reprodutivo. Correndo-se, ao longo da análise, vários brancos, checa-se a repetibilidade e, se ela for aceitável, toma-se os valores médios, que será diminuído do sinal bruto da amostra. Daqui fica claro que uma análise não deve ser feita com apenas um branco até porque um erro no branco vai afetar todos os resultados, já que seu sinal entra nos cálculos de concentração de todas as amostras. Um outro aspecto, mais complexo, é que quanto maior o branco, mais ele influi, negativamente, no limite de detecção do procedimento analítico total (Welz, 1999).

2.4 Aplicabilidade

Inúmeras pesquisas envolvem a determinação de elementos traços. Entre as mais importantes atualmente estão às relacionadas aos estudos ambientais. A persistência, toxidez e o modo de ação dos metais devido ao lançamento de resíduos industriais em bacias de drenagem e corpos hídricos, descargas de efluentes domésticos e a lixiviação dos grandes centros urbanos para as regiões costeiras entre outros, são exemplos destes estudos.

A qualidade ambiental desses ambientes em termos de contaminação por metais, pode ser avaliada pelo uso da espectrometria de absorção atômica de chama. A técnica de absorção atômica de chama encontra sua principal aplicação na determinação de metais-traços, em matriz simples e complexa, na faixa de ppm principalmente. Possui elevada seletividade, rapidez na determinação, preço de compra e manutenção dos equipamentos necessários relativamente menores, em relação a outros instrumentos analíticos, por exemplo, ICP-MS ou ICP-OES e por último, facilidade operacional dos instrumentos (Luna, 2003).

3 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo comparar as metodologias de digestão total e parcial utilizadas em amostras de sedimentos marinhos e verificar se esses diferentes procedimentos analíticos alteram a interpretação geoquímica de metais em sedimentos de duas diferentes regiões da plataforma continental do Ceará, costa oeste e costa metropolitana.

Comparar a distribuição e associações dos metais com os traçadores geoquímicos Al, Ti, CaCO₃ e MO, nos dois setores da plataforma continental do Ceará.

4 AREA DE ESTUDO

4.1 A plataforma nordeste oriental brasileira

A plataforma Nordeste corresponde ao trecho compreendido entre o Delta do Rio Parnaíba (PI) e Salvador (BA), conforme definido pelo Projeto REVIZEE e do REMPLAC. A plataforma nesta região caracteriza-se pela reduzida largura, pouca profundidade e formas de relevo de dominante influência tectônica e vulcânica, refletindo as condições climáticas e geológicas da área emersa adjacente (Vital *et al.*, 2005).

4.1.1 Fisiografia

A plataforma continental apresenta uma largura média de 40 a 50 Km, variando de 8 Km, ao largo de Salvador, até 75-80 Km, próximo a Fortaleza. As profundidades são, geralmente, inferiores a 40 m, exceto a noroeste de Natal, onde dominam profundidades menores que 20 m, enquanto que a borda da plataforma alcança 70 m. A declividade média da plataforma se fixa em 1: 600 (2 m/Km), alcançando o valor máximo de 1: 100 (10 m/Km) ao largo de Aracaju.(REVIZEE, 1995)

Entre o Delta do Parnaíba (PI) e o Cabo Calcanhar (RN) que corresponde a costa Semi-Árida, o relevo da plataforma é constituído de superfícies relativamente planas, alternadas com fundos ondulados, campos de *sandwaves* e feições irregulares de recifes de algas. Devido à fraca contribuição terrígena e ao clima tropical, uma importante sedimentação de carbonatos biogênicos domina boa parte da plataforma média e toda a plataforma externa, principalmente entre Macau e Maceió.

Entre Macau e Natal, em profundidades inferiores a 20 m, existem numerosos recifes isolados, aparentemente coralinos, e beach rocks, que se estendem até a desembocadura do Rio São Francisco O terraço do Ceará desenvolve-se desde o talude, próximo de 20 N, 390 W, como uma feição do tipo platô, localizada a profundidades que variam de 2.000 a 2.500 m (Mabesoone & Coutinho, 1970).

4.1.2 Cobertura sedimentar

A sedimentação existente na plataforma rasa e estreita do Nordeste reflete a geologia da parte emersa adjacente, clima, drenagem e arcabouço estrutural. Devido ao clima tropical e incipiente sedimentação terrígena, carbonatos biogênicos dominam a maior parte da plataforma média, entre Macau e Maceió, e toda a plataforma externa. Em contraste com outras plataformas tropicais, corais são virtualmente ausentes dos sedimentos, bem como oólitos e outras formas de precipitados químicos carbonáticos (Vital *et al.*, 2005).

Os sedimentos terrígenos são, predominantemente, relíquias, exceto ao longo dos Rios São Francisco e Jaguaribe, entre outros, onde ocorre sedimentação moderna até 10 Km da costa (Freire, 1985; Rocha & Martins, 1998).

A plataforma continental do nordeste mostra uma *plataforma interna* limitada pela isóbata de 20m, com um relevo suave mostrando algumas irregularidades devida à presença de recifes, canais e ondulações. É coberta, principalmente, por areia terrígena, e algum cascalho, ambos praticamente sem fração argila.

Plataforma média vai de 20 a 40m de profundidade e exibe um relevo bem mais irregular, sendo coberta por sedimentos grosso de origem biogênica, sendo mais comum o *maerl*, sedimento formado principalmente por talos livres ou ramificados de algas coralíneas, com teor de carbonato de cálcio superior a 95%. Esses sedimentos não mostram sinal de retrabalhamento (Freire *et al.*, 2002).

Plataforma externa inicia-se a partir de 40m de profundidade, coberta por areias biodetríticas, cascalho de algas e lamas cinza-azuladas. As algas calcárias *Halimeda* tendem a ser mais abundante e o teor de carbonato de cálcio é superior a 75%. Os sedimentos carbonáticos são muito retrabalhados, particularmente nas areias de algas recifais.

Freire *et al.*, (2002) propõe uma nomenclatura para os sedimentos da plataforma continental nordeste brasileira, em duas províncias sedimentares, carbonáticas e siliciclástica, se o teor de CaCO_3 for maior ou menor que 50% respectivamente.

4.2 Características gerais da área de estudo

A área de estudo esta situada na costa nordeste semi-árida brasileira ao longo da plataforma continental setentrional do Ceará, entre as latitudes 2°50'0" S e 4°50'0" S e longitudes 37°50'0" W e 40°00'0" W em duas áreas: na Costa Oeste e Costa Metropolitana, segundo (PNMA & GERCO, 1995), Figura 4.1.

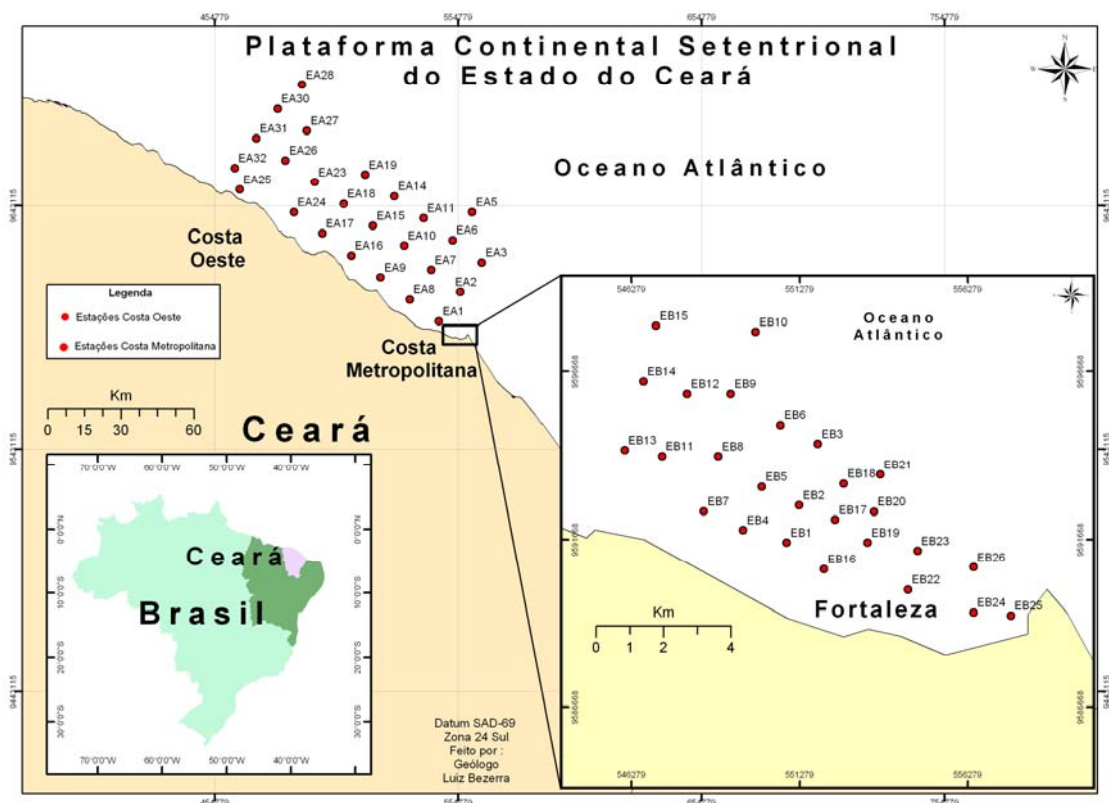


FIGURA. 4-1. Plataforma continental Oeste e Metropolitana do Ceará. Os números representam as estações de amostragem.

A costa cearense se estende por cerca de 600 km entre as latitudes 3° S e 4°50' S e longitudes 42° W e 40° W. O relevo da região litorânea compreende uma faixa de 50 a 100 km de sedimentos grosseiros siliclásticos terciários (Formação Barreiras), limitada por maciços graníticos-gnaissicos pré-cambrianos (Mabesaone *et al.* 1972, (Willcock *et al.*, 2005). A área total da bacia de drenagem costeira é de cerca de 200.000 km² com uma descarga fluvial anual média da ordem de 200 m³.s⁻¹ (ANEEL 2000). Os rios são fortemente influenciados pela sazonalidade climática da região, são em geral rios de pequeno porte e intermitentes, com exceção dos Rios Parnaíba, no oeste e Jaguaribe no extremo leste.

O clima é equatorial semi-árido, com altas taxas de insolação, temperatura média anual de 26,9 °C com variações inferiores a 5 °C e umidade relativa do ar variando de 83,9% em março a 74% em setembro. Entretanto ao longo das encostas montanhosas e litoral a precipitação varia entre 1000 a 1200 mm.ano⁻¹, e nos vales e no interior semi-árido varia de 500 a 700 mm.ano⁻¹. A pluviosidade é caracterizada por um curto período chuvoso entre fevereiro e maio e um longo período seco entre junho e janeiro (Lima *et al.*, 2000).

Os solos litorâneos são principalmente podsols eutróficos vermelho-amarelo, sob clima úmido, e solonetz sob condições áridas (Pereira *et al.* 1991). Extensos campos de dunas, lagos costeiros e manguezais caracterizam a linha de costa.

A plataforma continental cearense possui uma largura média de 63 km, apresentando largura máxima de 101 km na altura de Camocim, a oeste de Fortaleza, e mínima de 41km em Tremembé, município de Icapuí, à leste de Fortaleza. A plataforma é cortada por paleo-canais parcialmente preenchidos formados por rios durante períodos de nível baixo do mar (Martins & Coutinho, 1981; Arz *et al.*, 1999).

Cavalcanti & Freire, (1998), classificaram a plataforma em plataforma interna, com profundidade variando de 0 a 20 metros e com uma largura de até 8 km (onde predomina a fácies de areias quartzosas) e plataforma externa, com profundidades de 20 metros até a quebra da plataforma (onde predomina a fácies organógenas), sendo marcada por ruptura múltipla em degraus na forma de vários patamares.

Na plataforma continental setentrional do Ceará que corresponde ao domínio Ceará central, no continente, ocorreu um aumento na largura da faixa siliciclástica da plataforma interna adentrando na plataforma externa. Esse alargamento é balizado lateralmente e de maneira aproximada pela projeção costa afora dos lineamentos delimitantes do referido domínio continental: Sobral-Pedro II (oeste) e Senador Pompeu (leste) (Silva Filho, 2004).

Por sua vez, as redes de entalhes na plataforma continental assumem uma tendência centrípeta defronte ao bloco e convergem para um ponto da quebra da plataforma. Esse ponto, durante a regressão correspondente ao último máximo glacial, deve ter sido um sítio de passagem de grandes volumes de sedimentos para

o talude, inclusive através do paleovale do rio Curú. A extensão do setor central deve ter sido palco de uma grande mobilização de sedimentos siliciclásticos oriundos do bloco soerguido do Ceará Central, explicando a maior largura da faixa siliciclástica no setor plataformal correspondente.

4.2.1 Cobertura sedimentar

Dois setores podem facilmente ser reconhecidos por marcadores sedimentares. Até a isóbata de 20 m. areias quartzosas e sedimentos clásticos são dominantes. Esta faixa é seguida por uma mais larga até cerca de 70 m de profundidade na plataforma externa, dominada por algas calcáreas (Summerhayes *et al.*, 1975; Freire, 1985). Os dois setores podem ser caracterizados por diferentes fácies sedimentares (Terrígena e Organogênia) sugeridas por diferentes autores (Mabesoone *et al.*, 1972; Milliman & Summerhayes, 1975 e Tintelnot, 1996).

A fácies terrígena é caracterizada por sedimentos siliciclásticos. A maior parte da sedimentação terrígena é atribuída a processos ocorridos durante períodos de mudanças do nível médio do mar, caracterizadas pela presença de sedimentos-reliquia em diversos pontos da plataforma (Arz *et al.*, 1999; Freire & Cavalcante, 1998). A contribuição terrestre moderna é mais bem observada na plataforma interna próximo aos principais estuários. Por exemplo, na área de influência da foz do Rio Jaguaribe, a sedimentação terrestre recente se estende a até 10 km da costa (Morais *et al.*, 1999; Lima *et al.*, 2000). O teor de matéria orgânica destes sedimentos atinge em média 8%, enquanto que o teor de carbonatos atinge em média 18% (Freire & Cavalcante, 1998; Freire *et al.*, 2004).

A fácies organogênica é caracterizada por areias e cascalho constituído por biodetríticos de algas calcárias. Algas calcáreas vivas dominadas pelos gêneros *Lithothamnium* spp. (Rodophyta) e *Halimeda* spp. (Clorophyta) dominam esta fácies, que se estende de 20 m até a borda da plataforma externa a 70 m de profundidade. Alguns autores sub-dividem esta fácies de acordo com as espécies dominantes (Morais *et al.*, 1999). Do ponto de vista geoquímico, entretanto, estas sub-fácies são similares (Coutinho & Morais, 1970), com elevado teor de matéria orgânica (média de 44%) e carbonatos (média de 86%) e baixo conteúdo de material clástico (Freire *et al.*, 2004).

4.2.2 Minerais pesados

Os sedimentos arenosos da plataforma contêm, geralmente, menos que 2 % de minerais pesados, principalmente ilmenita, rutilo, zircão e monazita. Em algumas áreas, a concentração atinge valores superiores a 4 % da fração areia, como, por exemplo, nos sedimentos relíquias dos canais ao longo do Rio Amazonas, bem como nas plataformas externas do Espírito Santo e Rio Grande do Sul. Provavelmente, as praias do Nordeste, Sudeste e Sul do Brasil oferecem as melhores condições para a acumulação de importantes depósitos de placeres.

Estudos realizados por Cavalcante *et al.*, (1993), na plataforma continental leste do Ceará obtiveram importantes concentrações de minerais pesados como depósitos de "placeres". As concentrações de minerais pesados nessa região são constituídas principalmente de turmalina, ilmenita, zircão, epidoto, estauroлита, rutilo, monazita, granada e topázio. As maiores concentrações desses minerais na plataforma interna do Ceará foram distribuída da seguinte forma:

- ilmenita nas regiões de: Aracati, 6.6%; Beberibe, 3,4 %; Fortaleza 1,5% e Icapuí, 1%.
- zircão apresenta as maiores concentrações nas regiões de: Parajurú, 0,75%; Fortaleza, 0,70%; e Icapuí, 0,5%.
- rutilo as maiores concentrações foram nas regiões de: Parajurú, 0,11%; Caponga, 0,75% Fortaleza, 0,06%; Aracati e Beberibe com 0,04%.
- concentrações significativas de monazita foram obtidas nas regiões de: Fortaleza, 0,05%; Aracati, 0,03% e Beberibe com 0,11%.

Essa mineralogia reflete as características cristalinas (ígneas gnáissica) que predominam no contexto geológico continental dessa região.

4.3 Atividades existentes

As principais atividades existentes na região onde foi realizado esse estudo de modo geral são a urbanização e industrialização, atividades portuárias, exploração de petróleo e o turismo. O processo de urbanização e industrialização do litoral cearense é relativamente recente quando comparado às outras regiões litorâneas do país.

4.3.1 Costa oeste do Ceará

Na costa oeste do Ceará as principais cidades em termos populacionais são: Caucaia, São Gonçalo do Amarante e Parcurú. A população estimada para essa região é de 400.000 habitantes IBGE, (2007). O processo de industrialização dessa região é bastante incipiente, com destaque para o município de São Gonçalo do Amarante onde foi implantado o complexo industrial do Pecém no final da década de 90 (Ceara Portos, 2007).

A atividade portuária esta em pleno funcionamento nessa região onde foi instalado o terminal portuário do Pecém. As atividades operacionais desse terminal portuário tiveram inicio em março de 2002. Os principais produtos previstos para serem movimentados nas instalações do terminal portuário são: matérias primas siderúrgicas, tais como o minério de ferro. Produtos siderúrgicos acabados, chapas planas e bobinas. Fertilizantes e cereais em granel, transporte de containeres e graneis líquidos e gasosos Ceara Portos, (2007). A exploração de óleo e gás *offshore* é uma atividade bastante relevante nessa região e atualmente esta em plena execução.

4.3.2 Costa metropolitana cearense

Na costa metropolitana cearense a cidade Fortaleza é a principal metrópole e capital do Ceará, iniciando seu desenvolvimento urbano e intenso crescimento populacional na década de 70, a partir da construção do Porto do Mucuripe, chegando a 2007 com população estimada da ordem de 2.400.000 habitantes IBGE, (2007). Nas ultimas década diversas mudanças na orla marítima como a construção de indústrias hotéis, pousadas, restaurantes e loteamentos (Vasconcelos & Albuquerque, 2003).

A área oceânica central da costa metropolitana é receptora dos despejos de efluente doméstico de grande parte da cidade de Fortaleza, através do emissário submarinho (ES). O ES é constituído por, aproximadamente, 99% de esgoto doméstico com vazão máxima de $4,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e média de $1,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, possui uma estação de tratamento primário que não remove substâncias tóxicas tais como os

metais pesados (Consórcio Concremat, 1993). O sistema de tratamento primário comumente é constituído de um subconjunto de unidades destinadas à promoção da separação dos sólidos em suspensão mais facilmente sedimentáveis e flutuáveis

O processo de industrialização nessa área, teve início a partir da década de 80, concentrando-se na região metropolitana de Fortaleza, mais precisamente no distrito industrial de Maracanaú, chegando à década de 90, com elevado processo industrial (Silva, 1992), e após o ano 2000 Fortaleza totalizara cerca de 2.228 indústrias (FIEC, 2004).

A atividade portuária dessa região é representada pelo Porto do Mucuripe. Esse terminal portuário está localizado na orla marítima central da cidade de Fortaleza e em 2004 movimentou cerca de 960.000 ton de carga (CDC, 2004b).

O turismo se expandiu na faixa litorânea a partir da região metropolitana de Fortaleza (RMF) tendo na capital um ponto de recepção e de distribuição dos fluxos turísticos. Políticas públicas, a partir dos anos 80, passaram a desenvolver um planejamento do território que estreitou ainda mais a relação entre Fortaleza e outros municípios litorâneos (Maia, 2004).

4.4 As contribuições das bacias hidrográficas para zona costeira

As principais bacias hidrográficas existentes na área de estudo são: as bacias dos Rios Acaraú, Aracatiaçu, Aracatimirim, Mundaú e Curú, na costa oeste. As bacias inferiores desses rios ocupam uma área cerca de 8057 km² e na costa metropolitana, os Rios Ceará, Cocó e Pacoti com uma área de aproximadamente 2758 km² (UFC, 2005).

Estimativas de emissão dos metais Cu, Zn, Pb e Cd nas bacias inferiores dos rios localizados nas duas áreas, costa oeste e metropolitana, são apresentados na Tabela - 4.1. Para os metais analisados, as contribuições relativas das fontes naturais e antrópicas foram bem mais variáveis tanto entre bacias quanto entre os diferentes metais analisados.

As fontes naturais dominaram as emissões de Cd para as bacias dos Rios Acaraú (65%), Aracatiaçu (85%), Curú (73%). Somente nas bacias dos rios Cocó (97%), Ceará (55%) e Pacoti (57%), as cargas antrópicas de Cd foram maiores que as de origem natural. As emissões dos metais Pb, Cu, Zn a partir de fontes antrópicas são maiores que as naturais apenas nas bacias, metropolitanas. Por

outro lado as emissões de fontes naturais desses metais são preponderantes para as bacias inferiores dos Rios Mundaú, Aracatiaçú, Aracatimirim e Acaraú, apenas na bacia inferior do Rio Curú as emissões de fontes antrópicas foram preponderantes para os metais cobre e zinco (UFC, 2005).

TABELA. 4-1. Estimativas das emissões dos metais Cu, Zn, Pb e Cd nas bacias inferiores dos Rios Acaraú, Aracatiaçú, Aracatimirim, Mundaú, Ceará, Cocó e Pacoti, adaptado de (UFC, 2005).

Rio Acaraú				
Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	7,08	12,87	9,18	0,82
Antrópica	29,5	12,9	1,92	0,45
Total	36,58	27,77	11,1	1,27

Rio Aracatiaçú				
Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	3,94	6,29	4,55	0,39
Antrópica	4,12	2,89	0,59	0,07
Total	8,06	9,18	5,14	0,46

Rio Aracatimirim				
Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	1,74	2,95	2,01	0,31
Antrópica	6,76	2,37	0,72	0,06
Total	8,50	5,32	2,73	0,37

Rio Mundaú				
Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	5,05	10,66	7,13	0,77
Antrópica	25,5	6,47	2,54	0,29
Total	30,55	17,13	9,67	1,06

Rio Curú

Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	1,26	2,88	1,63	0,20
Antrópica	4,03	4,92	0,97	0,11
Total	5,29	7,80	2,60	0,31

Rio Ceará

Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	4,4	7,1	5,3	0,62
Antrópica	7,09	31,2	7,37	0,77
Total	11,49	38,3	12,67	1,39

Rio Cocó

Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	1,30	1,80	1,40	0,16
Antrópica	35,1	102	103	4,80
Total	36,31	103,8	104,4	4,96

Rio Pacoti

Fonte	Cu	Zn	Pb	Cd
Natural	1,40	2,60	1,50	0,23
Antrópica	4,04	19,4	2,91	0,31
Total	5,44	22,00	4,41	0,54

5 METODOLOGIAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

5.1 Amostragem

As estações de amostragem foram distribuídas ao longo da plataforma continental do Ceará incluindo as duas áreas: costa Oeste e costa Metropolitana conforme a classificação estabelecida na seção 04 (área de estudo).

Os sedimentos foram coletados com amostrador Van Veen a bordo dos barcos de pesquisa, Astro Garoupa e Martins Filho, totalizando (74) sub-amostras de sedimentos na primeira área e (26) sub-amostras na segunda. Em seguida colocados em sacos plásticos e mantidos refrigerados a 4 °C.

5.2 Metodologia analítica

As amostras de sedimentos foram levadas ao laboratório e secas à 60 °C e em seguida peneiradas em peneira de nylon em malha <1 mm e <0,60mm para as amostras da costa oeste e metropolitana respectivamente. Após o peneiramento as amostras foram preservadas em frascos hermeticamente fechados em ambiente seco, climatizado a 20°C até serem analisadas. A determinação dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn foi realizada após a digestão das amostras em triplicata através dos procedimentos de Digestão Total e Digestão Parcial, a detecção final por espectrometria de absorção atômica de chama (EAAC).

5.2.1 Procedimento de Digestão Parcial para determinação das concentrações dos metais

As concentrações parciais dos metais (Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) foram obtidas a partir da digestão de 4g de amostra de sedimento, digeridas em erlenmeyers de 125mL, fechados para evitar a contaminação das amostras e perdas de elementos voláteis com dedo frio, contendo 20 mL de aqua régia (50%) (4 H₂O: 3 HCl: 1 HNO₃), em banho-maria na temperatura de 70 – 80 °C por 2 horas Figura 5.1. Esse procedimento de abertura foi adaptado de Gonçalves, (1993), cuja aplicação inicial foi para determinação de mercúrio em amostras de sedimentos. Comparando-se aos resultados encontrados por (Fizman *et al.*, 1984) e as frações geoquímicas determinadas por diferentes formas de extração seletiva

(Tessier *et al.*, 1979), estima-se que a digestão água regia 50% deve retirar todo o metal que esteja na fração trocável, ligados à matéria orgânica, mais aquela ligadas a óxido de ferro, manganês e carbonática e finalmente os metais associados ao alumínio, ferro e manganês amorfos, considerada a força do reagente usado, excetuando-se somente a fração detrítica (metal associado à estrutura mineralógica de silicatos de origem litogênica, que não caracteriza contaminação antrópicas) (Marins, 1998).

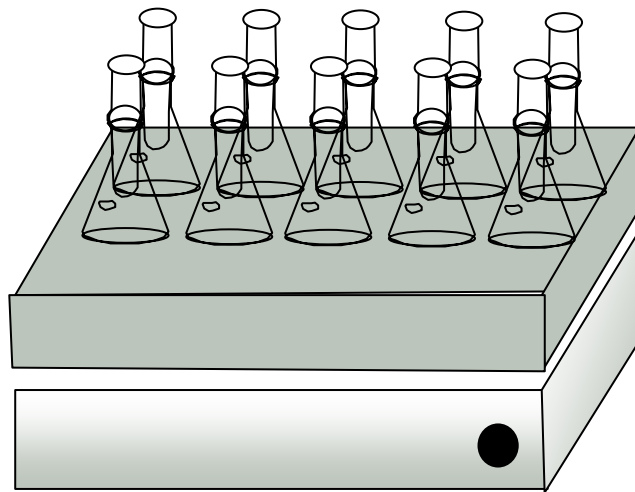


FIGURA. 5-1. Sistema fechado utilizado no procedimento de digestão de amostras de sedimentos

5.2.2 Procedimento de Digestão Total para determinação das concentrações dos metais

As concentrações dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn no procedimento de digestão total foram obtidas, após abertura das amostras de sedimentos com mistura nítrico-fluorídrica (HNO_3 / HF). Essa digestão permite que sejam solubilizados também os metais associados à matriz mineralógica. Alíquota de cada amostra, cerca de 2g de sedimentos, foi utilizada na determinação dos metais por esta metodologia. Os resultados obtidos a partir desse procedimento de digestão foram obtidos preteritamente ao presente trabalho (Marins *et al.*, 2005 a e b).

Foram testadas digestões em frascos de teflon fechados e em cadinhos de teflon abertos Figura 5.2. Embora maiores cuidados com o ambiente analítico tenham que ser tomados com o uso de cadinhos abertos, observou-se através de testes preliminares que a evaporação da solução fluorídrica, facilitava o manuseio das amostras bem como gerava brancos de análise otimizados, uma vez que a

fração fluorídrico-nítrica era levada à secura até que todo o sedimento fosse digerido e posteriormente feito à retomada da solução com pequeno volume de ácido nítrico. Desta forma, o meio das amostras era basicamente nítrico e, as curvas-padrão podiam ser feitas neste mesmo meio otimizando também o limite de detecção dos diferentes metais.

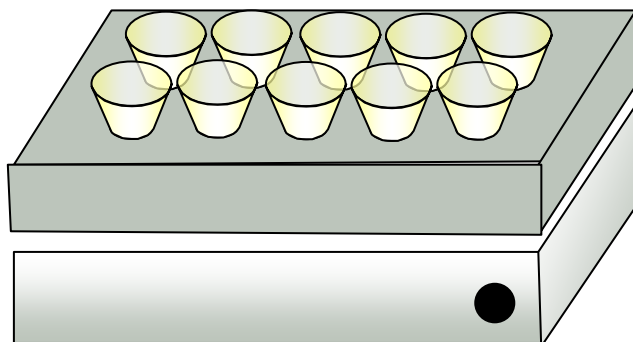


FIGURA. 5-2. Sistema aberto utilizado no procedimento de digestão de amostras de sedimentos

As diferentes bateladas de digestão das amostras foram acompanhadas de duplicatas de digestão de padrão *NIST 2702* (Inorganics in Marine Sediments) e de duplicatas de brancos de análise para verificar a exatidão da metodologia empregada e a isenção de contaminações aleatórias durante o procedimento analítico.

Todos os metais nos dois métodos de digestão foram determinados a partir das leituras de triplicata dos extratos obtidos, por espectrofotometria de absorção atômica de chama modelo AA-6200 da Shimadzu conforme demonstrado na Figura 5.3. A chama para a maioria dos metais exceto; Al, Ba, V e Ti foi obtida através da mistura de gás acetileno (combustível) e ar (oxidante), com temperatura máxima de 2300 °C. Os metais Al, Ba, V e Ti, por serem capazes de formar óxidos bastante estáveis, dificultando a dissociação em átomos, foi necessário uma chama que produza um ambiente redutor para inibir a formação destes óxidos, dessa forma foi utilizada a chama com o gás acetileno (combustível) e óxido nitroso (oxidante), que além de produzir uma chama de alta temperatura (2950 °C), apresenta uma baixa concentração de oxigênio livre.

A calibração do equipamento de absorção atômica foi realizada através das curvas de calibração dos diferentes metais analisados, mantendo-se a similaridade da matriz das amostras, ou seja,



FIGURA. 5-3. Espectrometria de absorção atômica de chama modelo AA-6200 da Shimadzu.

meio nítrico contendo os analitos nas faixas de concentração estabelecidas na Tabela. 5.1. As faixas de concentração utilizadas estão dentro das faixas ótimas de utilização dos equipamentos de espectrometria de absorção atômica utilizados (Shimadzu, 1997).

TABELA. 5-1. Faixa de concentração das diferentes curvas de calibração do equipamento de FAAS para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins *et al.*, 2005)

Metal analisado	Faixa de concentração utilizada
Ti	5,0 – 50,0 mg.L ⁻¹
V	1,0 – 4,0 mg.L ⁻¹
Fe	1,0 – 7,5 mg.L ⁻¹
Al	5,0 – 20,0 mg.L ⁻¹
Ni	0,1 – 2,0 mg.L ⁻¹
Pb	0,5 – 3,0 mg.L ⁻¹
Zn	0,1 – 1,0 mg.L ⁻¹
Cu	0,1 – 1,5 mg.L ⁻¹
Mn	0,5 – 10,0 mg.L ⁻¹
Cr	0,5 – 2,0 mg.L ⁻¹
Ba	1,0 – 10,0 mg.L ⁻¹

5.3 O limite de detecção do equipamento e do método

O limite de detecção do equipamento (em concentração) para cada um dos metais determinados foi considerado igual a três vezes o desvio estimado por Sy/x dividido pela sensibilidade da reta, a partir da reta de regressão obtida da curva de calibração, assumindo-se que no método dos mínimos quadrados não ponderados, cada ponto do gráfico (incluído o ponto representativo do branco) tem uma variação normalmente distribuída (somente na direção de y) (Miller & Miller, 1994; Marins *et al.*, 2002).

O limite de detecção do método, em concentração, para os metais analisados foi determinado a partir de sete determinações dos respectivos brancos de análise, através da equação $LD = 3,14*s$, onde 3,14 corresponde ao valor de t de uma tabela de distribuição STUDENT, para grau de liberdade 6 e nível de confiança de 99% (APHA, 1995). Este limite é muitas vezes superior ao limite de detecção do equipamento para os diferentes metais analisados porque engloba a variabilidade de todos os passos do procedimento analítico.

5.4 Determinação do teor de matéria orgânica (MO)

Em laboratório, o teor de matéria orgânica total foi obtido através do método gravimétrico, a partir da combustão de 2g do sedimento previamente seco em forno mufla (em duplicata) à 450°C por 24 horas (Loring & Rantala, 1992). O teor de matéria orgânica [MO] analisada foi obtido pela seguinte expressão:

$$[\text{MO}] = (m_c \times 100) / m_s$$

m_c = massa perdida após a calcinação

m_s = massa total de sedimento

5.5 Determinação do teor de carbonatos (CaCO_3)

Os teores de carbonatos foram obtidos a partir da metodologia gravimétrica de Loring & Rantala (1992), onde foram utilizados 2g do sedimento previamente seco que foram introduzidas em um sistema composto por um

erlenmeyer contendo em seu interior um tubo de vidro com 5mL de HCl 4 N. O erlenmeyer foi tampado com uma rolha que contém um orifício central onde é colocado um tubo de vidro com cloreto de cálcio e lã de vidro em suas extremidades. Este tubo dessecante de cloreto de cálcio impedem a entrada de vapor d'água no sistema ao mesmo que permitem a eliminação dos gases CO₂ gerados durante a digestão dos carbonatos.

Para avaliar a exatidão da metodologia empregada para determinação dos teores de carbonato foi utilizado como padrão de referência um sal P.A. de CaCO₃ com grau de pureza de 99,9%, onde para cada 0,1000g do sal uma massa de 0,0440g é constituída de CO₂ gerados durante a digestão.

O sistema foi pesado antes e logo após a digestão dos carbonatos. A diferença entre as pesagens determinaram a perda de carbonato e conseqüentemente o teor original de carbonatos na amostra foi obtido pela seguinte expressão:

$$\text{CaCO}_3 (\%) = (((P_a - P_b / Q) \times 0,1) / m) \times 100$$

P_a = Perda de massa da amostra

P_b = Perda de massa do branco

Q = Perda de massa do padrão

m = massa da amostra

5.6 Análise estatística

As análises estatísticas aplicadas ao conjunto de dados obtidos nesse trabalho foram: o teste de outliers, comparação entre as medias, (teste T pareado), (Miller & Miller, 1993) e análise de agrupamento, (*cluster analysis*), (Landim, 2000).

5.6.1 Teste de outliers.

O procedimento analítico em geral desde o início até o final do processo envolve várias etapas que conseqüentemente irão influenciar no resultado final. Dessa forma são bastante comuns situações em que resultados obtidos a partir de diversos equipamentos analíticos sejam diferentes entre si. Tais medidas são

chamadas de *Outliers* e em muitos casos são atribuídos a erros humanos. Entretanto onde ocorrem tais valores errôneos em procedimentos experimentais, a tendência geral é corrigir ou retirar os valores diferentes do volume total de dados. Duas alternativas podem ser seguidas para se obter à correção adequada: uma é aceitar os valores como diferente dos demais, outra é aplicar testes estatísticos de modo que esses valores sejam rejeitados ou não. É obvio que os resultados finais de um procedimento experimental dentre eles, médias, desvio padrão além da discussão de precisão e exatidão de um determinado método analítico depende desses valores finais.

Dentre os vários critérios que podem ser usados para avaliar a existência ou não dos *outliers*, um deles é obtido pelo cálculo da variável Q (Miller. & Miller. 1993). O valor de Q é obtido pela razão entre as diferenças, do valor diferente pelo o valor mais próximo dele e o maior valor pelo menor valor, medidos em um mesmo local amostrado, conforme a expressão abaixo:

$$Q = \frac{|V_{\text{diferente}} - V_{\text{+ próximo}}|}{|M_{\text{a. valor}} - M_{\text{e. valor}}|}$$

O valor limite de (Q), para determinado intervalo de confiança é apresentado na (Tabela - 5.2).

TABELA. 5-2: Valores limites de Q ($p = 0,05$). Teste aplicado acima de duas replicatas.

Número de repetições amostral	Valores limites
4	0,831
5	0,717
6	0,621
7	0,570
8	0,524
9	0,492
10	0,464

5.6.2 Comparação entre duas médias (teste T- pareado)

O teste T-pareado é freqüentemente utilizado para comparar dois métodos analíticos. É um teste aplicado em amostras que apresentam diferenças substanciais entre certa quantia de analitos preservando as diferenças entre os pares de resultados determinados pelos dois métodos. Diferentemente do teste de comparação entre médias normalmente usado para avaliar as hipóteses de igualdades ou diferenças (H_0 , H_1) que utiliza médias e desvio padrão respectivamente, no teste T-pareado usa-se a média e desvio padrão das diferenças entre os métodos analíticos em questão (Miller & Miller, 1993). O valor do T calculado é obtido pela seguinte expressão:

$$|t| = \frac{xd}{\sqrt{n/sd}}$$

xd = media das diferenças

n = tamanho da amostra

Sd = desvio padrão das diferenças

|t| tem (n-1) graus de liberdade, um valor limite para determinado intervalo de confiança ($p = 0,05$). A alternativa indicada para programas de computadores para certo valor limite de ($|t| \geq 0,70$) = 0,53; $p = 0,05$; indica que não existem diferenças estatísticas significativa entre os métodos avaliados a partir desse teste.

5.6.3 Análise de agrupamento (*Cluster Analysis*).

Análise de agrupamentos (cluster analysis) é um termo usado para descrever diversas técnicas numéricas cujo propósito fundamental é classificar os valores de uma matriz de dados sob estudos em grupos discretos. A técnica classificatória multivariada da análise de agrupamentos pode ser usadas quando se deseja explorar as similaridades entre indivíduos (modo Q) ou entre variáveis (modo R) definindo-os em grupos, considerando simultaneamente, no primeiro caso, todas as variáveis medidas em cada indivíduo e, no segundo, todos os indivíduos nos quais foram feitas as mesmas mensurações. Segundo esse método, desenvolvido inicialmente em zoologia por taxonomistas numéricos, procura-se por agrupamentos

homogêneos de itens representado por pontos num espaço n-dimensional em número conveniente de grupos relacionando-os através de coeficientes de similaridades ou de correspondência.

5.6.3.1 Métodos de classificação

Segundo Davis, 1986 *apud* Landim, (2000) os diversos métodos para análise de agrupamento podem ser enquadrados em quatro tipos gerais. No entanto, nesse estudo será detalhado apenas o método por agrupamentos hierárquicos

- a) Métodos de partição
- b) Métodos com origem arbitrária
- c) Métodos por similaridade mútua
- d) Métodos por agrupamento hierárquicos

O Método por agrupamentos hierárquicos, são técnicas mais comumente usadas em estudos de geologia, em que, a partir da matriz inicial de dados obtém-se uma matriz simétrica de similaridades e inicia-se a detecção de pares de casos com a mais alta similaridade, ou a mais baixa distancia; para essa combinação, segundo níveis hierárquico de similaridades, escolhe-se entre os diversos procedimentos aglomerativo de tal modo que cada ciclo de agrupamento obedeça a uma ordem sucessiva no sentido do decréscimo de similaridade.

5.6.3.2 Metodologia para agrupamento hierárquico

Partindo de uma matriz inicial de dados $[n \times p]$ onde “n” linhas representam casos, espécies ou amostras, no sentido geológico ou geoquímico, e as “p” colunas as variáveis, feitas as comparações, usando um coeficiente de similaridade qualquer entre linhas, obtém-se uma matriz inicial de coeficientes de similaridade de tamanho $[n \times n]$, que será utilizada no modo Q. Se a comparação for entre colunas, obtém-se uma matriz inicial de coeficientes de similaridade de tamanho $[p \times p]$ que será utilizada no modo R. Embora diversas medidas de similaridades tenham sido propostas, somente duas são geralmente usadas: o coeficiente de correlação de pearson e a medida de distancia euclideana. Se as variáveis forem padronizadas a partir da

matriz inicial de dados, dando o mesmo peso a cada uma delas, qualquer um desses coeficientes poderá ser diretamente transformado no outro.

Varias técnicas de agrupamentos tem sido proposta, e os métodos mais usados são: *ligação simples* (single linkage method ou nearest neighbor); *ligação completa* (complet linkage method); *agrupamento pareado proporcionalmente ponderado* (weighted pair-group method, WPGM); *agrupamento pareado igualmente ponderado* (unweighted pair-group method, UPGM); *variança mínima* (minimum variance clustering ou ward ´s method of sum-of-squares method).

Os métodos de ligação simples e ligação completa serão suprimidos nesse trabalho e discutiremos em seguida os métodos de agrupamento pareado proporcionalmente ponderado, agrupamento pareado igualmente ponderado e o método de agrupamento pela variança mínima (Landim, 2000).

5.6.3.3 Métodos de agrupamento pareado

No método de agrupamento pareado procura-se inicialmente pelos altos índices de associação mútua. Em seguida esses pares de casos fornecerão valores médios originando um novo valor singular. No método de *agrupamento pareado igualmente ponderado* para o calculo dos valores médios atribui-se sempre o mesmo peso aos dois elementos que estão sendo integrados. No método de *agrupamento pareado proporcionalmente ponderado* para cada agrupamento é dado um peso proporcional ao número de objeto que o constitui, de tal modo que a incorporação de novo elemento baseia-se no nível médio de similaridade desse elemento com todos que fazem parte do grupo. A partir desses dois métodos, em vez de obter valores médios entre os casos podem ser utilizados centróides e verificado a distancia entre os mesmos.

No método de *agrupamento pela variança mínima* o enfoque é sobre a variabilidade que existe dentro de cada caso e os agrupamentos são efetuados ao se determinar que pares de casos, quando tomados em conjunto, apresentam o menor acréscimo de variabilidade.

A aplicação desta metodologia tem mostrado que os métodos pareados igualmente ponderados são superiores aos demais e que o coeficiente distancia usualmente agrupa melhor espécimes ou amostras no sentido geológico-

geoquímico, enquanto o coeficiente de correlação é recomendado para o agrupamento entre variáveis. Essas afirmações são baseadas na correlação cofonética que ao apresentar valores abaixo de 0,8 indicam distorções significativas no dendrograma obtido.

O método hierárquico tem sido preferido em relação aos que utilizam centróides. Estes porem mostram-se, em termos computacionais, mais úteis quando se tem que manipular grandes matrizes de dados, por exemplo, com mais de 1000 casos (Landim, 2000).

5.6.3.4 Dendrograma

A forma gráfica mais usada para representar o resultado final dos diversos agrupamentos é o dendrograma Figura 5.3. Nele estão dispostos linhas ligadas segundo os níveis de similaridade que agrupam pares de espécimes ou de variáveis. Como este gráfico é uma simplificação em duas dimensões de uma relação n-dimensional é inevitável que algumas distorções quanto à similaridade apareçam. A medida de distorção pode ser obtida por um coeficiente de correlação, dito cofonético, entre os valores da matriz inicial de similaridade e aqueles derivados do dendrograma.

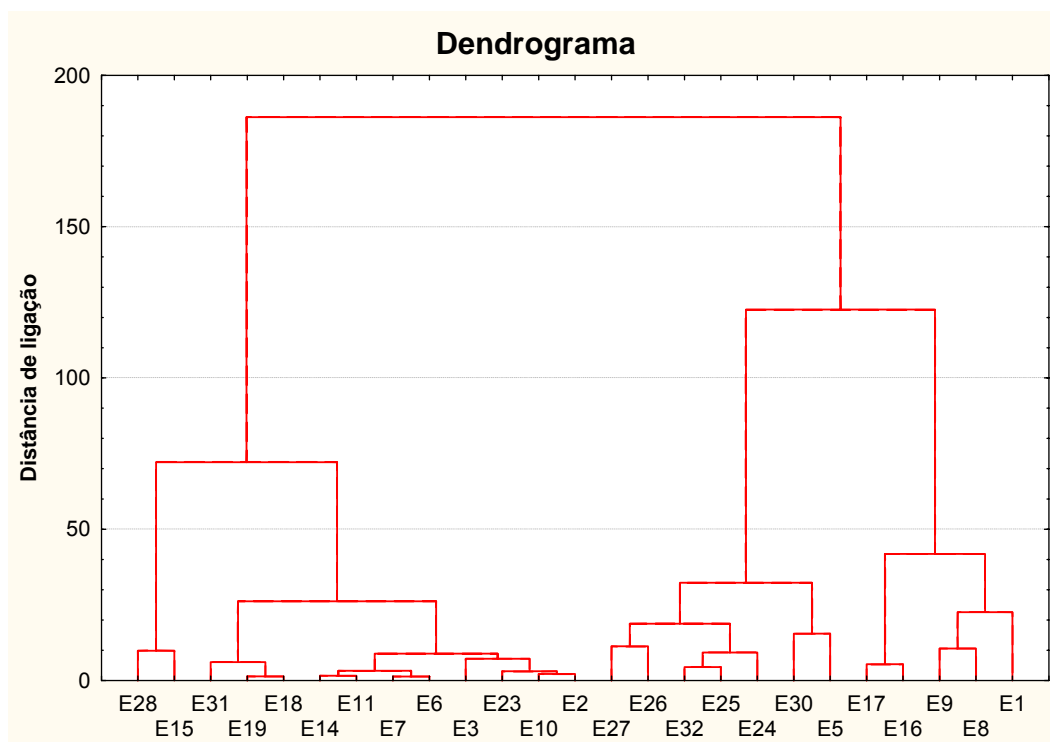


FIGURA. 5-4: Representação gráfica da análise multivariada de agrupamento (dendrograma).

Visualmente isso pode ser também verificado por meio da construção de sistema de eixos ortogonais. Nele os valores dos coeficientes de similaridade originais estarão na abscissa e os coeficientes de similaridades a partir do denograma em ordenada. Se ambas as matrizes forem idênticas os pontos cairão sobre uma linha reta que passará pela origem do sistema. Desvio dos pontos em relação a essa reta indicará as distorções (Landim, 2000).

5.6.3.5 Coeficientes de similaridade

Os coeficientes de similaridade mais usuais, obtidos num espaço multidimensional, podem ser subdivididos em três categorias:

- a) os que medem a distância , ou separação angular, entre os pares de pontos;
- b) os que medem a correlação entre pares de valores;
- c) os que medem associação entre pares de caracteres qualitativos. Nesse estudo discutiremos a seguir os itens (a e b).

5.6.3.6 Medidas de distancias

São medidas que expressam o grau de similaridade como distancia em espaço multidimensional. Quanto menor a distância maior, maior o grau de similaridade e vice-versa. A distância (D) entre dois pontos cuja localização é especificada num sistema de coordenadas cartesianas é fornecida segundo o teorema de Pitágoras:

$$D_{1.2} = \sqrt{(X_1 - X_2)^2 + (Y_1 - Y_2)^2}$$

Onde; $X_1 - X_2$ e $Y_1 - Y_2$, são os valores das coordenadas dos dois pontos.

Tendo todas as variáveis o mesmo peso, conseqüentemente a função distancia será limitada a valores entre 0 (maior similaridade) e 1 (menor similaridade). Pode também ser usado o coeficiente cosseno-teta que é uma medida de proporcionalidade expressando o grau de similaridade em termos de separação angular segundo a expressão abaixo, (Landim, 2000).

$$\text{Cos } \theta_{pq} = \frac{\sum x_{ip} x_{iq}}{\left(\sum x_{ip}^2 \sum x_{iq}^2 \right)^{1/2}},$$

Onde P e Q = Valores comparados

5.6.3.7 Coeficientes de correlação

Mede o grau de associação entre valores pela representação de pontos num sistema de coordenadas e suas respectivas posições em relação uma linha reta. Podem ser considerado, o coeficiente de correlação paramétrico (*pearson*), como o não paramétrico (*spearman*). Será apresentado a seguir o coeficiente de correlação paramétrico (*pearson*).

O coeficiente de correlação paramétrico (*pearson*) é o coeficiente de correlação da amostra r (ou ρ^*) o qual é uma estimativa do coeficiente de correlação populacional ρ^* , é obtido pela seguinte expressão:

$$r = \frac{\text{cov}(x,y)}{[\text{var}(x) \text{ var}(y)]^{1/2}} = \frac{\frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1}}{\left[\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \cdot \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1} \right]^{1/2}}$$

Onde n é número de pares de valores para (x_j, y_j) , variáveis com distribuição normal e (\bar{x}, \bar{y}) são os valores médios para (x_j, y_j) . Os valores de r são medidas adimensionais, podem variar entre -1 e + 1, expressando desde comportamento totalmente inverso até comportamento totalmente direto entre duas variáveis. Quando $r = 0$ significa que não há relação linear entre (X e Y).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Desempenho do equipamento (*performance*)

As condições operacionais do equipamento utilizado nas análises podem ser testadas comparando-se a massa característica (concentração característica) obtida com aquela indicada pelo manual do instrumento ou fornecida pela literatura. Essa concentração característica corresponde à razão entre 1% de absorvância de um determinado analito e a inclinação da curva analítica Tabela 6.1. Os valores utilizados para obtenção do desempenho do equipamento foram indicados pela (Shimadzu Corporation, 1997).

TABELA. 6-1: Performance do equipamento no procedimento analítico nesse estudo.

Analito	Concentração indicada (1% de absorvância)	Concentração obtida
Ti	3,0	2,10
Ni	0,08	0,09
Fe	0,08	0,06
Al	1,0	0,79
V	1,5	0,45
Pb	0,28	0,25
Cu	0,04	0,03
Zn	0,011	0,009
Mn	0,028	0,026
Cr	0,12	0,14
Ba	1,3	1,16

Os valores indicados tanto pela literatura quanto pelos manuais dos equipamentos de concentração característica para avaliação do desempenho dos instrumentos analíticos são bem estabelecidos. Vale ressaltar que a otimização desses resultados sofre grande influencia da matriz amostral analisada. Por tanto a partir dos valores obtidos pode-se afirmar que o equipamento utilizado nesse estudo teve uma ótima performance no procedimento analítico, exceto para vanádio.

6.2 Exatidão das metodologias analíticas utilizadas neste trabalho

A exatidão é concordância das médias dos valores encontrados com o valor real para um elemento em uma determinada amostra. Para estabelecer a exatidão de um método, usam-se amostras analisadas por diferentes métodos e laboratórios ou materiais de referencia que podem ser adquiridos em varia instituições, por exemplo, NIST (National Institute of Standards & Technology), U.S (National Bureal of Standards) e U.S, (Geological Survey). Para avaliar a exatidão das metodologias, digestão Total e Parcial aplicadas nesse estudo foi utilizado o padrão de referencia de sedimentos marinhos (NIST 2702), (Tabelas 6.2 e 6.3).

TABELA. 6-2: Recuperação dos teores de metais no material certificado (NIST 2702) pelo método de digestão Total. (Todos os resultados são em mg.kg⁻¹ exceto Al e Fe %), adaptado de (Marins *et al.*, 2005).

Metal analisado	Concentração certificada	Concentração Medida	N
Ni	75,4 ± 1,5	88,9 ± 7,2	6
Fe	7,91 ± 0,24	7,85 ± 0,79	6
Al	8,41 ± 0,22	8,14 ± 0,27	6
V	357,6 ± 9,2	482,65 ± 76,57	6
Pb	132,8 ± 1,1	126,4 ± 32,1	6
Cu	177,7 ± 5,6	122,6 ± 5,3	6
Zn	485,3 ± 4,2	430,3 ± 20,2	6
Mn	1757 ± 58	1773 ± 312	6
Cr	352 ± 22	227,4 ± 34,6	6
Ba	397,4 ± 3,2	270,4 ± 45,7	6

Os resultados do padrão de referência de sedimentos marinhos (NIST 2702), obtidos a partir do procedimento de digestão total, foi considerado satisfatório para todos os metais analisados, uma exceção para V, Ni Ba e Cr.

É provável ao longo do procedimento analítico tenha ocorrido algum erro aleatório, inclusive contaminação indesejadas de modo a acrescentar os valores medidos para vanádio e níquel, e decréscimo dos valores de cromo e bário. Entretanto, a variabilidade nos valores de referencia desses metais não foi

considerada eliminatória da utilização da metodologia aplicada, embora melhores performance analíticas estejam sendo buscadas.

As determinações dos valores de referencia no padrão (NIST 2702) para os metais analisados pelo procedimento de digestão parcial considerando que a metodologia foi eficiente para todos os metais avaliados nesse estudo, com exceção para Al, Cr. O alumínio apresentou o menor rendimento entre os demais metais analisados.

TABELA. 6-3: Recuperação dos teores de metais no material certificado (NIST 2702) pelo método de digestão parcial. (Todos os resultados são em mg.kg⁻¹ exceto Al, Fe e Ti %).

Metal analisado	Concentração certificada	Concentração Medida	N
Ti	0,884 ± 0,082	0,735 ± 0,09	6
Ni	75,4 ± 1,5	71,4 ± 3,05	6
Fe	7,91 ± 0,24	7,61 ± 0,28	6
Al	8,41 ± 0,22	4,12 ± 0,30	6
V	357,6 ± 9,2	353,5 ± 4,22	6
Pb	132,8 ± 1,1	121,0 ± 1,94	6
Cu	177,7 ± 5,6	122,8 ± 4,8	6
Zn	485,3 ± 4,2	452,0 ± 7,3	6
Mn	1757 ± 58	1648 ± 55,4	6
Cr	352 ± 22	217,5 ± 2,47	6
Ba	397,4 ± 3,2	346,3 ± 30	6

Este resultado era esperado tendo em vista que o Al geralmente está associado à matriz mineralógica o que dificulta a sua disponibilização em digestões parciais como a metodologia utilizada neste trabalho. Assim, foi considerado satisfatório este percentual de recuperação do Al.

No caso do Cr é possível que esta também seja a razão para as perdas do percentual de recuperação, entretanto, como isto também acontece com a digestão total do padrão certificado NIST, é provável que as condições analíticas para as medidas de cromo necessitem de maiores cuidados.

6.3 Limites de detecção (LDs) do equipamento e do método pelas metodologias de digestão Total e Parcial.

O limite de detecção é a menor concentração de um determinado analito que pode ser obtida com certeza estatística, através do equipamento utilizado e da metodologia empregada. Os valores do limite de detecção do equipamento estão apresentados na Tabela 6.4. Tendo em vista os teores mínimos medidos na plataforma brasileira, estes limites são considerados satisfatórios. Os resultados demonstram pequena diferença entre os dois procedimentos utilizados, somente o alumínio apresenta maior diferença em relação às duas metodologias usadas nesse estudo e em geral, pela avaliação dos limites, observa-se que a digestão parcial tende a melhorar a sensibilidade analítica.

TABELA. 6-4: Limite de detecção do equipamento para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins *et al* 2005).

Metal analisado	LD. Dig. Total	LD. Dig. Parcial
Ni	0,12 mg.L ⁻¹	0,09 mg.L ⁻¹
Fe	0,08 mg.L ⁻¹	0,13 mg.L ⁻¹
V	0,48 mg.L ⁻¹	0,31 mg.L ⁻¹
Al	0,22 mg.L ⁻¹	1,47 mg.L ⁻¹
Pb	0,39 mg.L ⁻¹	0,10 mg.L ⁻¹
Zn	0,33 mg.L ⁻¹	0,10 mg.L ⁻¹
Cu	0,17 mg.L ⁻¹	0,07 mg.L ⁻¹
Mn	0,12 mg.L ⁻¹	0,02 mg.L ⁻¹
Cr	0,003 mg.L ⁻¹	0,11 mg.L ⁻¹
Ba	0,38 mg.L ⁻¹	0,19 mg.L ⁻¹

O limite de detecção do método é de modo geral superior aos limites de detecção do equipamento para os diferentes metais analisados porque engloba a variabilidade de todos os passos do procedimento analítico. Entretanto, os resultados dos LDs pelos procedimentos de digestão total Tabela 6.5 e digestão parcial Tabela 6.6 quando comparados permaneceram demonstrando menores LDs no procedimento de digestão parcial para maioria dos metais analisados nesse

estudo. A partir desses resultados pode-se então afirmar de maneira prática, que, o procedimento de digestão parcial possui melhor sensibilidade analítica para detecção de metais em sedimentos da plataforma.

TABELA. 6-5: Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão total para os diferentes metais analisados, adaptado de (Marins *et al* 2005).

Metal analisado	Limite de detecção
Ni	2,97 mg.kg ⁻¹
Pb	15,06 mg.kg ⁻¹
Zn	1,20 mg.kg ⁻¹
Cu	1,26 mg.kg ⁻¹
Mn	0,37 mg.kg ⁻¹
Cr	4,51 mg.kg ⁻¹
Al	0,06 %
Fe	0,002 %
V	12,56 mg.kg ⁻¹
Ba	0,25 mg.kg ⁻¹

TABELA. 6-6: Limite de detecção do método pelo procedimento de digestão parcial para os diferentes metais analisados, esse estudo.

Metal analisado	Limite de detecção
Ni	0,47 mg.kg ⁻¹
Pb	0,53 mg.kg ⁻¹
Zn	0,49 mg.kg ⁻¹
Cu	0,37 mg.kg ⁻¹
Mn	0,11 mg.kg ⁻¹
Al	0,001 %
Ti	13,43 mg.kg ⁻¹
Fe	0,68 mg.kg ⁻¹
V	11,30 mg.kg ⁻¹
Cr	0,59 mg.kg ⁻¹
Ba	1,01 mg.kg ⁻¹

Dessa forma pode-se afirmar que o procedimento de digestão parcial têm maior sensibilidade analítica que a digestão total, ratificando sua aplicação para estudos de monitoramento e/ou contaminação por metais-traço em sedimentos ao longo da

plataforma continental semi-árida do nordeste brasileiro, principalmente, na costa cearense onde às concentrações de metais ainda se mantêm abaixo de outros setores da costa brasileira (Maia, 2004; Marins *et al.*, 2004; Lacerda & Marins, 2006).

6.4 As concentrações e distribuição de carbonato (CaCO_3) e matéria orgânica (MO) na plataforma continental Oeste do Ceará.

As concentrações de matéria orgânica nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará tem uma variação de 0,05 a 0,39 % e média de 0,17%. Esses resultados estão bem abaixo dos resultados obtidos por (Freire *et al.*, 2004), para sedimento que representam a fácies terrígena onde os teores de (MO) variam de 0,76 a 38,9 % com media de 8%. (Maia, 2004; Aguiar, 2005), na Costa norte de Fortaleza e nos estuários dos rios Pacoti e Ceará-Maranguapinho obtiveram teores da ordem de 0,86 a 5,23% e 0,64 a 3,96% respectivamente.

Os teores de carbonatos variaram de 4,55 a 95,0% corroborando com os resultados da plataforma interna do nordeste obtidos por (Freire *et al.*, 2004; Maia, 2004 e Marins *et al.*, 2004b) com teores da ordem de 0,2 a 95%. (Lacerda *et al.*, 2005), na plataforma continental do Rio Grande do Norte, observaram teores que variaram entre 5 e 99%.

A distribuição dos teores de matéria orgânica e carbonato na plataforma continental oeste cearense Figura- 6.1, demonstram um padrão de distribuição bastante semelhante entre si com as menores concentrações de CaCO_3 nas estações de amostragem (EA1, EA8, EA16, EA25, EA32 e EA27), posicionadas na plataforma interna e os maiores teores nas áreas mais afastadas da costa estações (EA27, EA28, EA30 e EA05), posicionada na plataforma média segundo a classificação de (Freire, 1985 ; Vital *et al.*, 2005).

A interação entre a sedimentação carbonácea e a influência continental controla distribuição do tipo de sedimentos, quanto maior a influência continental, menor é teor de carbonatos em sedimentos de plataforma (Knoppers *et al.*, 1999). Esses resultados corroboram com os indicados por Vital *et al.*, (2005) que sugerem que a sedimentação da plataforma continental semi-árida do nordeste brasileiro é dominada por processos *autóctones*, em que a fonte de sedimento é quase que exclusivamente do retrabalhamento *in situ* de depósitos pretéritos (sedimentos relíquias).

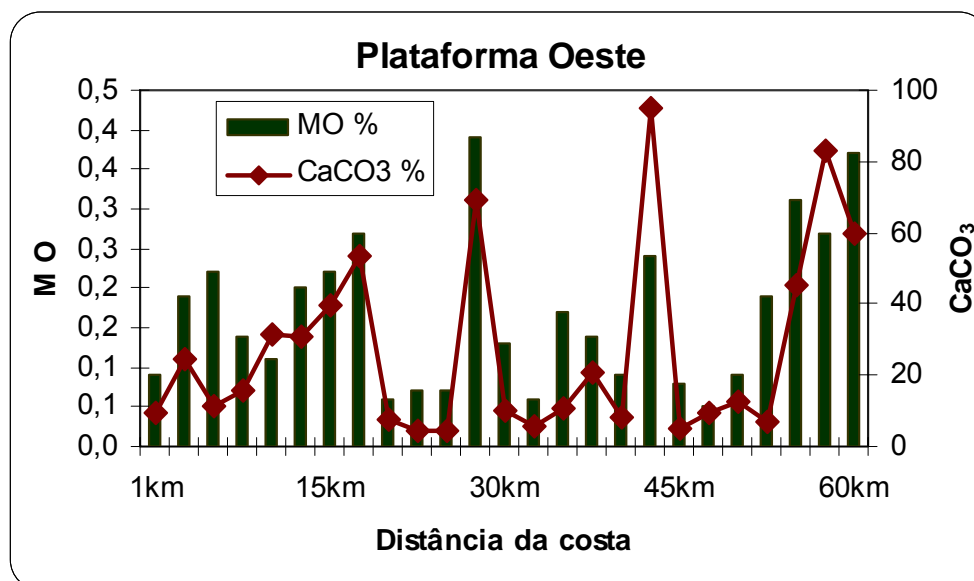


FIGURA. 6-1: Distribuição dos teores de CaCO₃ e MO nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

6.5 As concentrações dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, obtidos pelos procedimentos de Digestão Total e Parcial na plataforma continental Oeste do Ceará.

As concentrações dos metais nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará são apresentados na Tabela 6.7 e demonstram que nos dois procedimentos analíticos utilizados nesse estudo as concentrações seguem a seguinte ordem: Al>Fe>Ba>Mn>V>Pb>Ni>Cr>Zn>Cu. Esses resultados seguem a mesma seqüência reportada para plataforma continental nordeste oriental brasileira (Lacerda & Marins, 2006).

Os teores de metais nos sedimentos da plataforma continental oeste cearense determinados nesse estudo, corroboram com os obtidos por vários autores ao longo da costa nordeste semi-árida brasileira. Por exemplo, Lacerda *et al.*, (2005) na bacia potiguar Rio Grande do Norte, obtiveram as seguintes concentrações. 0,01 a 1,33% Al, 0,01 a 0,43% Fe, 15 a 265 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Mn, 1 a 25,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Cr, 2 a 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$ V, 0,55 a 18,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Pb e 0,4 a 4,36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Ni. Freire *et al.*, (2004) na plataforma interna do nordeste brasileiro onde as concentrações variam de 0,02 a 0,17 % Al, 0,25 a 0,85% Fe, 9 a 210 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Mn, 3 a 39 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Cr e 4 a 12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ Ni.

TABELA. 6-7: Teores de metais analisados pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental Oeste do Ceará. (Os valores em parêntese correspondem as medias e desvio padrão). Limite de detecção. (* LD/2)

Metal	Digestão total	Digestão parcial
Al %	0,03 – 1,97 (1,13 ± 0,51)	0,02 -0,47 (0,14 ± 0,11)
Fe mg/g	0,01 – 9,90 (2,8 ± 2,7)	0,02 – 2,9 (1,25 ± 1,0)
Ba µg/g	51,7 – 810,9 (426,5 ± 177,8)	8,3 – 5571,3 (945,0 ± 1397,7)
Mn µg/g	0,18* – 460,9 (86,5 ± 96,3)	0,05* – 177,0 (41,8 ± 56,8)
V µg/g	6,3* – 70,7 (32,5 ± 18,8)	5,6* – 78,0 (19,0 ± 25,7)
Ni µg/g	1,5* – 28,9 (11,7 ± 7,4)	0,23* – 23,4 (6,03 ± 6,6)
Pb µg/g	7,5* – 42,3 (19,7 ± 11,4)	0,6 – 17,4 (6,09 ± 5,1)
Cr µg/g	2,5 – 23,5 (11,4 ± 5,0)	2,6 – 9,5 (5,3 ± 1,6)
Zn µg/g	0,6* – 16,9 (2,8 ± 4,7)	0,24* – 7,0 (2,5 ± 2,0)
Cu µg/g	0,6* – 7,70 (2,01 ± 2,3)	0,18* – 2,2 (0,86 ± 0,6)

As concentrações obtidas pelo procedimento de digestão total foi superior aos resultados determinados pelo procedimento de digestão parcial. Esses resultados já eram esperados, uma vez que, a digestão total solubiliza os metais nas frações labéis e refratárias. Entretanto, os teores de bário nos sedimentos da plataforma continental cearense foram superiores no procedimento de digestão parcial em relação à digestão total.

O bário é um metal do grupo dos alcalinos terrosos, cuja sua determinação é bastante susceptível a interferência não espectral conforme apresentado na seção 2.2 principalmente, em matriz salina como é o caso de sedimentos marinhos. Por essa razão se faz necessário o uso de supressores de ionização como, por exemplo, KCl que é bastante utilizado nas determinações desses metais em absorção atômica de chama, embora esse supressor tenha sido utilizado nos dois procedimentos analíticos utilizados nesse estudo. É provável que o uso de misturas ácidas que contem o HF na sua constituição contribua com a redução da sensibilidade analítica e conseqüentemente na redução dos teores de bário obtidos por espectrometria de absorção atômica de chama, principalmente por ter sido considerada que a

validação das metodologias através do uso de padrão NIST mostrou melhor recuperação dos valores certificados no uso da digestão parcial.

Os teores dos metais determinados nos sedimentos da plataforma continental cearense encontram-se, porém, abaixo dos teores reportados para plataforma continental sudeste brasileira, (Carvalho *et al.*, 1993; Perin *et al.*, 1997; Ovalle *et al.*, 2000 ; Rezende *et al.*, 2002).

Na plataforma continental norte brasileira, Breckel *et al.*, (2005) obtiveram teores mais elevados dos metais Al, Fe, Mn, Ti e V, quando comparados com as concentrações obtidas nesse estudo. Vale ressaltar que a granulometria utilizada por esse autor foi $< 63 \mu\text{m}$.

Estudo realizado por Nolting *et al.*, (1999), em sedimentos marinhos da costa oeste da África determinaram teores semelhantes aos resultados dos metais para plataforma continental cearense com teores médios de Mn $76,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn $30,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, Pb $7,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cu $2,35 \mu\text{g.g}^{-1}$, Al 2,88 % e Fe 0,99 %.

Diferenças significativas nos processos de sedimentação tem sido reportadas entre a costa nordeste e sudeste brasileira. Na costa Nordeste, por exemplo, a esmectita é o mineral de argila preponderante nas bacias inferiores dos principais rios da região Muller *et al.*, (1999). A contribuição do aporte de material continental para zona costeira é pouco expressiva tendo como consequência uma sedimentação *autóctone* na plataforma continental e predominantemente carbonática, (Coutinho, 1976; Freire & Cavalcante, 1998; Vital *et al.*, 2005). Na plataforma continental oeste do Ceará onde foi realizado este estudo, os sedimentos estão distribuídos em geral na fração areia, com exceção de algumas estações de amostragem que apresentam fração $<63 \mu\text{m}$, silte-argila. (APÊNDICE– C).

Por outro lado na costa sudeste, o mineral de argila predominante é a caolinita. Os processos de sedimentação são mais modernos, recebendo maior influencia do aporte de materiais continentais, cujas, consequências são: decréscimos dos teores de carbonatos, aumentos dos teores de sedimentos finos, silte-argila, e matéria orgânica (Muller *et al.*, 1999; Knoppers *et al.*, 1999; Ovalle *et al.*, 2000). É provável que essa gama de fatores exerçam grande influencia nos mecanismos de retenção, distribuição e na partição geoquímica desses metais ao longo da costa brasileira, em particular nos sedimentos da plataforma continental do Ceará. Os mecanismos de distribuição e associação geoquímica serão discutidos a seguir.

6.6 A distribuição dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, obtidos pelos procedimentos de Digestão Total (DT) e Digestão Parcial (DP) na plataforma continental Oeste do Ceará.

Os metais obtidos pelos procedimentos de digestão parcial e total nesse estudo demonstram o seguinte padrão de distribuição. Al e Fe mostram as maiores concentrações na plataforma interna decrescendo com o aumento da distância da costa, (Figuras – 6.2 e 6.3).

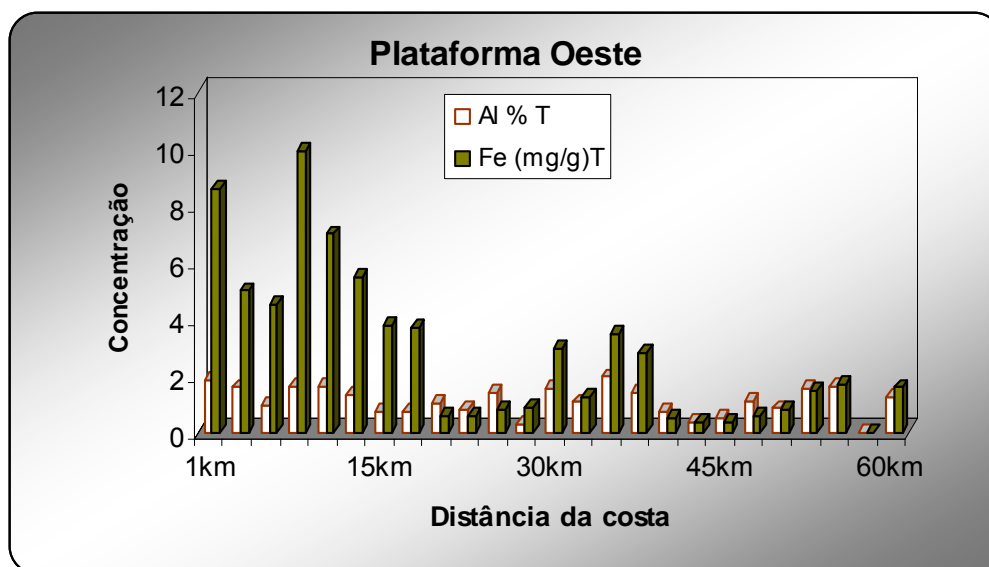


FIGURA. 6-2: Distribuição dos teores de Al e Fe obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins *et al.*, 2005).

Na plataforma nordeste brasileira entre o Ceará e Rio Grande do Norte principalmente, a presença de sedimentos terrígenos e materiais transportados pelos rios da região influenciam na deposição de metais nos sedimentos da plataforma (Muller *et al.*, 1999). Esses resultados corroboram os obtidos por Marins *et al.*, (2005) e Lacerda *et al.*, (2005), na plataforma cearense e plataforma continental potiguar, respectivamente, que observaram distribuição semelhante para Al, Fe.

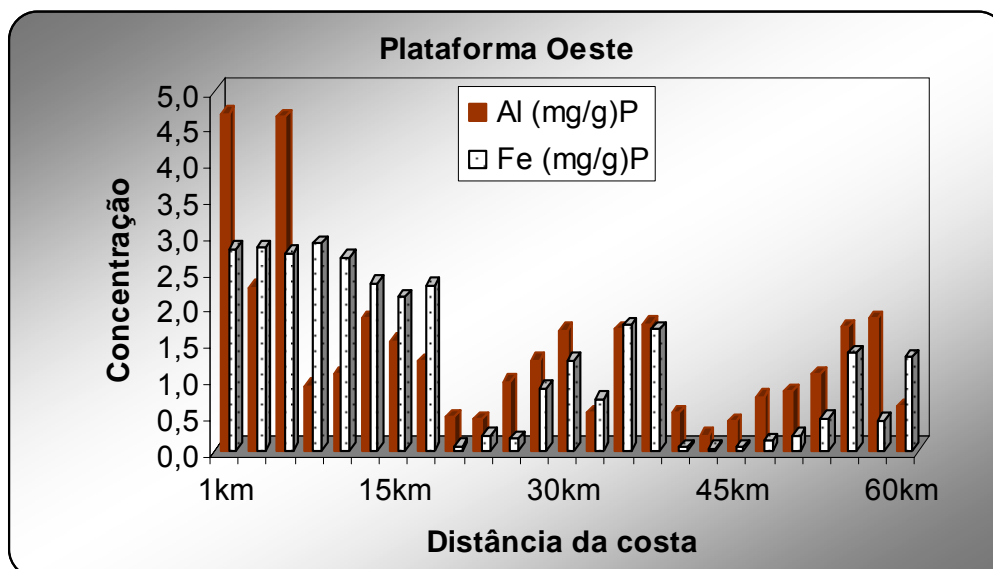


FIGURA. 6-3: Distribuição dos teores de Al e Fe obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.

As concentrações de Ni e Pb seguem o padrão de distribuição dos teores de carbonatos e matéria orgânica diferenciando-se do alumínio e do ferro. Esse padrão de distribuição é mais evidente do procedimento de digestão parcial, Figuras 6.4 e 6.5. Freire *et al.*, (2004), em estudo realizado na plataforma interna do nordeste, observaram decréscimos das concentrações de níquel e cromo conforme aumenta a distância da costa. Entretanto, a distribuição desses metais para área em estudo não segue a descrição apresentada pelos autores acima, sugerindo que os processos de transporte e deposição de metais em sedimentos marinhos da costa nordeste semi-árida, apresentam diferenciações regionais e locais. Os resultados indicam que a distribuição desses metais nos sedimentos da plataforma oeste do Ceará são controlados através das deposições de carbonatos principalmente, que é o substrato sedimentar predominante dessa região.

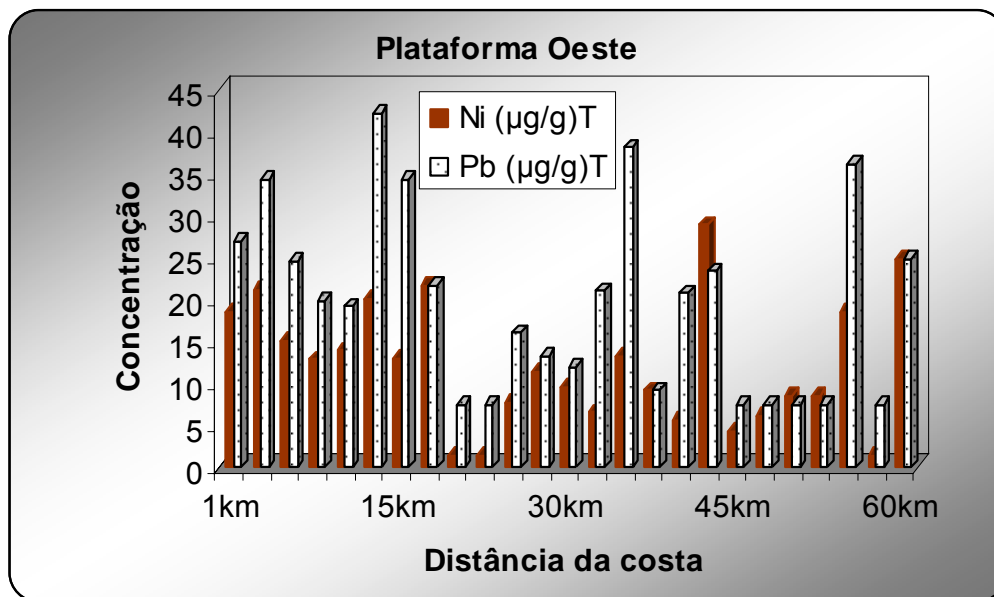


FIGURA 6-4: Distribuição dos teores de Ni e Pb obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins *et al.*, 2005).

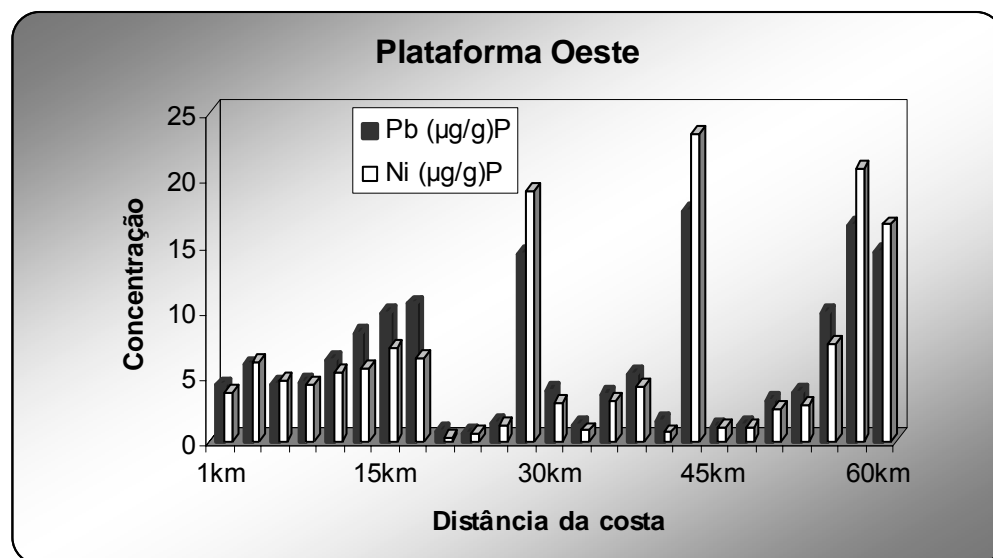


FIGURA. 6-5: Distribuição dos teores de Ni e Pb obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.

A distribuição dos teores de manganês e cromo nos sedimentos da plataforma continental cearense Figuras 6.6 e 6.7 são similares às distribuições de Al e Fe. As maiores concentrações ocorrem próximos à linha de costa decrescendo com no sentido continente oceano.

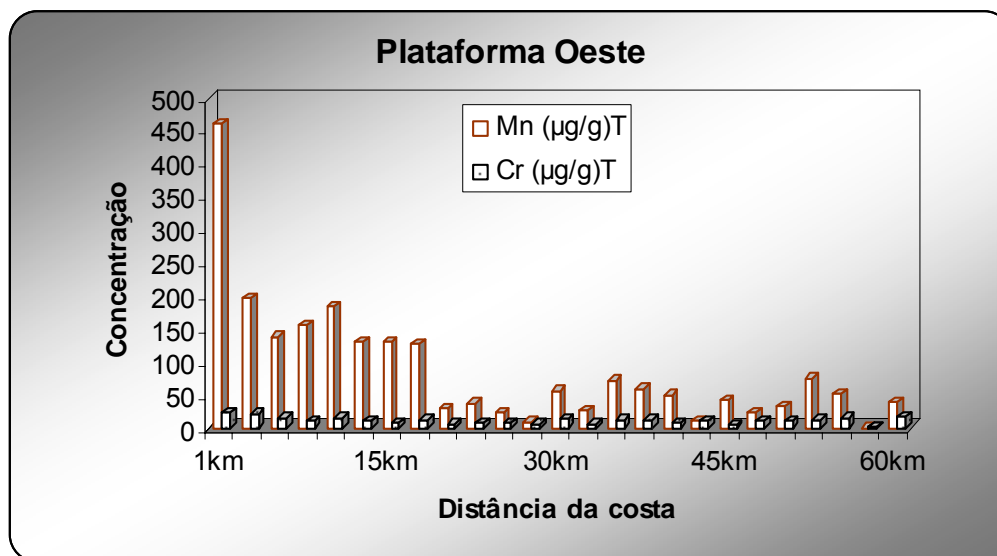


FIGURA. 6-6 Distribuição dos teores de Mn e Cr obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins *et al.*, 2005).

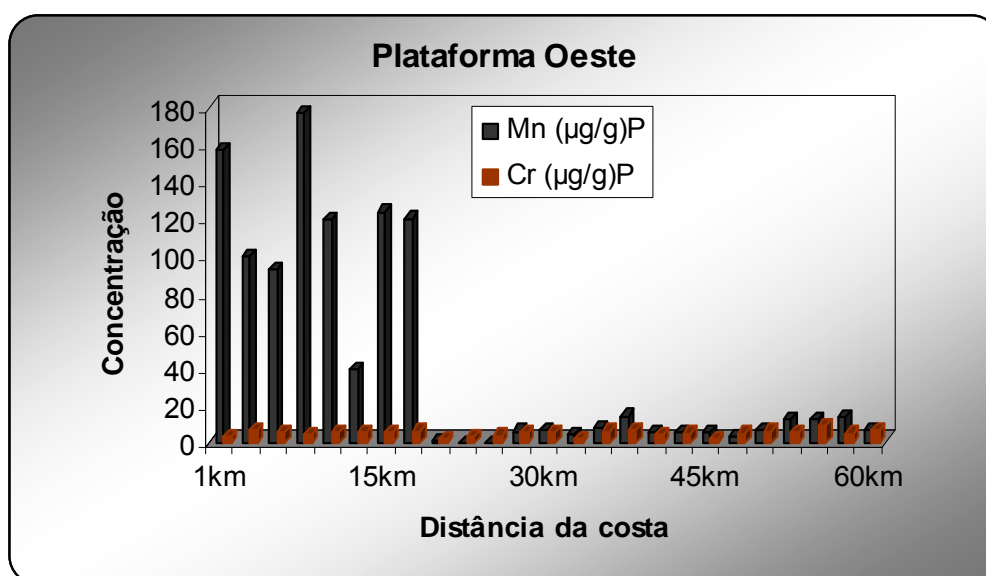


FIGURA 6-7: Distribuição dos teores de Mn e Cr obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.

Alguns estudos têm sido reportados na literatura sobre distribuição de metais ao longo da costa brasileira, incluindo Cr principalmente. Carvalho *et al.*, (1993) em estudo realizado na plataforma nordeste sudeste brasileira, mostraram que o Cr apresentou distribuição similar aos metais que são fortemente influenciados pelos aportes continentais, Al, Fe, Ti e Mn, em que as maiores concentrações ocorrem próximas à costa decrescendo com o aumento da profundidade. Comportamento similar foi observado por Freire *et al.*, (2004), em estudo realizado na plataforma interna do nordeste.

Bário e vanádio quando avaliados pelo procedimento de digestão total demonstram um padrão de distribuição diferenciado dos demais metais, Figuras 6.8, 6.9 e 6.10. Por outro lado, quando avaliados por digestão parcial apresentaram distribuição semelhante a dos carbonatos e matéria orgânica.

Esses resultados demonstram que os processos que controlam a distribuição de Ba e V nos sedimentos da plataforma Oeste do Ceará sejam diferenciados dos demais metais, bem como, de outras regiões da costa brasileira. Uma discussão mais detalhada sobre o comportamento e as fontes desses metais em sedimentos marinhos será feita a seguir.

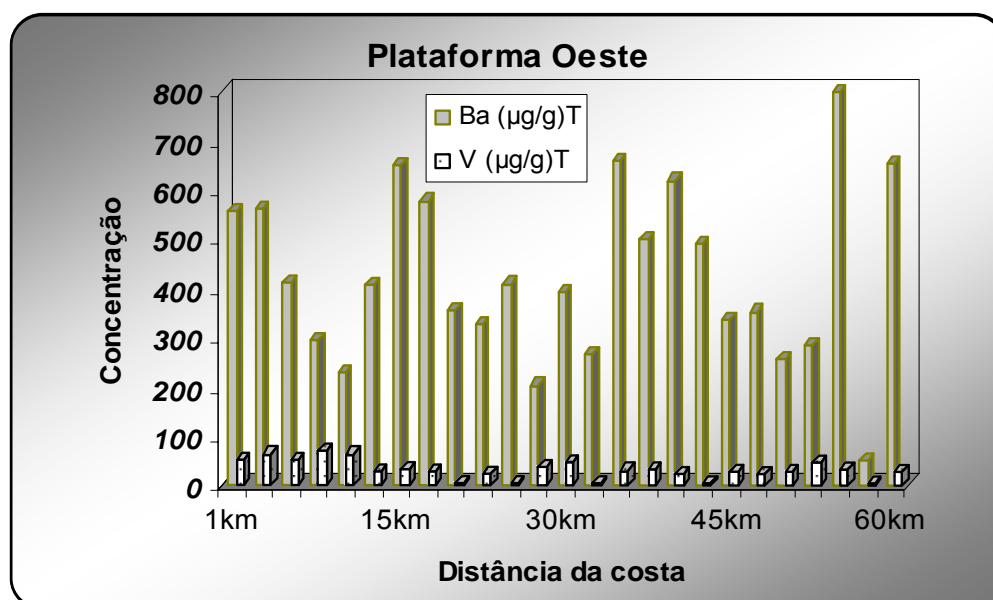


FIGURA. 6-8: Distribuição dos teores de Ba e V obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, adaptado de (Marins *et al.*, 2005).

Os teores de cobre e zinco para maioria das estações amostradas ficou abaixo do limite de detecção do método Tabela. 6.7. Por essa razão não será apresentado o padrão de distribuição para esses metais.

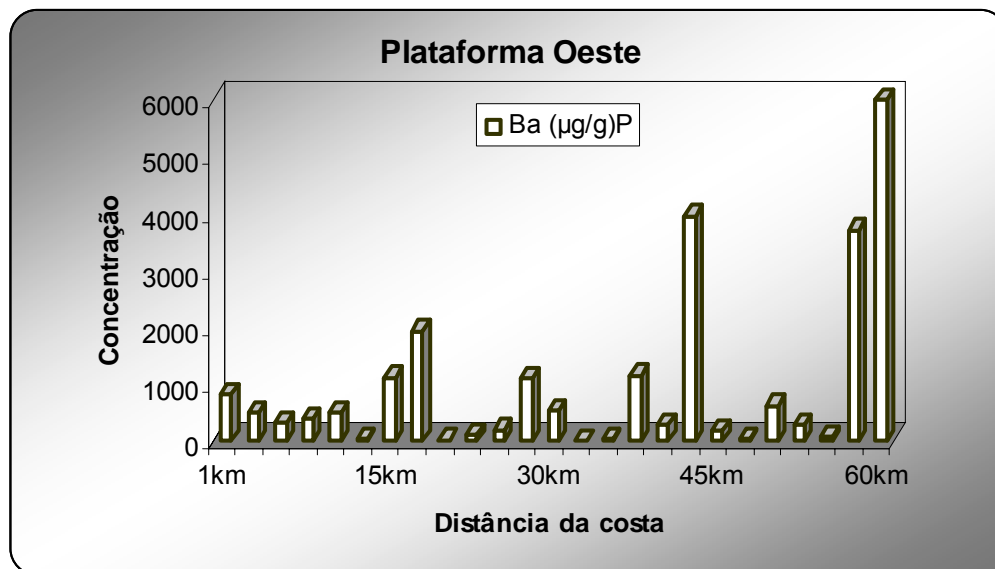


FIGURA. 6-9. Distribuição dos teores de Ba obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.

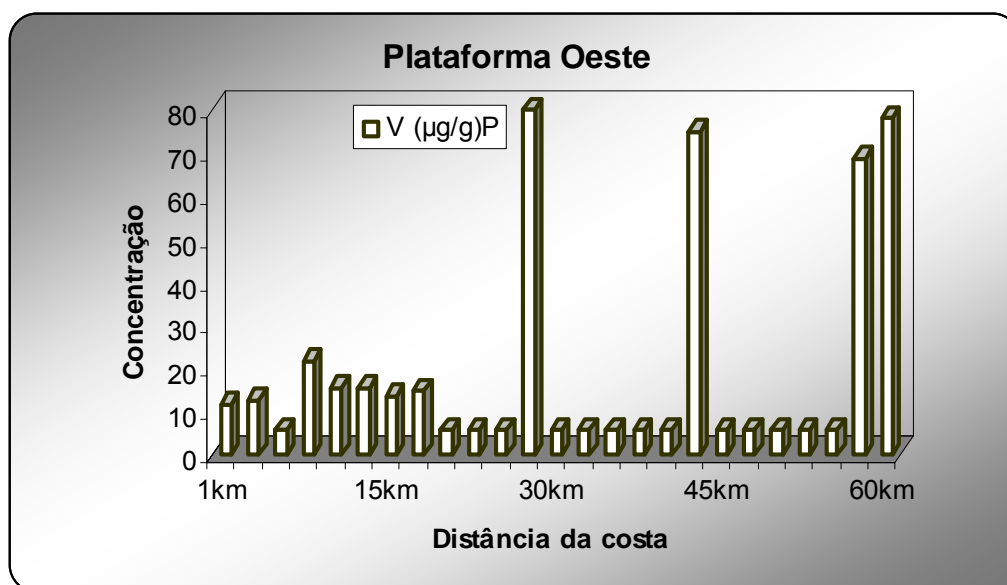


FIGURA. 6-10 Distribuição dos teores de V obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará, este estudo.

6.7 Caracterização geoquímica dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, obtidos pelos procedimentos de Digestão Total (DT) e Digestão Parcial (DP) na plataforma continental Oeste do Ceará.

A comparação entre os valores absolutos entre os procedimentos de digestões total e parcial apresentou diferença significativa quando avaliado pelo (teste t pareado e teste dos sinais, $p < 0,05$, para todos os metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe,

Mn, Ni, Pb, V e Zn. Os analitos também apresentaram correlação estatística significativa (Pearson, $p < 0,05$; $n = 25$) entre os resultados obtidos por digestão total e parcial, com exceção para os metais Al, V, Ba e Pb que não apresentaram correlação entre os dois procedimentos Tabela 6.8.

A relação entre as concentrações de alumínio nos procedimentos de DT e DP é aproximadamente doze (12), chegando a alcançar 23, em amostras com baixo teor de carbonato, ($\pm 5\%$). É provável que a baixa eficiência da abertura parcial em extrair o Al da matriz silicatada seja causa principal das grandes diferenças entre os valores de abertura total e parcial.

TABELA. 6-8: Correlação estatística (Pearson) entre os procedimentos de Digestão total e Parcial. Os valores em negrito são significativos para $p < .0500$: $n = 25$

	Ni ($\mu\text{g/g}$)P	Pb ($\mu\text{g/g}$)P	Cu ($\mu\text{g/g}$)P	Zn ($\mu\text{g/g}$)P	Mn ($\mu\text{g/g}$)P	Cr ($\mu\text{g/g}$)P	Ba (mg/g)P	V ($\mu\text{g/g}$)P	Al %P	Fe (mg/g)P
Ni ($\mu\text{g/g}$)T	0,47									
Pb ($\mu\text{g/g}$)T	0,13	0,27								
Cu ($\mu\text{g/g}$)T	0,47	0,63	0,55							
Zn ($\mu\text{g/g}$)T	-0,08	-0,06	0,16	0,83						
Mn ($\mu\text{g/g}$)T	-0,19	-0,10	0,05	0,75	0,80					
Cr ($\mu\text{g/g}$)T	-0,09	-0,01	0,16	0,68	0,47	0,50				
Ba (mg/g)T	-0,07	0,08	0,13	0,15	0,13	0,47	0,07			
V ($\mu\text{g/g}$)T	-0,16	-0,09	0,07	0,69	0,69	0,32	-0,24	-0,16		
Al %T	-0,50	-0,42	-0,33	0,31	0,29	0,26	-0,42	-0,49	0,31	
Fe (mg/g)T	-0,16	-0,05	0,10	0,77	0,88	0,06	-0,20	-0,16	0,53	0,90

As análises de agrupamentos por variáveis *cluster analysis*, (método de amalgamação de Ward e medida de distancia Euclidiana quadrática) realizadas nas matrizes de dados padronizadas obtidas pelos procedimentos de digestão total e parcial, revelaram dois grupos de variáveis principais Figuras 6.11 e 6.12. O primeiro grupo, composto por Fe, Al, Mn, Cr, e Zn. (denominado, grupo do alumínio). E o segundo grupo, composto de CaCO_3 , MO, Ni, Pb, Ba e Cu. (denominado, grupo do carbonato). Esse resultado sugere diferentes fontes para esses dois grupos de metais.

A fonte para os metais do primeiro grupo identificado nesse estudo pela análise de agrupamento é predominantemente continental. O alumínio, por exemplo, é oriundo da alteração de minerais silicatados tais como feldspatos que tem como rocha geradora, granitos pré-cambrianos, típicos do embasamento geológico da região adjacente à zona costeira.

Nas áreas mais próximas à costa o embasamento é recoberto pelos sedimentos terciários da Formação Barreiras cuja formação é considerada como fonte principal de ferro, manganês, titânio e cromo, entre outros (Muller *et al.*, 1999; Freire *et al.*, 2004). Os solos da região litorânea, podsols eutróficos vermelho-amarelados e latossolos, constituem-se importantes fontes desses metais para plataforma continental (Pereira *et al.*, 1991). Nos sedimentos da plataforma continental interna leste do Ceará Freire & Cavalcante, (1993), identificaram concentrações significativas de minerais pesados, dentre os quais, ilmenita, rutilo, magnetita e cromita. Esses minerais são considerados como fonte importante de titânio, ferro e cromo para zona costeira.

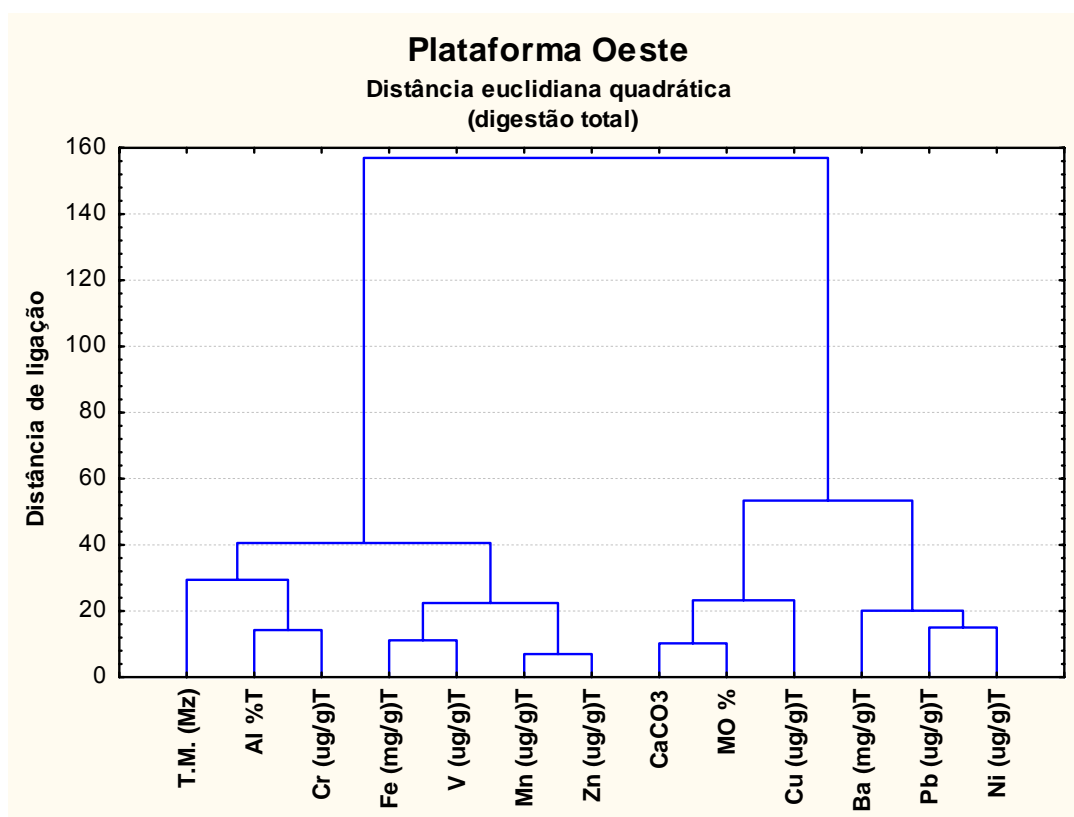


FIGURA. 6-11. Resultado da análise de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por (DT) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

Sedimentos relíquias têm sido indicados como fonte adicional desses metais para os sedimentos da plataforma continental, cuja, existência de extensas faixas desses sedimentos é bastante comum na plataforma continental do nordeste brasileiro, mais precisamente na costa dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte (Martins & Coutinho, 1981; Freire & Cavalcante, 1998).

A análise de agrupamento mostra que o cromo está fortemente ligado ao grupo dos metais típicos continentais, grupo do alumínio, sugerindo fontes similares, quando avaliado pelos dois procedimentos analíticos utilizados nesse estudo DT e DP.

Os metais cromo e zinco teriam fontes geogênica, oriundos do continente e liberados pelos processos intempéricos, transportado e depositado na plataforma juntamente com os silicatos cujas, fontes são semelhantes aos metais do primeiro grupo (grupo do alumínio). As altas concentrações e intensas correlações estatísticas positivas obtidas por Muller *et al.*, (1999), nas bacias inferiores dos principais rios da costa nordeste, somados com os resultados de Carvalho *et al.*, (1993), na plataforma continental leste brasileira, corroboram com os resultados obtidos nesse estudo.

O vanádio nos sedimentos da plataforma continental oeste cearense quando avaliado pela análise de agrupamento, demonstrou um comportamento diferenciado, a partir da aplicação dos procedimentos analíticos usados nesse estudo. No procedimento DT, O V esta associado ao grupo do alumínio de fontes continentais. Enquanto que no procedimento DP, O vanádio esta associado ao grupo dos carbonatos que são de origem marinha Figura 6.11. Esse comportamento sugere mais de uma fonte de vanádio para essa região, ou seja, vanádio residual ligado à estrutura mineralógica dos silicatos e outro vanádio adsorvido aos sedimentos após os processos intempericos. Carvalho (1995) tem sugerido fontes para vanádio por deposição atmosférica em áreas oceânicas. Em sedimentos da plataforma continental nordeste o vanádio tem apresenta distribuição fortemente controlada pelas deposições carbonática.(Lacerda & Marins, 2006)

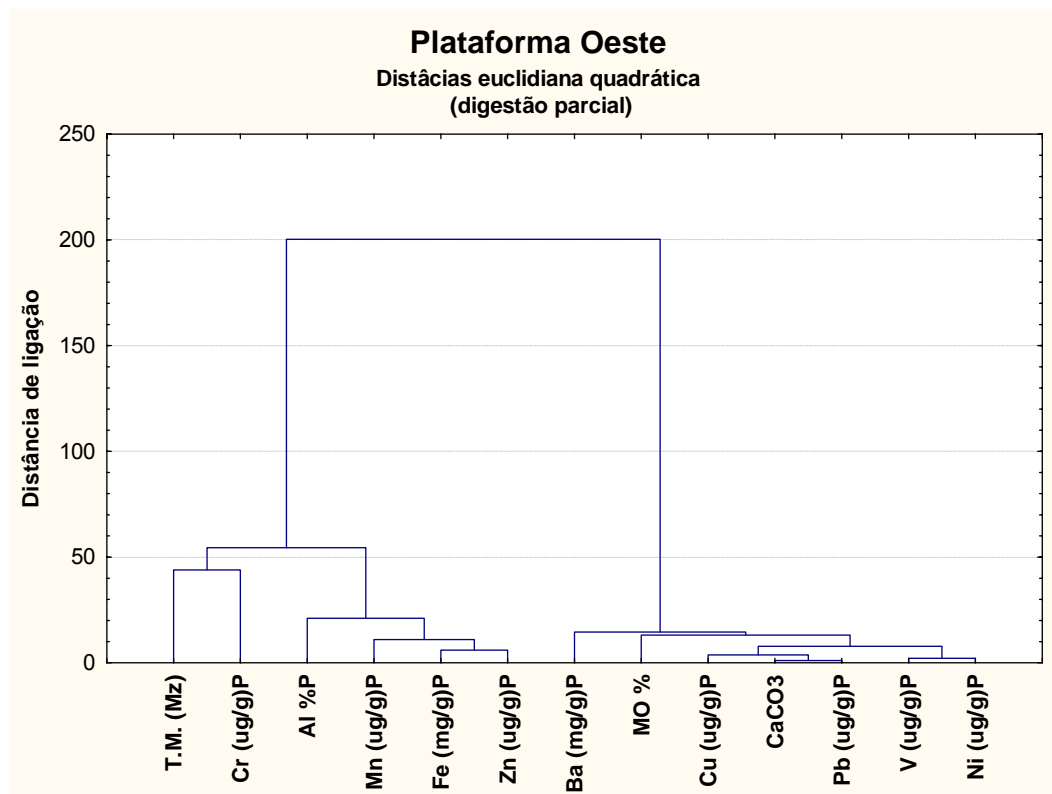


FIGURA. 6-12. Resultado do teste de agrupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

Entretanto estudos sobre o comportamento e partição geoquímica de (V) para costa nordeste semi-árida são praticamente inexistentes, vale ressaltar os estudos realizados por Marins *et al.*, (2005). Esses autores sugerem para o vanádio fontes predominantemente continentais. Além disso, é importante ressaltar que a recuperação das concentrações originais de V no padrão NIST através do uso da digestão total não foi ótimo, assim como a performance do equipamento para as medidas do elemento estavam abaixo de 50% do valor estabelecido pelo fabricante.

O segundo grupo de metais identificado pela análise de agrupamento (grupo dos carbonatos), temos chumbo, níquel, bário e cobre. Esses metais nos sedimentos da plataforma continental interna cearense estão fortemente influenciados pelas deposições carbonáticas. Resultados semelhantes foram obtidos por Lacerda & Marins, (2006) na plataforma continental nordeste oriental.

A fonte primária para Ni e Pb reportada na literatura é: sulfetos e complexos ofiolíticos, rochas geralmente formadas a partir de emanações vulcânicas submarinhas (DNPM & CVRD, 1988; Chester, 1990). Entretanto na literatura geológica da região não existe registros de anomalias significativas desses metais. Outras fontes têm sido sugeridas na literatura para níquel e chumbo.

O aporte continental como fonte geogênica de Ni através das bacias hidrográficas foi sugerida para costa Nordeste Oriental (Muller *et al.*, 1999). Torres *et al.*, (2005) afirmam que atividades industriais contribuem para acumulação de níquel principalmente relacionado ao acúmulo de resíduos de microeletrônica. Esses autores sugerem também contribuições significativas de efluentes domésticos como fonte para esse metal. Entretanto os resultados da análise de agrupamento indicam fontes naturais de Ni para essa região da plataforma continental cearense. As fontes antropogênicas sugeridas pelos autores acima são provavelmente pouco relevantes para costa semi-árida brasileira. Freire *et al.*, (2004), na plataforma interna do nordeste brasileiro, obtiveram fortes correlações ente níquel, cálcio, magnésio e estrôncio, que são constituintes naturais preponderantes de áreas marinhas, corroborando dessa forma com os resultados obtidos nesse estudo.

A deposição atmosférica como fonte de Pb tem sido reportada na literatura por vários autores. Torres *et al.*, (2005), sugerem contribuições relevantes de áreas urbanas principalmente, pela queima de combustíveis fósseis. Chester *et al.*, (2000) analisando amostras de água de chuva ao longo da costa da França e Reino Unido, obtiveram concentrações significativas de chumbo próximo aos grandes centros urbanos. Esses autores afirmam que na deposição atmosférica o Pb é incorporado as massas de águas oceânicas, por dois processos principais: deposição úmida e deposição seca. Na deposição via úmida, o chumbo chega ao oceano na forma dissolvida. Essa deposição ocorre geralmente nas regiões de maior precipitação pluviométricas e o processo de incorporação do Pb aos sedimentos é bastante lento. Por outro lado, a deposição via seca (partículas) é típico de regiões áridas. Esses autores afirmam ainda o Pb particulado é preservado em pH alcalino.

Considerando o pH médio dos oceânicos de 8,5 (Baumgarten, *et al.* 1996), certamente esse processo de deposição favorece a manutenção das partículas nas massas de águas e posteriormente incorporação aos sedimentos existentes. Na região semi-árida do nordeste o período de maior precipitação pluviométrica é relativamente curto entre fevereiro e maio Lima *et al.*, (2000), é provável que esse processo de deposição seja o mecanismo principal para deposição de chumbo para os sedimentos da plataforma continental oeste cearense.

O cobre tem como fonte natural sulfetos e carbonatos, dentre os quais calcopirita e malaquita (Carvalho, 1995) Nos sedimentos da plataforma continental cearense esta fortemente associado às deposições carbonática. diferenciando-se

dos demais estudo reportados na literatura. Carvalho *et al.*, (1993), observaram fortes correlações desse metal com os metais considerados oriundos do continente tais como Al, e Ti. Freire *et al.*, (2004), na plataforma interna do nordeste obtiveram resultados similares. Diversas fontes antropogênicas de cobre vêm sendo reportadas na literatura, por exemplo, atividade portuárias, (Muniz *et al.*, 2004), efluente domésticos (Barcellos & Lacerda, 1994) entre outras. É provável que essa gama de fontes pouco tenha influenciado nas concentrações desse metal para essa região. As baixas concentrações e associação com as deposições carbonáticas obtidas pela análise estatística multivariada sugerem fontes naturais para o metal na região desse estudo.

Já o bário tem como fonte natural os minerais sulfatados dos quais a barita apresenta os maiores conteúdos de bário na sua constituição. Carvalho *et al.*, (1995) sugerem forte adsorção de bário pelas argilas e sedimentos enriquecidos de ferro e manganês de fundo oceânico. Em algumas áreas da plataforma nordeste o Ba tem apresentado fortes correlação com alumínio sugerindo fontes continentais para esse metal (Lacerda & Marins, 2006). Entretanto, o padrão de distribuição espacial do bário somados com os resultados da análise estatística determinados nesse estudo sugerem fonte marinha para o Ba nos sedimentos da plataforma continental oeste cearense.

A análise de agrupamento *cluster analysis* quando aplicada ao conjunto de estações amostradas apresentou três agrupamentos principais. Figura 6.13. Embora análises estatísticas quando aplicada a uma quantidade de variáveis consideráveis possa induzir interpretações equivocadas a respeito da natureza do sistema avaliado, foi possível identificar três regiões com características semelhantes para essa região da plataforma continental do Ceara. As estações com maiores teores de carbonatos, (círculo verde), as estações mais próximas da costa que apresenta as maiores concentrações dos metais típicos continentais Al, Fe e Mn (círculos vermelhos) e no (círculo amarelo) as estações cujas concentrações das variáveis avaliadas nesse estudo apresentam teores intermediários. A análise estatística multivariada aplicada ao conjunto de dados demonstrou que é possível identificar a partir de estudos geoquímicos a gama de fácies sedimentares sugeridas por vários autores para plataforma continental nordeste brasileira.

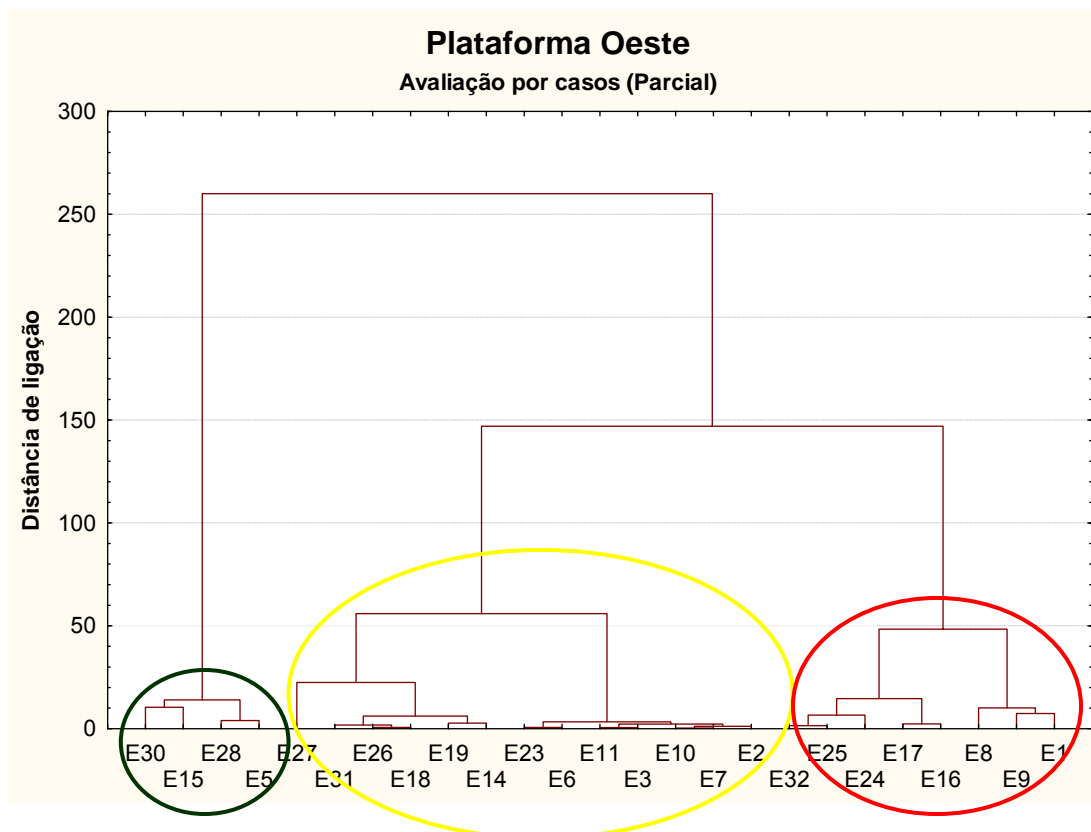


FIGURA. 6-13: Resultado da análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostrais na plataforma continental oeste do Ceará, esse estudo

6.8 Metais na Plataforma Metropolitana do Ceará obtidos pelo procedimento de Digestão Parcial (DP).

Para avaliar a influência do normalizador na interpretação geoquímica, foram testados os elementos Al e Ti como traçadores das fontes dos metais Fe, Cr, Pb, Zn e Cu, previamente analisados por (Maia, 2004) por DP. Os teores de carbonatos e matéria orgânica também foram analisados. As concentrações de carbonatos nos sedimentos da plataforma metropolitana, variaram de 5,6 a 67,2 % e média de 19,75 %. Esses resultados são similares aos teores obtidos para plataforma continental oeste.

Entretanto, um acréscimo das concentrações de matéria orgânica foi observado a partir desses resultados para essa região apresentando concentrações de 0,8 a 8,3 % e média de 2,2 % Figura 6.14. O acréscimo dos teores de matéria orgânica para essa área costeira, deve estar relacionado com a proximidade da região metropolitana de Fortaleza. Essa área é receptora dos despejos de efluente doméstico de grande parte da cidade de Fortaleza, através do emissário

submarinho. Além disso as drenagens fluviais contaminam a região litorânea através dos despejos de esgoto domésticos em locais inadequados (Pimenta, 2006).

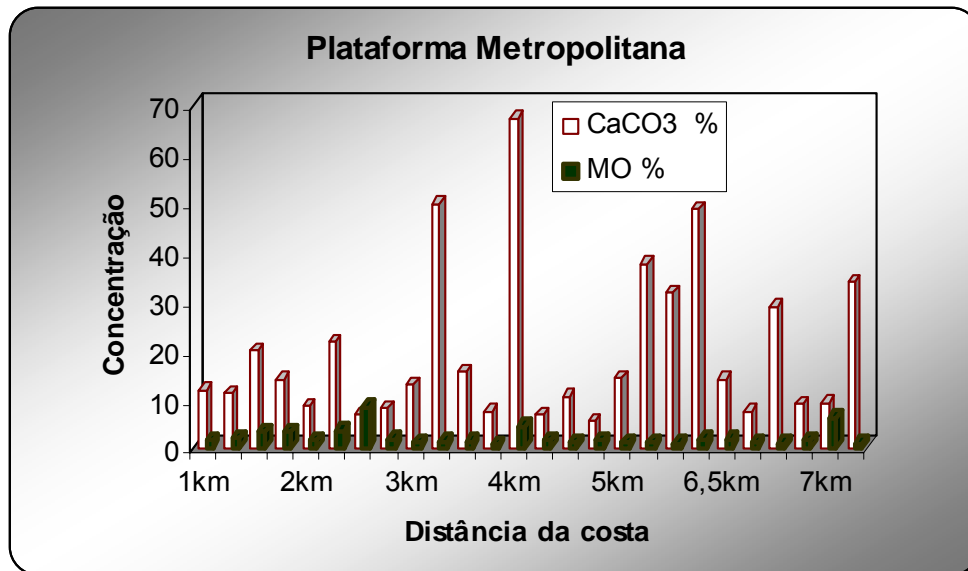


FIGURA. 6-14: Distribuição das concentrações de (CaCO₃ e MO) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).

Como consequência deste aporte, a matéria orgânica apresenta padrão de distribuição bastante diferenciado em relação à distribuição dos carbonatos, quando comparado com a distribuição apresentada para plataforma oeste cearense

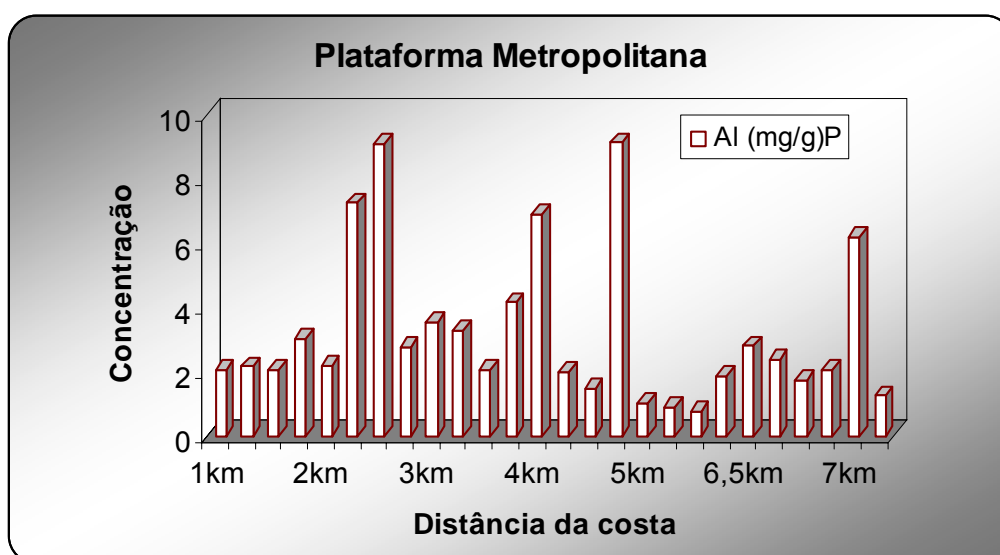
Os metais para essa área de plataforma, apresentaram a seguinte ordem em termos de concentração média: Fe>Al>Ti>Zn>Pb>Cr>Cu. Nessa região os teores desses metais estão na mesma faixa de concentrações obtidas na plataforma continental oeste apenas, os metais Fe e Zn apresentaram leve acréscimo na suas concentrações. Tabela 6.9. Entretanto, encontram-se na mesma ordem de grandeza determinada por Freire *et al.*, (2004) na plataforma interna do nordeste do Brasil.

As distribuições dos metais Al e Ti demonstram um gradiente de distribuição diferenciado em relação à distribuição já observada anteriormente para a plataforma continental oeste. Na plataforma metropolitana os maiores teores alumínio e titânio são distribuídos nas proximidades da costa em três setores conforme esta representado nas Figuras 6.15 e 6.16. Provavelmente essas áreas em que apresentam os maiores teores de Al e Ti, são locais de em que os processos de erosão costeira são mais significativos ou da remobilização dos sedimentos nos canais de navegação marítima, por exemplo, quando submetidos às atividades de dragagens.

TABELA. 6-9: Concentrações de metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma oeste e metropolitana do Ceará, Limite de detecção (* LD/2).

Metal	Plataforma Oeste	Plataforma Metropolitana
Al mg/g	0,20 - 4,7 (1,4 ± 1,13)	0,78 - 9,1 (3,2 ± 2,4)*
Fe mg/g	0,02 - 2,9 (1,25 ± 1,0)	1,28 - 13,9* (5,2 ± 2,9)
Ti µg/g	6,50 - 199,5 (58,2 ± 43,4)	12,09 - 749,2* (205,3 ± 169,7)
Pb µg/g	0,6 - 17,4 (6,09 ± 5,1)	3,3 - 13,0 (6,5 ± 2,6)
Cr µg/g	2,6 - 9,5 (5,3 ± 1,6)	1,04 - 16,2 (4,12 ± 3,3)
Zn µg/g	0,26 - 7,0 (2,5 ± 2,0)	1,8 - 18,6* (8,85 ± 5,0)
Cu µg/g	0,18* - 2,2 (0,86 ± 0,6)	0,28 - 4,64 (1,4 ± 1,4)

Por outro lado os metais cromo e cobre para essa região apresentam uma distribuição bastante semelhantes entre si Figura 6.17. As maiores concentrações foram obtidas nas estações EB07, EB12, EB17, EB21 e EB26. Essas estações correspondem à foz do rio Ceará, a área de despejos do emissário submarino de Fortaleza e a região de influencia do terminal portuário do Mucuripe.

**FIGURA. 6-15: Distribuição do (Al) obtido por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).**

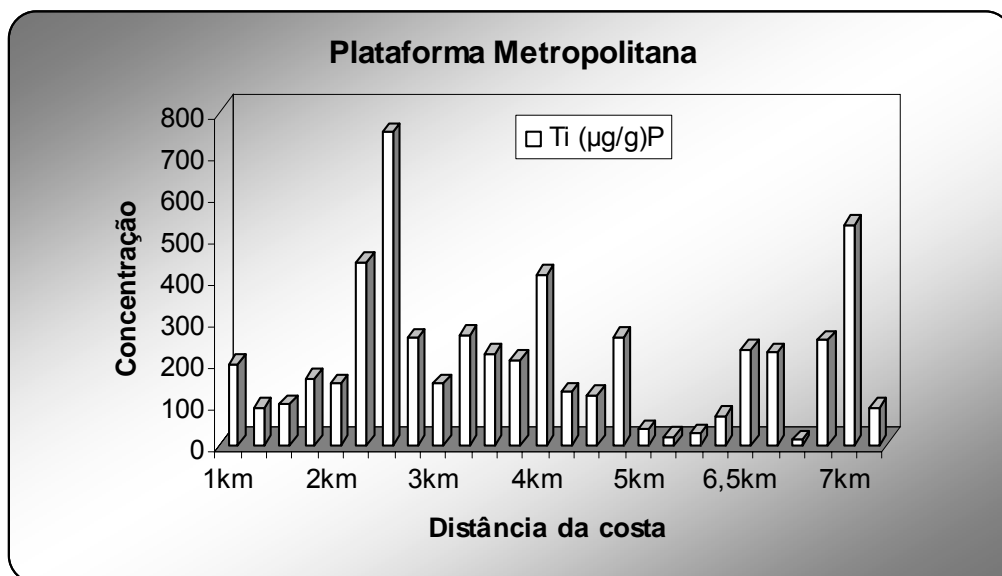


FIGURA. 6-16: Distribuição do (Ti) obtido por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).

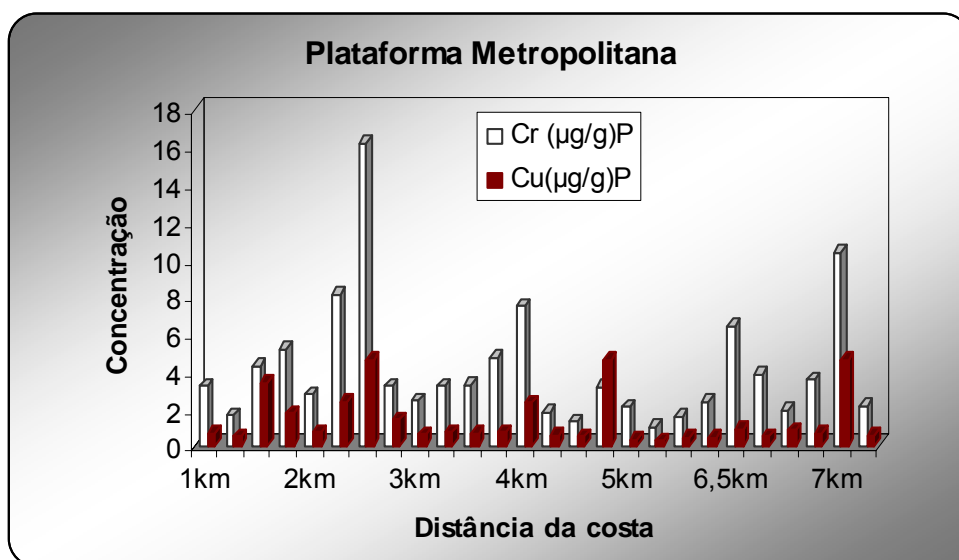


FIGURA. 6-17: Distribuição espacial dos metais (Cr e Cu) obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).

Os metais zinco e chumbo costa metropolitana não apresentam padrão de distribuição espacial entre si diferenciando-se dos demais metais obtidos para essa região, Figura 6.18. O chumbo demonstra diferença em termos de distribuição quando comparado com o gradiente de distribuição observado nos sedimentos da plataforma continental oeste cearense.

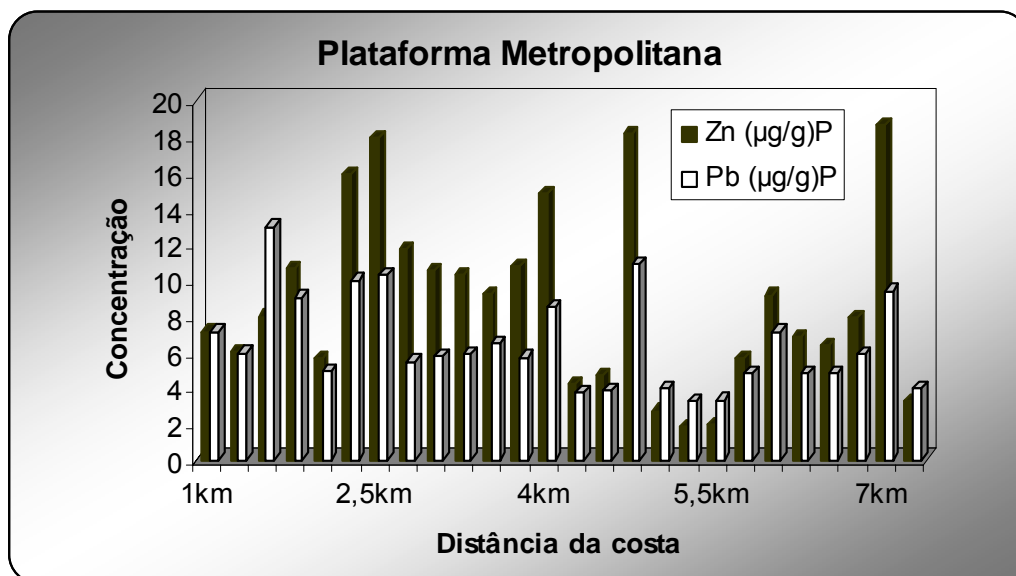


FIGURA. 6-18: Distribuição dos metais (Zn e Pb) obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Maia, 2004).

A análise estatística de agrupamento quando aplicada ao conjunto de dados da plataforma metropolitana demonstrou que os metais obtidos nesse estudo não se mostraram ligados as principais traçadores geoquímicos utilizados nesse trabalho. Diferentemente dos metais da plataforma continental oeste em que foram distribuídos em dois grupos, um grupo associados ao Al, Fe e Mn típicos continentais e o outro associado aos carbonatos oriundo de áreas marinhas. Nos sedimentos da plataforma metropolitana os metais estão todos associados entre si e apenas os carbonatos formam um grupo isolado. Figura 6.19. Esses resultados demonstram que nas regiões mais próxima das áreas urbanas, o comportamento geoquímico dos metais é bastante diferenciado das áreas mais afastadas. Embora existam contribuições de fontes naturais para esses metais. As contribuições de fontes antropogênicas são provavelmente mais significativas.

As fontes de chumbo cobre e zinco sugeridas por vários autores para áreas costeiras são: *runoff* urbano, deposições atmosféricas efluentes domésticos dentre outros. Estudo realizado por Maia, (2004), na costa metropolitana de Fortaleza, demonstrou que as maiores concentrações de Pb e cobre estão distribuídas próximas da linha de costa. Pimenta, (2006), analisando água e sedimentos de galerias fluviais da orla marítima de Fortaleza, observou certa contribuição de chumbo para a área costeira adjacente. As contribuições de Pb obtidas pelos os trabalhos citados acima são provavelmente oriundas do *runoff* urbano. Acréscimos das concentrações de Cr, Pb, Cu e Zn tem sido observado nos

sedimentos do sistema estuarino Ceará-Maranguapinho provavelmente oriundos de efluente industrial (Frizzo, 1997.; Aguiar *et al.*, 2004).

Estimativas de cargas de chumbo realizadas por Davis *et al.*, (2001) na baía de Santa Mônica (USA), demonstraram carga de 0,069 kg de Pb/hab/ano, sendo que 79% do total das emissões foram oriundas do *runoff* urbano.

Os resultados mostram também que a matéria orgânica nas áreas próximas a linha de costa diferentemente das áreas mais afastadas (Costa Oeste), onde as fontes de matéria orgânica constituem-se basicamente da biomassa de organismos dos sedimentos, incluindo algas calcárias (Coutinho, 1995), recebem importantes contribuições continentais, principalmente da região metropolitana de Fortaleza, através dos despejos de efluentes domésticos.

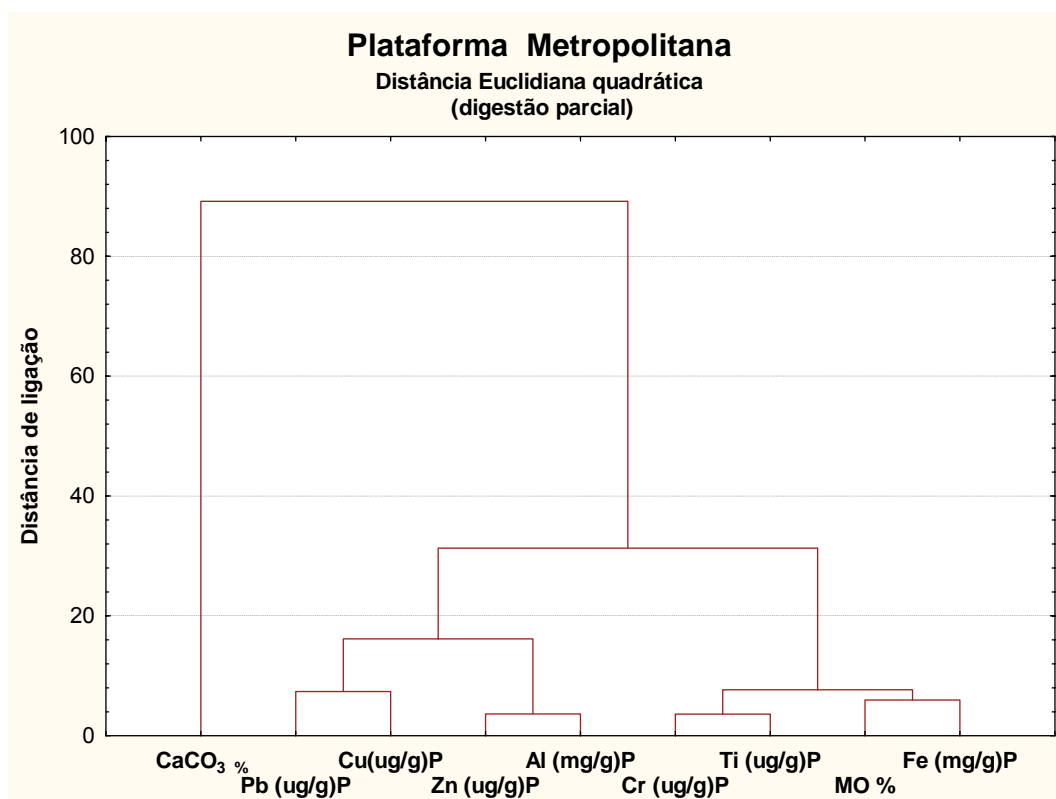


FIGURA. 6-19: Resultado da análise de agrupamento aplicada aos metais obtidos por (DP) nos sedimentos da plataforma Metropolitana do Ceará, este estudo.

A análise de agrupamento quando aplicada ao conjunto de estações amostral, nessa área, não permitiu identificar com precisão as semelhanças entre as estações, conforme observado para plataforma oeste Figura 6.20. Apenas um grupo de estação amostral pode ser identificado, (circulo preto), essas estações correspondem às áreas de influencia do porto do mucuripe do emissário submarino

de Fortaleza e conseqüentemente apresentaram as maiores concentrações para os metais avaliados na plataforma continental metropolitana. Assim, utilizando a interpretação do grupo que o Ti identificou de mesma origem, pode-se observar que essas estações amostrais destacadas das análises e sobre influência do Porto do Mucuripe e do emissário submarino, são as que apresentam valores elevados de Ti, podendo estar o Ti dessa forma identificando o aporte de metais oriundos de certas atividades, ou estas estações estão destacadas das demais por apresentarem uma outra fonte, como por exemplo, a de sedimentos relíquia.

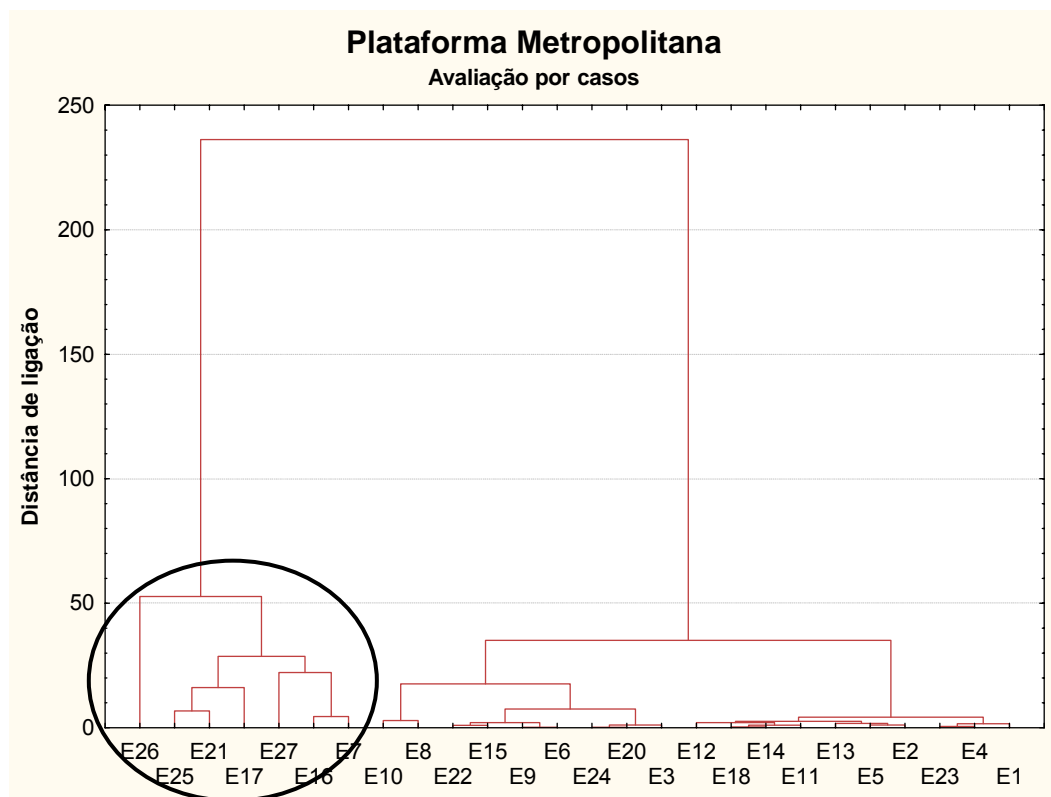


FIGURA. 6-20: Resultado análise de agrupamento aplicado ao conjunto de estação amostral na plataforma metropolitana do Ceará.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através dos diferentes procedimentos de digestão total e parcial não alteram a interpretação geoquímica dos metais nos sedimentos da plataforma continental do Ceará, sugerindo que os dois procedimentos analíticos podem ser utilizados.

Os resultados observados a partir dos dois procedimentos analíticos aplicados nesse estudo diferem entre si, seja em termos de concentração absoluta, bem como, quando comparados estatisticamente demonstrando que o procedimento de digestão total permite medir maiores concentrações de todo conjunto de variáveis avaliadas nesse trabalho. A exatidão das metodologias avaliadas através de padrões certificados mostrou-se eficaz para os dois métodos analíticos, pequenas diferenças foram observadas para alguns analitos, apenas o alumínio apresentou diferença significativa mostrando que o procedimento de digestão total é mais eficiente para sua determinação. Entretanto esse fato não inviabiliza o uso do procedimento de digestão parcial, conforme discutido no início deste capítulo.

A utilização de bombas de teflon e microondas sugeridos por Sastre *et al.*, (2002), nos procedimentos de digestão parcial devem, aumentar a solubilização dos metais mais refratários a essa digestão, tais como Al e Cr, otimizando a determinação desses metais através da espectrometria de absorção atômica de chama.

Por outro lado quando comparados os resultados desse estudo em termo de limite de detecção, a melhor sensibilidade analítica foi obtidos pelo procedimento de digestão parcial, ou seja, com esse procedimento analítico consegue-se medir a menor concentração de determinado analito com certeza estatística. Dessa forma para os sedimentos da plataforma continental semi-árida que apresenta concentrações de metais relativamente baixas (Muller *et al.*, 1999; Marins *et al.*, 2005; Lacerda & Marins, 2006), quando comparada com as regiões mais industrializadas do país, o procedimento de digestão parcial se mostrou mais adequado . Esse procedimento analítico diminui o tempo de análise, facilita a rotina operacional de laboratório além de minimizar os riscos de acidentes, uma vez que se evita o uso de reagentes agressivos como por exemplo, ácido fluorídrico (HF).

O procedimento de digestão parcial tem sido aplicado com êxito por vários autores para determinação de metais, em solos e sedimentos, ao longo da costa do nordeste do Brasil e de outras regiões, (Lacerda *et al.*, 2004) em sedimentos das bacias inferiores dos rios Açu e Curimataú (RN) e no estuário do rio Jaguaribe (CE), (Lopes, 2006), em perfis de solos nas áreas utilizadas pelas atividades de carcinicultura no litoral leste do Ceará e litoral sul da Bahia; Pimenta, (2006), nos sedimentos das galerias pluviais da orla marítima de Fortaleza. Sendo que a partir desse estudo torna-se possível comparar todos estes resultados do ponto de vista geoquímico.

Os teores de metais obtidos nesse estudo a partir dos dois procedimentos analíticos nos sedimentos da plataforma continental do Ceará são inferiores aos de outros setores da plataforma continental brasileira. O padrão de distribuição e as análises estatísticas mostram que nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará o transporte e o destino dos metais, cromo zinco e vanádio, são controlados pelos elementos típicos litogênicos Al, Fe e Mn, sugerindo fontes naturais desses metais para essa região.

Por outro lado, as distribuições de níquel chumbo bário e cobre são governadas pelas deposições carbonáticas. Embora sejam reportados na literatura contribuições do *runoff* urbano para alguns trechos dessa região, para plataforma média e externa esse processo provavelmente ainda é pouco expressivo. Entretanto, estudos mais detalhados deveriam ser realizados no tocante a partição geoquímica e especiação do vanádio, visando elucidar o comportamento desse metal nos sedimentos da plataforma continental nordeste semi-árida brasileira, particularmente na costa cearense, pois sua determinação ainda não foi otimizada.

Já para os sedimentos da costa metropolitana, as deposições de cromo cobre e chumbo são predominantemente controladas pelos metais típicos continente, tais como, Al, Fe e Ti e matéria orgânica. Resultados obtidos por Maia, (2004) corroboram com esses resultados sugerindo contribuições das atividades antropogênicas como fontes desses metais principalmente de cromo que distintamente se associou ao grupo do Ti e Fe nas estações de influências das atividades portuárias ou do emissário submarino, embora, grandes diferenças em termos de concentração não tenham sido observadas entre a plataforma metropolitana e plataforma oeste cearense. Assim é possível que se utilizando

amplamente o Ti como traçador, seja ratificada estas influências antrópicas ou a caracterização de sedimentos relíquia.

Esses resultados somados com os dados apresentados pelos trabalhos de Maia, (2004).; Marins *et al.* (2004).; Lacerda *et al.*, (2004).; Aguiar, (2005.); Lopes, (2006) e Pimenta, (2006), ratificam a eficiência do procedimento de digestão parcial, bem com, sua aplicação na determinação de metais não residuais, ou seja, associados aos sedimentos após processos intempéricos, geralmente oriundos das atividades antropogênicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABÍLIO, G.S.; CUPELO, A.C.G.; & REZENDE, C.E. **Metal distribution in sediments of an offshore exploration area Santos basin Brazil**. 4th International Symposium Environmental geochemistry In Tropical Countries R.J. Brasil, Book of Abstracts; volume único, p. 320-321. 2004
- AGUIAR, J.E. **Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuário dos rios Ceará e Pacoti, CE**. Monografia – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2005. 62 p.
- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; MAIA, S.R.R. **Copper and zinc geochemical distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho river estuary (CE)**. 4th International Symposium Environmental geochemistry In Tropical Countries R.J. Brasil, Book of Abstracts; volume único, p. 406-408. 2004.
- ANEEL. **Descargas médias de longo período. Bacia Atlântico NO/NE**. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em < <http://www.aneel.gov.br> > acesso em jul. 2000.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17th Edition. American Public Health Association, Washington, DC. 1995.
- BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. **Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Southeast Brazil**. Environmental pollution 109.1-9. 2000.
- BARCELLOS, C. & LACERDA, L. D. **Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region**. Environment Monitoring and Assessment, v.29, p.183-199, 1994.
- BAUMGARTEN, M. DA G. Z.; ROCHA, J. M. DE B. & NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química**. Editora da FURG. Fundação da Universidade do Rio Grande. 132 p. 1996.
- BRANDÃO, R. L. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: **Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza**: CPRM, 1995. 105p.

- BRECKEL, E.J.; EMERSON, S.; BALISTRIERI, L.S. **Authigenesis of trace metals in energetic tropical shelf environments**. Continental shelf Research. 25. 1321-1337. 2005.
- CAMPOS, L.G. **Delineamento do pé do talude na margem continental do Ceará através da integração de dados geológicos e geofísicos**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Geofísica, Universidade Federal do Pará, Belém, 1992. 129p.
- CAMPOS, R. C.; SANTELLI, R. E.; LACERDA, L. D. **Controle e garantia de qualidade analítica de dados ambientais**. II Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Bacia Potiguar. PETRBRAS, CD Room, 12p. 2005.
- CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. & ABRÃO, J.J. **Titanium and Calcium as tracers for continental and oceanic materials in the Brazilian continental platform**. In: An. III Simp. Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra, Acad. Ciênc. Est. São Paulo, São Paulo, vol. 2: 248-255. 1993.
- CARVALHO, C.E.V.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; REZENDE, C.E. & LACERDA, L.D. **Contribution of a medium-size tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean**. The Science of the Total Environment 284: 85-93. 2002.
- CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia-UFBA, 1995. 239p.
- CASTRO, D.L. **Interpretação quantitativa de anomalias gravimétricas ar-livre da margem continental norte brasileira, setor nordeste**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Geofísica, Universidade Federal do Pará, Belém, 1990. 109p.
- CAVALCANTE, V.M.M.; FREIRE, G.S.S.; GOMES, D.F. **Depósitos de minerais pesados de interesse econômico na plataforma continental interna leste do Estado do Ceará**. Revista de Geologia. Vol,6. p. 75-91. 1993.
- CAVALCANTI, V.M.M. & FREIRE, G.S.S. **Fácies sedimentares e recursos minerais da plataforma interna do Estado do Ceará**. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário de Camburiú. Boletim de Resumos Expandidos, SBG, 1994. v.3, p. 313-315.

- CAVALCANTI, V.M.M.; FREIRE, G.S.S.; SALES, H.B. **Depósitos de algas calcárias da plataforma continental interna do Ceará, região à leste do Fortaleza.** In: Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador: SBG, 1996. v.3, p. 472-474.
- CDC – COMPANHIA DOCAS DO CEARÁ. **Autoridade portuária.** SIGEP – Sistema Integrado de Gestão Portuária. Movimento Mensal de Mercadorias. 2004b
- CHAPMAN, P.M.; POWER, E.A.; DEXTER, R.N. & ANDERSEN, H.B. **Evaluation of effects associated with an oil platform, using the sediment quality triad.** Environmental Toxicology and Chemistry 10: 407-424. 1991.
- CHESTER, R. **Marine Geochemistry.** Chapman & Hall. London, 1990. 698p.
- CHESTER, R.; NIMMO, M.; FONES, R.G.; KEYSE, S.; ZHANG, J. **The solubility of Pb in costal marine rainwaters: pH-dependent relationships.** Atmospheric Environmental. 34: 3875-3887. 2000.
- COPANHIA DE INTEGRAÇÃO PORTUÁRIA DO CEARÁ. CEARÁ / PORTOS. Disponível em: < www.cearaportos.ce.gov.br. > Visitado em maio de 2007.
- CONSÓRCIO CONCREMAT/ CSL/ CAB. **Governo do Estado do Ceará - Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Relatório de Impacto Ambiental.** Sistema de disposição oceânica de esgotos sanitários. 1993.
- COUTINHO, P.N. **Geologia marinha da plataforma continental Alagoas-Sergipe.** Tese de Livre Docência. UFPE, 1976. 119 p.
- COUTINHO, P.N. **Sedimentos carbonáticos da Plataforma Continental Brasileira.** Revista de Geologia, Fortaleza, v.6, p. 65-73. 1995.
- CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL-CROSSLAND, J.I.; LÊTESSIER, M.D.A. **Coastal fluxes in the anthropocene.** Springer Verlag, Berlin, 2005. 231p.
- DAVIDSON, C. M.; THOMAS, C. M.; THOMAS, R. P.; MCVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D. & URE, A. M. **Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals en sediments.** Analytica Chimica Acta, p. 277-286. 1994.
- DAVIS, A.P.; SHOKOUHIAN, M & NI, S. **Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources.** Chemosphere; 44: 997-1009. 2001.
- DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P. & MARTINS, L. **Esquema evolutivo da sedimentação quaternária nas feições deltaicas dos Rios São**

- Francisco, Jequitinhonha, Doce e Paraíba do Sul.** Revista Brasileira de Geociências, nº11, v.4, p. 227-237. 1998.
- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W. C. & LACERDA, L. D. **Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J.** Science and Technology Letters, v. 5, p. 567-575. 1984.
- FÖRSTNER, U. Lecture Notes in Earth Sciences. **Contaminated sediments.** Bhattacharji, S; Friedman, G. M.; Neugebauer, H. J.; Seilacher, A. (Eds). Springer-Verlag. Berlin. v. 21, 1989, 157p.
- FRANÇA, A. M. C.; COUTINHO, P. N.; SUMMERHAYES, C. P. **Sedimentos superficiais da margem continental nordeste brasileira.** Rev. Brasileira de Geologia. 6: 78-88, 1976.
- FREIRE G.S.S. & CAVALCANTI V.M.M. **A cobertura quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará.** DNPM, Fortaleza. 1998.
- FREIRE, G. S. S.; GOMES, D. F.; LIMA, S. F.; MAIA, L. P. & LACERDA, L. D. **Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará Coast, North-Eastern Brazil.** In: Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments. Lacerda, L. D.; Santelli, R. E.; Duursma, E.; Abrão, J. J. (Eds.). Springer-Verlag. Berlin, p. 365-377. 2004.
- FREIRE, G. S. S.; SILVA FILHO, W.F.; GOMES, D. F.; LIMA, S. F.; MONTEIRO, L.H.U. **Províncias sedimentares da plataforma continental do nordeste do Brasil.** In Congresso Brasileiro de Geologia, 41. João Pessoa. Anais. SBQ. p90. 2002.
- FREIRE, G.S.S. **Geologia marinha da plataforma continental do Ceará.** Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar). Centro de Tecnologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, 1985. 132p.
- FREIRE, G.S.S.; COUTINHO, P.N.; MORAIS, J.O. **Sedimentos superficiais da plataforma continental do Estado do Ceará.** In: Simpósio de geologia do nordeste, Natal. Atas. Natal: SBG, p. 228-240. 1984.
- FRIZZO, S. J. **Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio maranguape, na Região Metropolitana de Fortaleza.** CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Residência de Fortaleza. 1997.
- FUKUE, M; NAKAMURA, T.; KATO, Y.; YAMASAKI, S. **Degree of pollution for marine sedimentos.** Engineering Geology, 53, p.131-137. 1999.

- GALLEGO, J. L. R.; ORDONEZ. A.; LOREDO, J. **Investigation of trace element source from an industrialized area (Avilés northern Spain) using multivariate statistical methods.** Environment International. 27. p. 589-596. 2002.
- GONÇALVES, F. B. & SOUZA, A. P. de. **Disposição Oceânica de esgotos sanitários: História, teoria e prática.** Rio de Janeiro: ABES, 1997. 348p.
- GONÇALVES, G.O. **Instruções Técnicas IT 003**, Biblioteca CETEM/CNPq, Rio de Janeiro 6p. 1993.
- HILL, J. S.; ARWOLO, A. T.; BUTLER, T. O.; CHENERY, N. R. A.; COOK, M. J.; CRESSER, S. M.; MILES, L. D. **Atomic spectrometry update.** J. Anal. Spectrom. 17, p. 284-317. 2002.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estimativa da população de Fortaleza e Região Metropolitana.** Disponível em: < www.ibge.gov.br >. visitado em maio de 2007.
- JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F. & ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.** Química Nova, v. 27, n. 03, p.378-386. 2004.
- JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT.V. **Organic matter in sediments in the mangrove areas and adjacent continental margins of Brazil: I. Amino acids and hexosamines.** Oceanologica Acta, 20 (2):359-369. 1997.
- KENNICUTT M.G. **Gulf of Mexico offshore operation monitoring experiment. Final Report.** Phase I. Sub-lethal responses to contaminant exposure. Unpublished Manuscript. 1995.
- LACERDA , L.D. **Metais no sedimento.** Capítulo 15, In: 1º Relatório ambiental integrado do programa de monitoramento da Bacia Potiguar. Campanha Oceanográfica BPOT01/2002. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2002. 262 p.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. **Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil.** Geochimica Brasiliensis, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 123-135. 2006.
- LACERDA ; SANTELLI, R. E ; CAMPOS, R. C. **Metais em sedimentos.** II Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Bacia Potiguar. PETRBRAS, Natal, CD Room, 15p. 2005.
- LACERDA, L.D., KREMER H.H., KJERFVE B., SALOMONS W., MARSHALL-CROSSLAND, J.I. & CROSSLAND J.C. **South American Basins:** LOICZ

- Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports & Studies No. 21. LOICZ, Texel, The Netherlands, Volume 1: ii+95 p., Volume 2: ii+127 p. 2002.
- LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; CARVALHO, C.E., OVALLE, A.R.C. & PFEIFFER, W.C. **Mercury distribution in sediments of the Paraíba do Sul river estuary, SE Brazil**. Marine Pollution Bulletin 20: 93-96. 1993.
- LACERDA, LD.; MARINS, R.V.; VAISMAN, A.G.; MAIA, S.R.R.; AGUIAR, J.E. & DIAS, F.J.S. **Contaminação por metais pesados impacto potencial nas bacias inferiores dos rios Curimataú e Açu (RN) e Jaguaribe (CE)**. Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal do Brasil (ISME/BR); Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR-UFC); Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC). Fortaleza, 2004. 63p.
- LANDIM, P. M. B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. Departamento de Geologia Aplicada. Instituto de Geociência e ciências exatas, UNESP/ Campos de Rio Claro, São Paulo - SP. 2000.
- LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. **"Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. Quím. Nova. vol. 26, no.1, p.123-129. 2003.
- LIMA L.C., MORAIS J.O. & SOUZA M.J.N. **Compartimentação e gestão regional do Ceará**. FUNECE, Fortaleza. 2000.
- LIMA, I.D.; GARCIA, C.A.E.; MOLLER, O.O. **Ocean surface processes on the Southern Brazilian shelf: Characterization and seasonal variability**. Continental shelf Research. V.16. n. 10. p. 1307-1317. 1996.
- LOPES, D.V. **Acúmulo de metais-traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiro de camarão**. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará, 2006. 77p.
- LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T., **Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter**. Earth-Science Reviews, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam: 32, p. 235-283, 1992.
- LUNA, A.S. **Química analítica ambiental**. EdUERJ - Rio de Janeiro, 2003. 162p.
- MABESONEEE J.M. & COUTINHO P.N. **Littoral and shallow marine geology of northern and northeastern Brazil**. Trab Inst Oceanogr. Univ. Fed. Pernambuco 13: 1-214. 1970.

- MABESONEEE J.M., KEMPF M. & COUTINHO P.N. **Characterization of surface sediments on the northern and eastern Brazilian shelf**. Trab Inst Oceanogr. Univ. Fed. Pernambuco 13: 41-48. 1972.
- MABESONEEE J.M., KEMPF M. & COUTINHO P.N. **Characterization of surface sediments on the northern and eastern Brazilian shelf**. Trab Inst Oceanogr. Univ. Fed. Pernambuco 13: 41-48. 1972.
- MACRODIAGNÓSTICO DA ZONA COSTEIRA DO BRASIL NA ESCALA DA UNIÃO. Brasília. **Ministério do Meio Ambiente, dos recursos hídricos e da Amazônia Legal – MMA**. Secretaria de Coordenação da Amazônia – SCA. Programa Nacional do Meio Ambiente – PNMA. Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro - GERCO. 1996. 280p.
- MAIA, S.R.R. **Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa norte de Fortaleza, CE**. Tese de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará, 2004. 105p.
- MARINS, R. V. **Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em sistema costeiro subtropical – O caso da Baía de Sepetiba, SE, RJ**. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense. 1998, 77p.
- MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; ABREU, I.M.; AGUIAR, J.E.; SANTOS, J.A.; LOPES, D.V.; MAIA, S.R.R. **In Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Bacia do Ceará**. PETRBRAS, Fortaleza, CD Room, 12p. 2005.
- MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; MAIA, S. R. R.; LACERDA, L. D. & MARQUES, W. S. **Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira**. Química Nova. v.27, n.5, p.763-770. 2004.
- MARINS, R.M.; LACERDA, L.D.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M.; MARQUES, W.S. **Caracterização hidroquímica, distribuição e especiação de mercúrio nos estuários dos rios Ceará e Pacoti**, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. Geochim. Bras. 16(1): 37-48. 2002.
- MARINS, R.V., MAIA, S.R.R., MAIA, L.P. **Geochemical distribution and partitioning of Hg, Cu, Cd, Pb, and Zn in sediments from Fortaleza Northern coast (CE)**. In: SANTELLI, R.E., ABRÃO, J.J., MACHADO, W.T.V. (eds.). Book of Abstracts, 4th Intern. Symp. Environmental Geochemistry in Tropical Countries, UFF, Niteroi, p: 584-587. 2004b.

- MARQUES, W. **Indicadores ambientais para caracterização do sistema estuarino Ceará-Maranguapinho**. Relatório de Graduação, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 2002. 59p.
- MARTINS, L.R.; COUTINHO, P.N. **The Brazilian continental margin**. Earth Science Reviews, Amsterdam, v. 17, p. 87-107. 1981.
- MILLER, J.C.; MILLER, J.N. **Statistics for analytical chemistry**. 3rd edition. Ellis Horwood. 232p. 1994.
- MOLISANI M.M., SALOMÃO M.S.M.B., OVALLE A.R.C., REZENDE C.E., LACERDA, L.D. & CARVALHO C.E.V. **Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul River and estuary, Southeastern Brazil**. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology 63: 682-690. 1999.
- MULLER G., IRION G., MORAIS J.O. & TINTELNOT M. **Heavy metal concentrations in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the state of Piauí and Espírito Santo**. In: Abrão JJ (ed) Proc 3rd Inter Symp Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Univ Fed Fluminense, Niterói, p 1-4. 1999.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCÍA-ALONSO, J.; MEDINA, G. & BÍCEGO, M.C. **Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay)**. Environment International, v.29, p.1019-1028. 2004
- NOLTING, R. F.; RAMKEMA, A.; EVERAARTS, J. M. **The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni, and Pb in sediment core from the continental slope of the Banc d'Arguin, Mauritania**. Continental Shelf Research. 19. p.665-691. 1999.
- PEREIRA R.C.M., CAJATY A.A., NOGUEIRA NETO J.A. **Contribuição à caracterização de argilo minerais em solos da porção sudoeste da Folha Fortaleza (SA.24-Z-C-IV), CE**. Rev. Geol. 4: 21-27. 1991.
- PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A.R.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. **A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means geochemical speciation**. Wat. Res. Vol.31. p3017-3028. 1997.
- PHILLIPS, C.; EVANS, J.; HOM, W. & CLAYTON, D. **Long-term changes in sediment barium inventories associated with drilling-related discharges in**

- Santa Maria basin, California, USA.** Environmental Toxicology & Chemistry 17: 1653-1661. 1998.
- PIMENTA, M. G. R. **Coliformes termotolerantes, fosfato e metais-traço Cu, Pb e Hg em água e sedimento das galerias pluviais de Fortaleza CE.** Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará, 2006. 70p.
- PNMA & GERCO. **Perfil dos estados litorâneos do Brasil:** Subsídios à implantação do programa nacional de gerenciamento costeiro. Brasília. Programa nacional do meio ambiente – PNMA. Programa nacional de gerenciamento costeiro – GERCO, 1995. 211p. (série g. cost., V. 9).
- REZENDE, C. E.; OVALLE, A. R.; CARVALHO, C. E. & LACERDA, L. D. **Geochemistry and spatial distribution from two offshore oil fields in Southeastern Brazil.** In: Environmental geochemistry in tropical and subtropical environments. Lacerda, L. D.; Santelli, R. E.; Duursma, E. K. & Abraão, J. J. (Eds). Springer-Verlag, Heidelberg, p.365-364. 2004.
- REVIZEE. **Levantamento do estado da arte da pesquisa dos recursos vivos marinhos do Brasil.** Oceanografia Geológica, 1995. 75p.
- ROCHA, C.A.; MARTINS, I.X. **Estudo da macrofauna bentônica na plataforma continental do litoral oeste do estado do Ceará, Brasil.** Arquivos de Ciências do Mar, Fortaleza, v. 31, n. 1-2, p. 65-72. 1998.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle.** Springer-Verlag. Berlin, 1984, 349p.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W. M. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments.** Springer-Verlag. Berlin. 1995, 343p.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. **Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction.** Analytica Chimica Acta. 462, p.59-72, 2002.
- SCHIFF, K. C.; WEISBERG, S. B. **Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments.** Marine Environmental Research, 48: 161-176. 1999.
- SHIMADZU CORPORATION. **Instruction manual AA – 6200.** Shimadzu Corporation Analytical Instruments Division, Kyoto, 1997. 172p.

- SILVA FILHO, W.F. **Domínios morfoestruturais da plataforma continental do Estado do Ceará.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. 288p.
- SILVA LUIZ, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C.; MACHADO, W. **Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos Cubatão.** (SP). Química Nova. v.29, n.2, p.256-263. 2006.
- SMITH, A. J.; MORAIS, J.O. **Estudos preliminares sobre a geologia ambiental costeira do Estado do Ceará, Nordeste do Brasil.** Arquivo de Ciências do Mar, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, v. 23, p. 85 – 96. 1984.
- SÖRME, L. & LAGERKVIST, R. **Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm.** The Science of the Total Environment, v.298, p.131-145, 2002.
- SOTO-JIMENEZ, M. F.; PAEZ-OSUNA, F. **Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from mazatlan harbour (SE Golfo California.** Estuarine Coastal and Shelf Science, 53. p. 259-274. 2001.
- SUMMERHAYES C.P., COUTINHO P.N., FRANÇA A.M.C., ELLIS J.P. **Salvador to Fortaleza, North-eastern Brazil.** Contrib. Sediment. 4: 44-77. 1975.
- SUTHERLAND, R.A. **Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment.** Applied Geochemistry. 17; 353-365. 2002.
- SUTHERLAND, R.A.; TACK, F. M. G. **Metal phase associations in soil from an urban watershed, Honolulu, hawaii.** The Science of the Total Environment, 256, p.103-113, 2000.
- SWLFT, D. J. P., STANLEY, D, J. & CURRAY, J. R. **Relict sediments on continental shelves: a reconsideration.** Jour. Geol., (79)-322-346.1971.
- SZEFER, P.; GLASBY, G. P.; PEMPKOWIAK, J.; KALISZAN, R. **Extraction studies of heavy metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltic Sea off Poland.** Chemical Geology, 120. p111-126. 1995.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.** Anal. Chem., v.51, p. 844-851, 1979.

- TORRES, A.M.; BASTOS, M.L.L.; BOAVENTURA, G.R.; LICHT, O.A.B.; KERN, D.C.; MELO JUNIOR, G.; FRAZÃO, F.J.L.; COSTA, M.L.; BORBA, R.P.; FIGUEREDO, B.R. A Geoquímica dos sedimentos e solos. In: Souza, C. R. G.; Suguio. K.; Oliveira, A. M. S.; Oliveira, P. E. **Quartenário do Brasil**. 2005. Cap. 14. p.298-320.
- TURNER, A. **Trace metal contamination in sediments from U.K.** estuaries: An empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. v. 50, p.355-371, 2000.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.; INSTITUTO DE CINÊNCIAS DO MAR. **Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do litoral do Estado do Ceará**. SEMACE, FORTALEZA; Relatório Técnico, 2005. 68p.
- VAISMAN A. G. **A Ostra de Mangue como biomonitor de Hg**; Instituto de Ciências do Mar-LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Dissertação de Mestrado, 2003. 48p.
- VILLWOCK, J. A.; LESSA, G. C.; SUGUIO. K.; ANGULO, R. J.; DILLENBURG, S. R. Geologia de regiões costeiras. In: Souza, C. R. G.; Suguio. K.; Oliveira, A. M. S.; Oliveira, P. E. **Quartenário do Brasil**. 2005. Cap. 5. p.102-106.
- VITAL, H.; ESTEVES, L. S.; ARAÚJO, T. C. M.; Patchineelam, S. M. Oceanografia geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: Souza, C. R. G.; Suguio. K.; Oliveira, A. M. S.; Oliveira, P. E. **Quartenário do Brasil**. 2005. Cap. 8. p.153-173.
- WELZ, B. **Atomic absorption spectroscopy**, 3rd Edition, Springer Verlag 1999.

9 APÊNDICES: APÊNDICE. A - Estação de amostragem costa oeste em graus e UTM.

Estações	Posição em graus		Posição em UTM	
	S(lat.)	W(long.)	X(long.)	Y(lat.)
EA1	03°39'32.8"	38°34' 40"	546882	9595541
EA2	03°32' 58"	38°29' 55"	555691	9607651
EA3	03°26' 22"	38°25' 09"	564516	9619804
EA5	03°15' 16"	38°25' 30"	540556	9637869
EA6	03°21'28"	38°31' 38"	552516	9628846
EA7	03°28' 03"	38°36' 23"	543715	9616691
EA8	03°34' 39"	38°41' 08"	534897	9604571
EA9	03°29' 45"	38°47' 37"	522903	9613601
EA10	03°23' 09"	38°42' 51"	531726	9645721
EA11	03°16' 34"	38°38' 38"	540556	9637866
EA14	03°11' 40"	38°44' 34"	528577	9646905
EA15	03°18' 16"	38°49' 19"	519772	9634761
EA16	03°24' 51"	38°54' 06"	510914	9622619
EA17	03°19' 57"	39°00' 33"	498962	9631640
EA18	03°13' 21"	38°55' 48"	507782	9643794
EA19	03°06' 46"	38°51' 02"	516589	9655923
EA23	03°08' 28"	39°02' 16"	495809	9652809
EA24	03°15' 14"	39°39' 50"	487323	9640325
EA25	03°10' 09"	39°13' 30"	464984	9649712
EA26	03°03' 34"	39°08' 44"	483808	9661835
EA27	02°56' 59"	39°03' 58"	492632	9673941
EA28	02°51' 15"	39°00' 00"	499997	9684510
EA30	02°52' 05"	39°10' 26"	480628,4	9682975
EA31	02°58' 39"	39°15' 13"	471819,6	9670872
EA32	03°5' 12"	39°19' 59"	462987	9658696

APÊNDICE B – Estação de amostragem da costa metropolitana em graus e UTM

Estações	Posição em graus		Posição em UTM	
	S(lat.)	W(long.)	X(long.)	Y(lat.)
EB1	03°41'42"	38°32' 30"	550896	9591573
EB2	03°41' 06"	38°32' 18"	551267	9592678
EB3	03°40' 06"	38°32' 00"	551823	9594520
EB4	03°41' 30"	38°33' 12"	549601	9591942
EB5	03°40'48"	38°32' 54"	550157	9593231
EB6	03°39' 48"	38°32' 36"	550713	9595073
EB7	03°41' 12"	38°33' 50"	548429	9592495
EB8	03°40' 18"	38°33' 36"	548862	9594153
EB9	03°39' 18"	38°33' 24"	549233	9595995
EB10	03°38' 18"	38°33' 00"	549974	9597837
EB11	03°40' 18"	38°34' 30"	547196	9594154
EB12	03°39' 18"	38°34' 06"	547937	9595996
EB13	03°40' 12"	38°35' 06"	546086	9594338
EB14	03°39' 06"	38°34' 48"	546642	9596365
EB15	03°38' 12"	38°34' 36"	547013	9598022
EB16	03°42' 08"	38°31' 54"	552006	9590774
EB17	03°41' 20"	38°31' 42"	552337	9592247
EB18	03°40' 45"	38°31' 35"	552594	9593322
EB20	03°42' 20"	38°31' 24"	552931	9590405
EB21	03°41' 42"	38°31' 12"	553302	9591571
EB22	03°41' 12"	38°31' 06"	553488	9592493
EB23	03°40' 36"	38°31' 00"	553674	9593598
EB24	03°42' 28"	38°30' 33"	554505	9590158
EB25	03°41' 50"	38°30' 24"	554783	9591325
EB26	03°42' 50"	38°29' 30"	556447	9589482
EB27	03°42' 53"	38°28' 54"	557558	9589389

APÊNDICE C – Teores médios de carbonatos, matéria orgânica e granulometria da Plataforma Oeste e Plataforma Metropolitana do Ceará, adaptado de (Marins *et al.*, 2005; Maia, 2004).

Costa Oeste				Costa Metropolitana		
Estação	MO %	CaCO ₃ %	Granul. (Mz)	Estação	CaCO ₃ %	MO %
EA1	0,09	9,15	3,03	EB1	11,86	1,64
EA2	0,06	7,59	1,90	EB2	8,07	1,77
EA3	0,09	8,31	1,47	EB3	14,21	1,26
EA5	0,24	94,90	1,60	EB4	11,14	2,13
EA6	0,08	5,33	1,33	EB5	12,97	1,28
EA7	0,07	4,55	1,87	EB6	37,66	1,1
EA8	0,19	24,30	3,07	EB7	19,91	3,37
EA9	0,22	11,63	2,03	EB8	49,89	1,34
EA10	0,07	4,55	1,93	EB9	31,75	0,86
EA11	0,05	9,20	1,57	EB10	48,82	1,78
EA14	0,09	12,30	1,00	EB11	15,69	1,34
EA15	0,39	69,50	0,10	EB12	14,09	1,92
EA16	0,14	15,48	0,80	EB13	7,47	0,8
EA17	0,11	31,58	0,67	EB14	7,44	1,12
EA18	0,13	9,87	1,77	EB15	28,92	0,89
EA19	0,19	6,90	1,80	EB16	14,06	3,36
EA23	0,06	5,38	1,23	EB17	67,22	4,4
EA24	0,20	31,04	1,47	EB18	9,13	1,49
EA25	0,22	39,84	1,25	EB20	6,83	1,66
EA26	0,17	10,62	1,57	EB21	9,28	6,15
EA27	0,31	45,20	2,50	EB22	33,88	1,03
EA28	0,27	83,04	0,90	EB23	8,63	1,64
EA30	0,37	59,46	0,10	EB24	10,56	1,26
EA31	0,14	20,52	2,00	EB25	21,65	3,55
EA32	0,27	53,64	1,70	EB26	6,83	8,33

APÊNDICE D – Concentração média dos metais (Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Ti, e Zn), obtidos pelo procedimento de digestão parcial (Plataforma Metropolitana), adaptado de (Maia, 2004) e no caso do Ti e Cr, este estudo.

Estação	Fe (mg/g)P	Al (mg/g)P	Ti (µg/g)P	Cr (µg/g)P	Cu(µg/g)P	Zn (µg/g)P	Pb (µg/g)P
EB1	3,02	2,06	193,39	3,23	0,70	7,14	7,12
EB2	3,98	2,79	255,19	3,22	1,39	11,76	5,46
E3	1,67	1,04	36,57	2,09	0,32	2,73	3,98
EB4	4,91	2,16	89,89	1,63	0,49	5,97	5,94
EB5	4,03	3,56	146,61	2,42	0,62	10,50	5,74
EB6	1,51	0,90	17,94	1,04	0,28	1,81	3,29
EB7	8,21	2,08	95,38	4,29	3,40	7,96	13,00
EB8	5,73	3,30	261,40	3,19	0,71	10,32	5,85
EB9	1,28	0,78	26,43	1,60	0,46	1,95	3,32
EB10	4,98	1,86	67,39	2,38	0,43	5,68	4,80
EB11	6,32	2,08	217,98	3,26	0,66	9,21	6,52
EB12	5,06	2,82	228,57	6,44	0,92	9,15	7,15
EB13	6,16	4,16	204,47	4,74	0,73	10,80	5,70
EB14	5,04	2,41	221,27	3,86	0,52	6,83	4,81
EB15	2,42	1,77	12,09	1,89	0,84	6,33	4,84
EB16	8,15	3,05	157,19	5,15	1,75	10,64	9,05
EB17	8,50	6,89	406,18	7,50	2,30	14,85	8,52
EB18	4,97	2,08	249,54	3,54	0,69	7,92	5,91
EB20	3,05	2,00	126,46	1,79	0,55	4,21	3,70
EB21	9,52	6,20	527,47	10,32	4,64	18,64	9,42
EB22	3,30	1,27	86,98	2,17	0,55	3,28	3,97
EB23	4,84	2,18	146,60	2,75	0,72	5,62	4,97
EB24	2,79	1,50	118,60	1,28	0,49	4,68	3,84
EB25	8,45	7,26	438,68	8,07	2,39	15,91	10,01
EB26	13,92	9,09	749,23	16,18	4,61	17,91	10,32
EB27	4,32	9,12	256,61	3,17	4,59	18,19	10,89

APENDICE E – Concentração média por estação de amostragem e desvio padrão dos metais (Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn), obtidos pelo procedimento de digestão parcial (Plataforma Oeste)

Estação	Ni (µg/g)P	Pb (µg/g)P	Cu (µg/g)P	Zn (µg/g)P	Mn (µg/g)P	Cr (µg/g)P	Ba (mg/g)P	V (µg/g)P	Al (mg/g)P	Fe (mg/g)P
EA1	3,73 ± 0,21	4,23 ± 0,05	0,83 ± 0,06	6,50 ± 0,41	157,01 ± 8,43	3,83 ± 0,28	0,64 ± 0,27	11,63 ± 0,94	4,67 ± 0,30	2,79 ± 0,09
EA2	0,15 ± 0,03	0,78 ± 0,15	0,18 ± 0,01	0,27 ± 0,04	1,22 ± 0,52	2,56 ± 0,14	0,02 ± 0,01	1,76 ± 0,06	0,46 ± 0,05	0,05 ± 0,01
EA3	0,66 ± 0,09	1,53 ± 0,17	0,18 ± 0,02	0,37 ± 0,03	5,44 ± 1,69	4,27 ± 0,36	0,22 ± 0,03	2,32 ± 0,37	0,52 ± 0,01	0,05 ± 0,02
EA5	23,36 ± 0,65	17,40 ± 0,25	2,19 ± 0,08	1,96 ± 0,01	5,49 ± 0,37	5,18 ± 0,13	3,47 ± 0,17	74,97 ± 3,06	0,20 ± 0,03	0,02 ± 0,01
EA6	1,05 ± 0,06	1,10 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,37 ± 0,04	5,52 ± 0,82	2,70 ± 0,07	0,17 ± 0,02	5,65 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,05 ± 0,02
EA7	0,64 ± 0,06	0,62 ± 0,09	0,14 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,05 ± 0,16	3,79 ± 0,48	0,11 ± 0,01	5,65 ± 0,02	0,43 ± 0,04	0,20 ± 0,04
EA8	6,01 ± 0,48	5,77 ± 0,47	1,42 ± 0,19	6,45 ± 0,50	100,29 ± 4,47	6,77 ± 0,72	0,43 ± 0,08	12,66 ± 0,48	2,27 ± 0,34	2,81 ± 0,04
EA9	4,63 ± 0,72	4,33 ± 0,56	1,13 ± 0,11	7,00 ± 1,15	92,69 ± 23,10	6,09 ± 0,04	0,27 ± 0,04	7,78 ± 1,53	4,63 ± 0,23	2,73 ± 0,16
EA10	1,15 ± 0,20	1,40 ± 0,13	0,21 ± 0,04	0,45 ± 0,07	0,24 ± 3,19	4,00 ± 0,05	0,16 ± 0,01	5,65 ± 0,01	0,96 ± 0,10	0,17 ± 0,03
EA11	1,03 ± 0,07	1,16 ± 0,07	0,13 ± 0,01	0,34 ± 0,02	3,62 ± 1,25	5,13 ± 0,13	0,04 ± 0,09	5,65 ± 0,02	0,75 ± 0,03	0,13 ± 0,01
EA14	2,49 ± 0,10	3,10 ± 0,18	0,38 ± 0,04	0,83 ± 0,03	6,81 ± 1,45	6,42 ± 0,32	0,76 ± 0,15	1,42 ± 0,06	0,81 ± 0,06	0,21 ± 0,01
EA15	18,96 ± 2,79	14,22 ± 0,93	1,83 ± 0,26	2,48 ± 0,21	6,25 ± 0,83	5,40 ± 0,35	1,55 ± 0,03	79,95 ± 9,97	1,25 ± 0,03	0,86 ± 0,08
EA16	4,25 ± 0,11	4,49 ± 0,09	0,82 ± 0,02	4,36 ± 0,30	176,96 ± 26,4	4,21 ± 0,04	0,35 ± 0,22	21,74 ± 0,66	0,90 ± 0,08	2,87 ± 0,09
EA17	5,22 ± 0,93	6,11 ± 1,49	0,83 ± 0,12	4,44 ± 0,43	119,41 ± 34,6	5,43 ± 0,62	0,38 ± 0,03	15,56 ± 1,88	1,06 ± 0,05	2,68 ± 0,02
EA18	2,96 ± 0,21	3,85 ± 0,18	0,51 ± 0,03	2,10 ± 0,35	7,07 ± 1,30	5,92 ± 0,32	0,48 ± 0,07	7,00 ± 0,47	1,67 ± 0,21	1,26 ± 0,14
EA19	2,76 ± 0,27	3,67 ± 0,52	0,29 ± 0,10	1,39 ± 0,23	12,78 ± 2,78	6,08 ± 0,63	0,24 ± 0,01	3,06 ± 0,92	1,06 ± 0,04	0,44 ± 0,03
EA23	0,81 ± 0,03	1,23 ± 0,06	0,10 ± 0,01	0,80 ± 0,12	4,63 ± 0,10	2,59 ± 0,09	0,01 ± 0,02	1,32 ± 0,41	0,53 ± 0,08	0,71 ± 0,09
EA24	5,51 ± 0,45	8,16 ± 1,01	1,08 ± 0,07	3,89 ± 0,04	39,38 ± 2,38	5,53 ± 0,17	0,05 ± 0,01	15,51 ± 1,38	1,83 ± 0,16	2,32 ± 0,03
EA25	7,07 ± 0,63	9,66 ± 0,59	1,26 ± 0,06	3,10 ± 0,42	123,82 ± 15,54	5,41 ± 0,11	1,80 ± 0,46	13,60 ± 1,66	1,51 ± 0,17	2,13 ± 0,28
EA26	3,08 ± 0,01	3,50 ± 0,02	0,61 ± 0,09	1,97 ± 0,16	7,88 ± 1,42	6,26 ± 0,91	0,04 ± 0,01	6,74 ± 0,72	1,68 ± 0,01	1,74 ± 0,21
EA27	7,45 ± 0,16	9,70 ± 0,53	1,29 ± 0,02	2,21 ± 0,08	12,54 ± 0,57	9,48 ± 0,22	0,09 ± 0,01	9,78 ± 0,40	1,72 ± 0,10	1,36 ± 0,12
EA28	20,73 ± 0,01	16,39 ± 0,02	2,02 ± 0,01	2,78 ± 0,02	14,28 ± 0,01	5,21 ± 0,01	3,71 ± 0,01	68,78 ± 0,01	1,83 ± 0,01	0,42 ± 0,01
EA30	16,46 ± 0,44	14,39 ± 0,32	1,84 ± 0,12	2,90 ± 0,09	7,14 ± 0,58	7,17 ± 0,59	5,57 ± 0,26	78,05 ± 3,91	0,60 ± 0,03	1,29 ± 0,08
EA31	4,20 ± 0,80	5,04 ± 0,90	0,69 ± 0,04	2,09 ± 0,22	14,35 ± 1,46	6,84 ± 0,56	1,27 ± 0,03	6,22 ± 0,93	176 ± 0,20	1,68 ± 0,20
EA32	6,33 ± 0,17	10,41 ± 0,17	1,22 ± 0,07	2,51 ± 0,09	120,34 ± 34,7	6,29 ± 0,05	1,79 ± 0,18	14,74 ± 1,86	1,23 ± 0,09	2,30 ± 0,08