



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

**GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS NOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E
PACOTI, CE.**

JOSE EDVAR AGUIAR

FORTALEZA

2005

JOSE EDVAR AGUIAR

**GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS NOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E
PACOTI, CE.**

Relatório submetido à Coordenação do Curso de Graduação em Geologia, Área de Concentração Geoquímica de Ambientes Costeiro, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de GEÓLOGO.

Orientador: Prof^a. Dra. Rozane Valente Marins
Co-Orientador: Prof. Dr. Jose Antonio Beltrão
Sabadia

FORTALEZA

2005

AGRADECIMENTOS

À Deus pela sabedoria e saúde necessários para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo e apoio irrestrito que me deram ao longo de todo período acadêmico.

À professora Rozane Valente Marins pela acolhida no grupo de pesquisa, paciência durante a realização das tarefas do cotidiano e inestimável orientação para a realização deste trabalho e de outros projetos realizados.

Ao professor Luiz Drude de Lacerda pelo apoio, incentivo e conhecimento compartilhado.

Aos amigos do Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBGQ) do LABOMAR, Ilene, Júnior, Franzé, Janaína, Gardeny e Danielle pelo companheirismo, ajuda e estímulo que me dedicaram durante a realização deste trabalho.

À Ilene e ao Saulo por terem ensinado as técnicas e metodologias já implantadas no laboratório com paciência e atenção.

Ao Franzé pela confecção do mapa nos programas AutoCad e pela estimável ajuda nas análises do carbonato.

Ao corpo docente e aos funcionários do Departamento de Geologia pela acolhida recebida ao longo desse período.

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

A partição geoquímica de metais em sedimentos vem se mostrando uma das importantes formas de avaliar os níveis de contaminação por metais-traço em diversas regiões. A distribuição e partição geoquímica dos metais cobre e zinco nos estuário dos rios Ceará e Pacoti, tem como objetivo avaliar os níveis de contaminação dessas áreas, bem como identificar as possíveis fontes desses metais. A determinação dos teores de cobre (Cu) e zinco (Zn) nos estuários estudados foi feita utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica de chama, a partir de extratos obtidos por digestão parcial segundo metodologia de Gonçalves (1993). Os teores de Cu e Zn no Rio Pacoti variaram de 0 a 1,95 $\mu\text{g/g}$ de Cu e de 0,40 a 7,0 $\mu\text{g/g}$ de Zn e no Rio Ceará variaram de 0,6 a 20,4 $\mu\text{g/g}$ de Cu e de 1,8 a 12,64 $\mu\text{g/g}$ de Zn. Também foi observado um enriquecimento desses metais no estuário médio e superior do rio Pacoti, provavelmente relacionado a um processo de uso e ocupação contínuo da sua bacia de drenagem e no Rio Ceará este enriquecimento ocorre próximo a foz do rio. É provável que as principais fontes de Cu e Zn para o estuário do Rio Ceará sejam de origem antrópica e com contribuição de fontes difusas. A correlação estatística entre os metais Cu e Zn, e os carreadores geoquímicos (alumínio, ferro, matéria orgânica e carbonato de cálcio), sugerem que no Rio Pacoti a principal fonte para esse metais é litogênica tendo o alumínio como fator determinante para deposição desses metais ao longo do estuário. Por outro lado a distribuição dos metais Cu e Zn no estuário do Rio Ceará mostra um comportamento diferenciado em relação ao Rio Pacoti, isto é não apresentando correlação significativa com os carreadores geoquímicos utilizados neste estudo. Esses resultados indicam que não existe contaminação por metais-traço de origem antrópica no estuário do Rio Pacoti, entretanto observa-se que no estuário do Rio Ceará já apresenta níveis significativos de contaminação por esses metais.

Palavras-chave: Geoquímica; Cobre; Zinco; Sedimentos estuarinos, Rio Ceará, Rio Pacoti.

ABSTRACT

The geochemical partitioning of metals in sediments has been used as an important tool to evaluate the degree of contamination at coast areas. This aim is to characterize the study of distribution and geochemical partitioning of copper (Cu) and Zinc (Zn) at Ceara and Pacoti estuaries and to evaluate the degree of contamination of these areas and identify the sources of Cu and Zn. The concentrations of these trace-metals were determined by flame atomic absorption spectrophotometry in partial digested samples following Gonçalves (1993). Concentrations of Cu and Zn at the Pacoti river ranged from 0 to $1.95 \mu\text{g.g}^{-1}$ of Cu and from 0.40 to $12.64 \mu\text{g.g}^{-1}$ of Zn. It was observed an enrichment of Cu and Zn at meso and upper Pacoti river estuary. This enrichment is probably due to the use and continuous occupation of the Pacoti river watershed. At Ceara river an enrichment occurred close to the river mouth. Probably the main sources of Cu and Zn to the Ceara river estuary are anthropogenic with contribution from diffuse sources. Statistical correlations among Cu, Zn and the geochemical carriers (aluminium, iron, organic matter and calcium carbonate) suggest that at Pacoti river the main source of these metals is lithogenic, with Al being responsible for the deposition of Cu and Zn along the estuary. Contrarily at Ceara river estuary there is no correlation between Cu, Zn and the geochemical carriers. These results indicate that there is no anthropogenic contamination by trace-metals at the Pacoti river estuary. At the Ceara river estuary there is a significant degree of contamination by Cu and Zn.

Keywords: Geochemistry, copper, zinc, estuarine sediments, Ceara river, Pacoti river.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA. 3 1	Localização da área de estudo, adaptado de CPRM (2003).	23
FIGURA. 5. 2.	Distribuição dos teores de Fe no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).	43
FIGURA . 5. 3.	Distribuição dos teores de MO no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).	44
FIGURA. 5 4.	Distribuição dos teores de CaCO ₃ no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).	44
FIGURA. 5. 5.	Distribuição dos teores de Cu no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).	45
FIGURA. 5. 6.	Distribuição dos teores de Zn no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).	46
FIGURA. 5 7.	Correlações estatísticas entre o Cu, Fe e Al.	47
FIGURA. 5 8.	Correlações estatísticas entre o Cu, MO e CaCO ₃ .	47
FIGURA. 5 9.	Correlações estatísticas entre Zn, Al e Fe.	48
FIGURA. 5. 10.	Correlações estatísticas entre Zn, CaCO ₃ e MO.	48
FIGURA. 5 11.	Correlações estatísticas entre Zn e Cu.	49
FIGURA. 5. 12.	Distribuição dos teores de Al no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).	51
FIGURA. 5. 13.	Distribuição dos teores de Fe no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).	51
FIGURA. 5. 14.	Distribuição dos teores de MO no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).	52
FIGURA. 5.15.	Distribuição dos teores de CaCO ₃ no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).	53
FIGURA. 5.16.	Distribuição dos teores de Cu no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).	54
FIGURA. 5. 17 .	Distribuição dos teores de Zn no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 1).	55
FIGURA. 5. 18	Correlações estatísticas do Cu com Al e Fe no Rio Ceará	55
FIGURA. 5.19.	Correlações estatísticas do Zn com Fe, Al no Rio Ceará	56
FIGURA. 5. 20 .	Correlações estatísticas do Zn com CaCO ₃ e MO no Rio Ceará.	56
FIGURA. 5. 21 .	Correlações estatísticas do Cu e Zn no Rio Ceará.	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 4-1 valores limites dos coeficientes de correlação	39
Tabela. 4-2. Composição elementar do folhelho médio (adaptado de Salomons & Föstner, 1984).....	40
TABELA. 5-1. Valores certificados e obtidos para os metais analisados nesse estudo.....	41
TABELA. 5-2. O limite de detecção (LD) do equipamento para determinação dos metais avaliados nesse estudo	42
TABELA. 5-3. fator de enriquecimento de Cu e Zn nos sedimentos estuarino do Rio Pacoti	50
TABELA. 5-4. Concentrações em $\mu\text{g/g}$ de alguns metais em sedimentos costeiros	53
TABELA. 5-5. Fator de enriquecimento de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará	58
TABELA. 5-6 Comparativo entre as concentrações dos metais Cu e Zn em sedimentos superficiais de várias áreas estuarinas das regiões Nordeste e Sudeste do país e da costa norte de Fortaleza.	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Contexto histórico	10
1.2 As fontes naturais de Cu e Zn e as principais características desses metais	12
1.3 Principais fontes antrópicas emissora de Cu e Zn	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Justificativa	16
3 ÁREA DE ESTUDO	17
3.1 Caracterização geral da área de estudo	17
3.1.1 A bacia do Rio Ceará	17
3.1.2 A bacia do Rio Pacoti	20
3.2 MEIO FÍSICO	24
3.2.1 Síntese da Geologia	24
3.2.2 Geomorfologia	26
3.2.3 Clima	28
3.2.4 Solos	28
Recursos Hídricos Superficiais	30
3.2.6 A vegetação	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Distribuição espacial dos pontos de amostragem	35
4.2 Metodologia de análise	35
4.2.1 Determinação das concentrações dos metais	35
4.2.2. Determinação do teor de matéria orgânica	36
4.2.3 Determinação do teor de carbonato	37
4.3, Validação da metodologia empregada para determinação de metais em sedimentos	38
4.4 Partição geoquímica dos metais Cu e Zn	38
4.5 Fator de enriquecimento dos metais Cu e Zn	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 A validação da metodologia utilizada na determinação de metais em sedimentos superficiais	41

5.1.1	Avaliação da distribuição geoquímica de Al, Fe, MO, CaCO ₃ , Cu e Zn no Rio Pacoti.	42
5.1.2	A distribuição geoquímica dos teores de Al e Fe nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti.	42
5.1.3	A distribuição geoquímica dos teores de matéria orgânica e carbonatos nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti	43
5.1.4	A distribuição geoquímica dos teores de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti.	45
5.1.5	A Partição geoquímica do Cu e do Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti	46
5.1.6	Avaliação da similaridade de fontes de Cu e Zn para o estuário do Rio Pacoti.	48
5.1.7	O fator de enriquecimento (FE) dos metais Cu e Zn no Rio Pacoti.	49
5.2	Avaliação da distribuição geoquímica de Al, Fe, MO, CaCO ₃ , Cu e Zn no Rio Ceará	50
5.2.1	A distribuição geoquímica dos teores de Al e Fe nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.	50
5.2.2	A distribuição dos teores de matéria orgânica e carbonatos nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.	52
5.2.3	A distribuição dos teores de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.	53
5.2.4	A partição geoquímica dos metais Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará	55
5.2.5	Avaliação da similaridade de fontes de Cu e Zn para o estuário do Rio Ceará	57
5.2.6	O fator de enriquecimento dos metais Cu e Zn no Rio Ceará	57
6	CONCLUSÃO	59
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contexto histórico

O estudo dos ecossistemas estuarinos foi iniciado há cerca de 120 anos atrás por pesquisadores escandinavos, tendo como trabalho pioneiro o trabalho de Ekman, publicado em 1876, realizado na região estuarina de Fiorde Kattegat, no Mar Báltico, (Miranda & Kjerfve 2002). Uma das maiores dificuldades encontradas pelos primeiros pesquisadores era estabelecer uma definição para esses ecossistemas que, de um modo geral, apresentavam uma dinâmica muito complexa para os conhecimentos científicos existentes naquela época. Várias definições foram propostas ao longo do tempo, porém, a mais satisfatória e aceita atualmente, foi à proposta por (Dyer, 1997).

Estuário é um corpo de água costeiro semifechado com ligação livre com o mar aberto, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental.

Entretanto só nos últimos 50 anos esses ecossistemas passaram a ser estudados mais intensamente, impulsionados por vários motivos, dentre os quais pode-se enfatizar a importância histórica desses ecossistemas para o desenvolvimento da humanidade. Cerca de 60% das grandes cidades atuais em vários locais do mundo, estão localizadas nas proximidades dos estuários, representando em proporção às suas dimensões uma das mais valiosas regiões do planeta (Geophysics Study Committee, 1977). Estas regiões contribuíram com o desenvolvimento econômico das cidades por constituírem uma importante via de deslocamento para o interior do continente, são locais adequados para instalação de portos, indústrias navais, favorecendo não só as atividades econômicas mas também as de lazer.

Com a expansão urbana das cidades próximas aos estuários e o processo de industrialização dos tempos atuais, os estuários passaram não somente a função de contribuir com o desenvolvimento dessas cidades, mas também funcionam como importantes receptores de efluentes oriundos das atividades antrópicas realizadas

nas respectivas bacias de drenagem. Estes efluentes contém poluentes, potenciais agressores a sustentabilidade biológica desses ecossistemas.

Do ponto de vista ecológico, os estuários constituem um ecossistema favorável ao habitat natural de aves e peixes. Suas águas são influenciadas pela dinâmica oceânica e fluvial possibilitando o transporte de grandes quantidades de nutrientes que irão favorecer a produtividade em toda região costeira, desempenhando importante papel nas rotas migratórias de peixes de valor comercial, além de ser ambiente de procriação de várias espécies biológicas que proporcionam a sobrevivência das populações humanas residentes próximas a essas regiões, através de atividades extrativistas específicas, como por exemplo, a pesca e a coleta de crustáceos.

Com a evolução dos conhecimentos científicos principalmente nas áreas da Biologia, Química, Geologia, Geoquímica entre outras, foi observado que os ecossistemas estuarinos funcionam como grandes receptores de sedimentos carregados pelas descargas fluviais das suas respectivas bacias de drenagem para o oceano, refletindo em seus sedimentos toda história do uso e ocupação da bacia de drenagem adjacente (Carvalho, 1995). Por esta razão, é possível estudar a evolução histórica de um ecossistema aquático e dos ecossistemas terrestres adjacentes através da análise das relações entre elementos-traço contidos nos sedimentos ao serem analisados testemunhos de perfis sedimentares ou a história recente da ocupação recente da bacia de drenagem ao se analisar sedimentos superficiais.

A concentração de metais-traço em rios e estuários depende basicamente das características litológicas, do tipo de intemperismo atuante na região e do tipo de atividade humana existente na bacia de drenagem. O intemperismo atua degradando a rocha transformando-a em solo e sedimentos. A partir do processo de lixiviação do solo que contenha concentrações significativas de metais, estes podem ser transportados associados ao material em suspensão e serem depositados no compartimento sedimentar. Por outro lado atividades antrópicas podem contribuir para emissão metais-traço para o ecossistema estuarino, tal como através da emissão de efluentes domésticos e industriais para os rios ou, indiretamente, através de emissões desses metais para a atmosfera na forma de aerossóis que irão retornar ao ecossistema estuarino através das precipitações pluviais ou por deposição atmosférica.

Com a intensificação dos processos de industrialização e a demanda crescente de recursos minerais cada vez mais diversificados, vários produtos dentre eles, metais-traço, têm se concentrado em determinadas regiões do planeta, provocando em alguns casos, sérios problemas ambientais (Esteves, 1998).

Metais-traço são os elementos químicos que ocorrem na natureza em pequenas concentrações, da ordem de partes por milhão (ppm) a partes por bilhão (ppb). Alguns desses metais como: Cu, Zn, Mg, e Co são essenciais aos seres vivos, ainda que em pequenas concentrações, tem importante papel no metabolismo dos organismos aquáticos, uma vez que participam de um grande número de processos fisiológicos: como fotossíntese (Mg),cadeia respiratória (Cu) e fazem parte de citocromos. Outros elementos-traço, como Hg, Cd, e Pb, entretanto não tem função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos (Esteves, 1998). Mesmo aqueles elementos com função biológica definida, podem, quando em grandes concentrações, apresentar alta toxicidade aos organismos vegetais e animais. Os principais metais que serão analisados neste estudo são o Cu e o Zn.

1.2 As fontes naturais de Cu e Zn e as principais características desses metais

O Cobre na sua forma natural se encontra geralmente junto com Ag, Ge, Sn, Pb, Fe, Ni, Co e outros metais, em grandes números de sulfetos e sulfossais, cuja composição, forma de apresentação e paragénese mostram grandes variações. São conhecidos vários arsenietos, antimonietos, selenietos e teluretos de cobre. Os sulfetos e sulfossais de cobre mais importantes são: Calcocita (Cu_2S), Bornita (Cu_5FeS_4), Calcopirita (CuCeS_2), Enargita (Cu_3AsS_4), Cubanita (CuFe_2S_3), Covellita (CuS) Bournonita ($2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).

Os processos intempéricos oxidam as partes superficiais dos minérios de cobre e os os sulfetos de Cu e Fe se decompõem. O Cu se dissolve na forma de sulfato cúprico estável, enquanto o sulfato ferroso se oxida com bastante rapidez formando ácido sulfúrico e hidróxido férrico. As soluções de sulfato de cobre se infiltram pelo solo, e a chegar a certo nível, situado imediatamente abaixo da zona de oxidação, acima do nível d'água, reagem com os sulfetos não decompostos, formando cobre nativo, cuprita, tenoita (CuO), azurita e malaquita. Em

conseqüência, o Cu se concentra na zona de cimentação. As soluções cupríferas podem migrar desde a zona de meteorização às rochas adjacentes seguindo gretas e rachaduras, e depositar sulfato e carbonato de cobre. O Cu é usado principalmente na indústria eletro-eletrônica, indústria naval, automobilística, aeronáutica, conexões hidráulicas e na indústria química. (DNPM,1988).

As fontes naturais de Zn, geralmente estão associadas aos processos de emanções vulcânicas oriundas do interior da terra relacionadas aos sulfetos maciços vulcanogênicos, (Anortositos), rochavulcânica quase monomirálca, composta essencialmente por plagioclásio cálcico, associado com vários metais de interesse ambiental, dentre os quais estão o Zn, Cu, Pb, e Ag. Os que contêm altas concentrações de Zn na sua composição estão listados a seguir: Esfalerita (ZnS), Zincita (ZnO), Willemita (Zn_2SiO_2), Hemimorfita $Zn_4(Si_2O_7)OH_2 \cdot H_2O$, Smithsonita ($ZnCO_3$).

A disponibilidade do Zn para o meio ambiente é similar a vários outros metais associados a sulfetos, ou seja, o intemperismo atua na desagregação das rochas solubilizando o Zn e disponibilizando para o solo, onde apartir do qual será transportado pelas águas superficiais para os rios que serão levados até os estuários e oceanos. O Zn é um metal resistente a corrosão e por essa razão é bastante utilizado na indústria automobilística, em ligas metálicas junto com o Cu e o Al, na indústria química e como pigmentos na fabricação de tintas (DNPM, 1988). Vale ressaltar que nas áreas que estam sendo avaliadas nesse trabalho, às fontes de Zn certamente são de minerais secundários oriundos da lixiviação dos sedimentos da Formação Barreiras.

1.3 Principais fontes antrópicas emissora de Cu e Zn.

As fontes antrópica são todas aquelas que emitem metais (ou contaminantes) para o meio ambiente fluídos, (sólido, líquido e gasoso) e que tem como origem às atividades humanas, dentre as fontes antrópicas estão às fontes pontuais e as fontes difusas.

As fontes pontuais, são aquelas caracterizadas por emissões de grande

estabilidade de fluxo e qualidade, onde a variabilidade é inferior a uma ordem de grandeza. São fontes com magnitude de poluição independente ou pouco dependente de fatores meteorológicos e com localização geográfica definida.

As fontes difusas, são aquelas caracterizadas por uma alta dinâmica em intervalos randômicos intermitentes de tempo. A variabilidade de suas emissões compreende várias ordens de grandeza, sendo a magnitude da poluição fortemente dependente das variáveis meteorológicas, tais como precipitação pluviométrica. Frequentemente essa fonte não tem identificação geográfica definida (Behrendt, 1993).

Nas áreas estuarinas e costeiras as fontes de metais pesados Cu e Zn, tem origem geralmente nos grandes centros urbanos. Descarga de esgotos, disposição final de resíduos sólidos, lixiviação dos solos urbanos, principalmente no período de chuvas, onde os metais podem ser lixiviados do asfalto, sucatas, lixões, lavadoras de carros e conexões hidráulicas, uso inadequado do solo, localização de parques industriais (através de efluentes líquidos, sólidos e gasosos.); atividade portuária (através de vazamentos de óleos das próprias embarcações, da combustão dos combustíveis, da lavagem de cascos dos barcos, de acidentes envolvendo principalmente cargas com derivados de petróleo, 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); áreas de produção agrícola (associado ao uso de pesticidas, fertilizantes e agroquímicos) (Gonçalves & Souza, 1997).

A presença de metais em esgoto doméstico está associado aos despejos de detergentes (pequenas quantidades), amálgamas dentários (Hg), tintas (Cd) e alimentos (Cu e Zn) (Sörme & Lagerkvist, 2002). Além disso, pode receber água do subsolo através de infiltrações nos dutos, contendo alguns destes metais que estavam presentes no solo. Barcellos & Lacerda (1994) estimaram as entradas de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro) através de descarga de esgoto de: 12 e 0,05 em ton.ano⁻¹ respectivamente.

Estimativas das cargas de metais nas regiões costeiras e estuarinas do Estado (Santos, J.A.) Rio Jaguaribe, (projeto ZEE/Ceará), Instituto de Ciências do Mar/UFC (Lacerda em preparação). Dessa forma, observa-se que rios próximos às zonas urbanas e agrícolas podem apresentar anomalias dos teores de Cu e Zn em seus sedimentos. Por outro lado, o múltiplo uso das regiões estuarinas do Ceará

criaram a necessidade de qualificação desses ambientes para propiciar atividades de manejo e gerência ambiental pelos órgãos públicos do Estado. Assim nesse projeto foi avaliada a distribuição geoquímica de Cu e Zn em sedimentos estuarinos, conforme objetivo detalhado a seguir.

2 OBJETIVOS

Determinar a distribuição geoquímica dos metais-traço, Cu e Zn em sedimentos superficiais de duas áreas estuarinas da Região Metropolitana de Fortaleza, visando determinar sua partição geoquímica e o potencial de contaminação dessas áreas.

Especificamente serão determinados:

- 1) partição geoquímica dos metais Cu e Zn correlacionando-se estatisticamente os teores desses metais aos teores de Fe, Al, matéria orgânica e carbonatos, importantes carreadores geoquímicos de elementos-traço.
- 2) Os teores de enriquecimento de Cu e Zn nos sedimentos avaliados.
- 3) As correlações estatísticas entre Cu e Zn nos diferentes estuários a fim de identificar as similaridades entre as fontes naturais, ou antrópicas, desses elementos.

2.1 Justificativa

A justificativa para realização do referido relatório esta baseada nas seguintes proposições: Primeiro, o complexo estuarino Ceará–Maranguapinho, localiza-se em meio a uma grande área metropolitana, que recebe despejos do distrito industrial de Maracanaú e de boa parte da área urbana de Fortaleza, com pouco saneamento básico, tornando-se por essas razões altamente impactado. Por outro lado à região estuarina é utilizada pelas populações ribeirinhas em atividades de lazer e pesca. Em segundo, o estuário do Rio Pacoti, apesar de estar localizado na mesma região, é considerado bem menos impactado por atividades antrópicas, despejos de efluentes domésticos e industriais (Muller et al. 1999 ; Marins et al. 2002), Possibilitando o estabelecimento dos teores de base (*Background Geoquímico*) para o litoral leste da Região Metropolitana de Fortaleza (Fizman et al., 1984; Lacerda, 1993; Marins et al., 2002; Marins et al., 2003).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 Caracterização geral da área de estudo

3.1.1 A bacia do Rio Ceará

A ocupação e uso do solo da bacia do Rio Ceará, é influenciada pelos municípios de Caucaia, Fortaleza e Maracanaú

O Município de Caucaia, tem uma área de 1.293 Km² (Iplance, 1996), Caucaia é o maior município em extensão territorial da Região Metropolitana de Fortaleza e está dividido politicamente em 8 distritos: Caucaia, Catuana, Guararu, Sítios Novos, Tucunduba, Mirambé, Bom Princípio e Jurema. Limita-se ao norte com o Oceano Atlântico, ao sul com o Município de Maranguape, ao leste com Fortaleza, Maracanaú e Maranguape, e a oeste com São Gonçalo do Amarante e Pentecostes.

A população de 201.988 habitantes, com uma participação da população urbana sobre a total do município de 65,35%, demonstra o desequilíbrio na ocupação do espaço metropolitano, com 131.999 pessoas se concentrando em áreas urbanas e apenas 69.584 em áreas rurais. A taxa anual de crescimento é de 5,24%, e a densidade demográfica está em 156,21 hab.Km².

É indiscutível a interferência que o território de Fortaleza exerce sobre os demais municípios da Região Metropolitana. Em função da proximidade da capital do Estado com as áreas urbanas do Município de Caucaia, como Tabapuá, Jurema, Tabapuazinho, os conjuntos habitacionais implantados pela Cohab constituem verdadeiras cidades dormitórios para a maior parte dos operários que trabalham em Fortaleza.

Entre as atividades primárias, a agropecuária aparece em todo o território do Município de Caucaia, onde aproximadamente 60% das propriedades têm menos de 1000 hectares. Este setor, exerce grande influência nas atividades comerciais, visto que 70% da área municipal são ocupados por 3.595 estabelecimentos rurais, com 89.990 ha. (IBGE). Os principais produtos são coco-da-baía, mandioca, cana-de-açúcar, banana, castanha de cajú, manga e feijão.

A atividade industrial concentra-se na cidade de Caucaia e ao longo da BR-222 e da BR-020, na proximidade do Município de Fortaleza.

A partir do estuário do Rio Ceará, salientam-se as seguintes atividades de uso e ocupação do solo:

- concentração de grandes áreas já urbanizadas ou loteamentos, como as praias de veraneio da Iparana, Boi Choco, Pacheco, Icaraí, Tabuba e Cumbuco:
- existência de chácaras e pequenos sítios em áreas não ocupadas com atividades urbanas, sendo que os trabalhos aí realizados sofrem quase nenhuma interferência do poder público;
- agricultura realizada em médias propriedades e com as culturas de subsistência (feijão e milho) e as culturas industriais (castanha de caju e coco-da-baía).

O Município de Fortaleza, capital do Estado possui uma população de 2.008.203 habitantes e uma superfície de 336 Km². A população urbana de Fortaleza, até o início do século, usava as águas dos rios, riachos, lagoas e açudes da cidade; era água de relativa qualidade, quando não existia abastecimento da rede pública. A partir de 1927, a cidade passou a ser abastecida pelo Açude Acarape, e, com o consumo crescente, em 1981, o sistema foi acrescido do complexo hídrico Pacoti/Riachão, anexado atualmente aos Açudes Gavião e Pacajús.

Fortaleza é o município de maior arrecadação do Estado do Ceará, tendo como principais atividades econômicas a indústria (setor secundário) e os serviços (setor terciário), nestes salientando-se os de infra-estrutura básica e turismo. O setor primário é praticamente inexistente, uma vez que o município não dispõe de área livre para atividade agropastoril, correspondendo somente pequena produção de hortaliças, localizada na macrozona de transição, que não é suficiente para atender o mercado local.

Fortaleza é o único município da Região Metropolitana que tem um plano diretor de desenvolvimento urbano. Essa lei (nº. 7.061, de 16 de janeiro de 1992), em seus artigos 40 e 41, estabelece a divisão do território em três grandes partes:

1) Macro zona urbanizada - São áreas atendidas integralmente pela rede de abastecimento de água e parcialmente pela rede de esgotos, incluídas as expansões projetadas, e onde se verifica a maior concentração da população e das atividades urbanas com as melhores condições de infra-estrutura.

2) Macrozona adensável - Constitui as áreas atendidas em parte pelo sistema de abastecimento de água, mas sem sistema de coleta de esgotos, e nas quais se verifica uma tendência da expansão das atividades urbanas, possibilitando o

ordenamento e direcionamento da implantação da infra-estrutura, sem prejuízo da ocupação existente.

3) Macrozona de transição - Representa as áreas sem infra-estrutura de água e esgotos, com características urbanas e rurais, configurando-se faixas reservadas para expansão urbana.

O Município de Maracanaú, um dos menores da Região Metropolitana de Fortaleza, ocupa uma superfície de 82 Km², com uma população de 219.121 habitantes (Iplance, 1997). Em apenas uma década, Maracanaú apresentou um aumento populacional de 405% tendo na atualidade sua superfície quase completamente edificada.

Em termos de recursos hídricos superficiais, salientam-se os Rios Timbó, afluente do Rio Cocó pela sua margem esquerda, e o médio curso do Rio Maranguapinho. Trata-se de recursos intermitentes, que bordejam as Serras de Maranguape e Aratanha. O Timbó tem suas nascentes e a desembocadura dentro do limite municipal. São águas impróprias ao consumo humano, animal e agrícola, pelas altas taxas de coliformes fecais e de resíduos químicos das indústrias.

A principal atividade econômica de Maracanaú está vinculada ao setor secundário, notadamente à indústria, sendo este município o segundo em arrecadação no Estado.

A agropecuária é inexpressiva, pela pouca área ainda disponível, enquanto o setor terciário é deficiente em relação à renda gerada e muito aquém das potencialidades do mercado.

Maracanaú apresenta elevado índice de ocupação do solo por edificações, fruto da implantação do Distrito Industrial e da maioria dos conjuntos habitacionais construídos pela Cohab em toda a área.

A explosão demográfica dos últimos anos constitui o principal vetor de diversos problemas que vêm ocorrendo com grande intensidade, entre outros a degradação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos e o impedimento à exploração de saibro, em função da prioridade dada ao solo para programas habitacionais.

A sede e o Distrito de Pajuçara estão basicamente confinados entre os rios Maranguapinho e o Timbó, estando esse espaço praticamente ocupado por edificações de um só pavimento. Existe um processo de conurbação de Fortaleza com Maracanaú ao longo das rodovias CE-060 e CE-065 e nas margens da ferrovia.

A expansão no sentido sul também deverá ser monitorada, por causa da implantação do aterro sanitário nesse seguimento.

3.1.2 A bacia do Rio Pacoti

A ocupação territorial e o uso do solo da bacia do Rio Pacoti é influenciada pelos municípios de Aquiraz e Itaitiga.

O Município de Aquiraz, compreende uma área de 471 Km² (13,52% da Região Metropolitana de Fortaleza), distribuída entre a sede e seis distritos. Segundo o Iplance (1997), a população do município estimada em 1996, era de 53.210 habitantes, correspondendo a 1,98% da população total da região. A densidade demográfica era de 112,97 hab./Km².

Situado no litoral leste, e distando 26,01km de Fortaleza, o município experimenta uma intensa ocupação de suas praias por casas e sítios de veraneio, fazendo com que apresente um significativo processo de parcelamento e ocupação do solo, verificado de forma desordenada e caótica (DNPM, 1998).

No setor de turismo, podem ser citadas as belas praias de Porto das Dunas, Prainha, Iguape, Barro Preto e Batoque, além do complexo turístico do Beach Park, que fazem a cidade contar com expressiva população flutuante. O território do município é cortado pela BR 116 e outras rodovias de importância regional, próximo a mercados consumidores, locais de passagem em direção às praias do litoral leste.

Há indústrias e serviços de apoio à atividade turística e à população local, bem como um importante pólo de artesanato em rendas e bordados. A implantação de empreendimentos imobiliários de vulto, como o Porto das Dunas e o Alphaville esta tornando alto o índice de crescimento populacional.

O município possui bom potencial para atividade agrícola, capaz de contribuir para o abastecimento da Região Metropolitana. Culturas cíclicas (milho, feijão e mandioca) e fruticultura diversificada são os usos agrícolas principais. Possui, também, o município notória tradição na avicultura.

A Lei Orgânica do Município de Aquiraz, promulgada em 5 de abril de 1990, estabelece no seu artigo 177 as seguintes áreas de proteção permanente: Rio

Catu, Rio Pacotí, Barra do Iguape, Barra do Barro Preto, manguezais, dunas, Lagoa da Encantada e outras lagoas de acesso público.

O Decreto Lei nº. 10.147, do Governo do Estado do Ceará, de 1º de dezembro de 1977, dispõe sobre o disciplinamento do uso do solo para proteção dos mananciais hídricos, com a criação de faixas de primeiras e segundas categorias para rios, riachos e lagoas da Região Metropolitana de Fortaleza.

Prognostica-se que, num curto espaço de tempo, a conurbação entre as áreas de Porto das Dunas, Prainha e a sede municipal transformará Aquiraz numa grande cidade. A presença do campo de dunas, áreas de mangues, lagoas e planícies fluviais demandam critérios mais rigorosos quanto à ocupação, devendo-se conciliar o parcelamento do solo com a preservação dos recursos naturais. A oferta de infra-estrutura e de equipamentos sociais básicos deverá merecer atenção especial. Atualmente, o abastecimento de água é feito de forma individual, por meio de poços e cacimbas, e o esgotamento sanitário também é resolvido por lote (MME, 1998).

O Município de Itaitinga foi desmembrado de Pacatuba em 1992, com população de 28.320 habitantes, e área de 154 Km². Município integrante da Região Metropolitana de Fortaleza, localizada na Região Administrativa 1, apresenta elevada taxa de urbanização, entorno de 87% e baixa densidade demográfica (176,45 hab/Km²), pois grande área de seu território é ocupada pelos Açudes Pacoti e Riachão, que abastecem a população de Fortaleza, Caucaia e Maracanaú. Situa-se a 23 km da capital, com acesso pela BR-116.

Itaitinga desenvolveu-se a partir de uma pedreira, ainda sua principal atividade econômica. Atualmente, devido à sua localização estratégica, entre Fortaleza e Horizonte, tornou-se zona de expansão natural de um corredor de atividades industriais, que é a rodovia BR-116. Faz limite com Fortaleza, Euzébio, Aquiraz, Horizonte, Guaiúba, Pacatuba e localiza-se próximo a Maracanaú. Identifica-se como município de produtos básicos para a construção civil da Região Metropolitana de Fortaleza.

A falta de emprego e renda é o maior problema da atualidade em Itaitinga. Esse fato, além dos problemas individuais gerados, amplia o processo de exclusão social e contribui para aumentar a demanda por serviços a serem prestados pela municipalidade.

Os Açudes Pacoti e Riachão, além da função de abastecimento de água, constituem locais aprazíveis quanto ao clima e a paisagem, favorecendo seu aproveitamento para outros fins. Há também lagoas próximas à área urbana, que podem ser utilizadas como pólos de lazer.

Uma ênfase a ser dada na elaboração do Plano Diretor de Desenvolvimento de Itaitinga deverá ser incentivar as olarias existentes e identificar as potencialidades e restrições do setor. Igualmente, deverá ser estudada a viabilidade de implantação de um pólo de materiais de construção civil, aproveitando-se a implantação de indústrias vinculadas ao setor (DNPM, 1998).

Assim observa-se que a área de estudo corresponde a dois sistemas estuarinos relativamente próximos, ambos localizados na Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F.), porém com características bem distintas do ponto de vista ambiental (Figura – 3.1). Estudos realizados nesses estuários mostraram que utilizando-se ostras de mangues como biomonitor da contaminação por Hg (Vaisman 2003), no estuário do Ceará-Maranguapinho, apresentaram concentrações levadas de Hg, refletindo assim o padrão de ocupação humana ao longo desse estuário, corroborando as concentrações de Hg medidas em sedimentos de fundo (Marques 2002), visto que o Hg é um indicador de qualidade ambiental importante para a costa brasileira (Marins et al. 2004). Enquanto que o mesmo não caracterizou contaminação antrópica do estuário do Rio Pacoti.

3.2 MEIO FÍSICO

3.2.1 Síntese da Geologia

Segundo Brandão (1995) a Região Metropolitana de Fortaleza insere-se, no contexto geológico/Geotectônico na faixa de dobramentos Jaguaribeano de Brito Neves(1975), os terrenos gnássicos – migmatitos ocupam grande parte da mesma e podem receber diferentes denominações litoestratigráfica na literatura. Na porção central da RMF, predominam as massas granitóides–migmatíticas, considerada por alguns autores como representantes do Maciço de Santa Quitéria, seguindo o empilhamento estratigráfico, aparecem corpos plutônicos de natureza granítica de manifestação magmática atribuídas ao Ciclo Brasileiro, ocorrendo encaixados nos litotipos precedentes. A seguir, estão as rochas vulcânicas de natureza alcalina, em forma de *necks* e diques com idade de 30 Ma. Por fim, estão as coberturas sedimentares Cenozóicas, representadas pela Formação Barreiras, Coberturas Colúvio-Eluviais, Dunas fixas, Dunas móveis, Depósitos Flúvios-Aluvionares e de Mangues.

O complexo gnássico migmatítico, que forma o embasamento cristalino, corresponde, no contexto da geologia da região norte do Ceará, a um conjunto de rochas estudadas por vários autores. Braga et al. (1977), usam o termo complexo Caicó e definem como uma associação litológica constituída de gnaisses variados incluindo lentes de metarcósios, anfibólios, quartzitos e calcários cristalinos subordinados, além de migmatitos com estruturas diversas, desde as mais foliadas (metatexitos) até as mais homogêneas.

A Formação Barreiras distribui-se como uma faixa de largura variável acompanhando a linha de costa, à retaguarda dos sedimentos eólicos antigos e atuais. Litologicamente é formada por sedimentos argilosos as vezes pouco litificados, de coloração vermelha, creme amarelada, com granulação variando de fina à média e intercalações de níveis conglomeráticos. Por vezes ocorre muito próximo ao litoral chegando a aflorar na linha de praia, formando falésias vivas como por exemplo, na praia de Iparana. Sua espessura parece ser bastante variável em função do seu relacionamento com a superfície irregular do embasamento, sobre o qual repousa em discordância erosiva angular, aprofundando-se em direção à

costa, onde se encontra sotoposto aos sedimentos eólicos que constituem as paleodunas. De acordo com os estudos de Bigarella (1975), atribui-se uma idade miocênica superior a pleistocênica para esta unidade.

As coberturas colúvio-eluviais se distribuem de forma irregular, constituindo manchas ou ilhas” que se assentam diretamente sobre os litotipos pré-cambrianos, apresentando espessura reduzida, geralmente inferior a três metros. Estes depósitos são resultantes do intemperismo *in situ* ou com pequeno deslocamento gravitacional das rochas pré-cambrianas que constituem o embasamento. Morfologicamente, caracterizam-se como tabuleiros aplainados, muitas vezes rebaixados ao nível da superfície cristalina. Na zona costeira, as semelhanças verificadas com os sedimentos litorâneos dificultam o traçado de um contato definido entre os dois tipos de depósitos. Litologicamente, esses sedimentos foram caracterizados por BRAGA et al. (1977), como um material areno-argiloso, alaranjado e/ou avermelhado, de granulação fina a média, ocasionalmente mais grosseiro, inconsolidado, com horizonte lateritizado na base.

As paleodunas representam as dunas antigas rebaixadas quase ao nível dos tabuleiros costeiros que repousam discordantes sobre os sedimentos da Formação Barreira. Ocorrem distribuídas de forma mais ou menos contínuas ao longo da linha de costa a retaguarda das dunas recentes, constituindo uma faixa de largura variável com uma média de 2 a 4 km. Trata-se de uma geração mais antiga de dunas que apresentam o desenvolvimento de processos pedogenéticos (dunas edafizadas), com a conseqüente fixação de um revestimento vegetal de maior porte. Morfologicamente exibem feições típicas de dunas parabólicas.

As dunas móveis são formadas a partir da acumulação de sedimentos removidos da face de praia pela deflação eólica e são distribuídas formando um cordão contínuo, disposto paralelamente à linha de costa e interrompido, somente, pela presença de planícies fluviais e flúvio-marinhas, ou ainda pela penetração até o mar de sedimentos da Formação Barreiras e Promontórios formados por cangas lateríticas e quartzosas. As dunas móveis caracterizam-se pela ausência de vegetação ou fixação de um revestimento pioneiro que detém ou atenua os efeitos da dinâmica eólica responsável pela migração das dunas.

Os depósitos flúvio-aluvionares e os mangues são representados essencialmente, por areias, cascalhos, siltes e argilas, com ou sem matéria orgânica, compreendendo os sedimentos fluviais e lacustres. Os depósitos síltico-

argilosos ricos em matéria orgânica são formados nos ambientes estuarinos ou de planície flúvio-marinhas os quais são responsáveis pela sustentação da vegetação de mangue.

3.2.2 Geomorfologia

A geomorfologia da Região Metropolitana de Fortaleza é representada, basicamente, por quatro domínios geomorfológico (Moreira & Gatto, 1981; Souza,1988): Planície Litorânea, Glacis pre-litorâneos, Depressão Sertaneja e Maciços Residuais, cujos limites são estabelecidos com base na homogeneidade das formas de relevos, posicionamento altimétrico, estruturas geológicas, atividades tectônicas, bem como nas características de solos e vegetação.

3.2.2.1 Planície litorânea

As planícies litorâneas compreendem os campos de dunas, as praias e as planícies flúvio-marinhas. As dunas formam cordões quase contínuo que acompanham paralelamente a linha de costa, sendo interrompidos, vez ou outra, por planícies fluviais e flúvio-marinhas, por sedimentos mais antigos pertencentes a Formação Barreiras, que por vez se projeta até a linha de praia, expondo-se como falésias, ou ainda por promotórios constituídas por litologias mais recentes (Pontas do Mucuripe e do Iguape). Quanto à morfologia, geralmente estes corpos apresentam feições de barcanas (meia lua), com declives suaves a barlavento, contrastando com inclinações mais acentuadas das encostas protegidas da ação dos ventos.

A retaguarda das dunas mais recentes, observam-se gerações as mais antigas, as quais apresentando o desenvolvimento de processos pedogenéticos (edafização), resultando na fixação de um revestimento vegetal de maior porte exibindo também feições típicas de dunas parabólicas, bem visualizadas em fotografias aéreas e imagens de satélites, com eixos alinhados seguindo a direção E-W, refletindo a predominância dos ventos que sopram no quadrante leste. Para o interior, mostram-se rebaixadas ao nível dos tabuleiros pre-litorâneos (Formação Barreiras) e com formas dissipadas em algumas áreas (Brandão, 1998).

3.2.2.2 Glácis pre-litorâneos

Os glácis pre-litorâneos são formados pelos sedimentos miopleistocênicos pertencentes à Formação Barreiras e distribuem-se como uma faixa de largura variável que acompanha a linha de costa por trás dos depósitos eólicos antigos e atuais. Formam relevos tabulares, dissecados por vales alongados e fundo chato, com cotas altimétricas baixas e suave inclinação em direção ao mar. Em diversos setores da costa cedrense, progetam-se até a linha de praia onde formam as chamadas falésias vivas (praia de Iparana).

3.2.2.3 Depressão sertaneja

Esse domínio geomorfológico é o que ocupa a maior área da Região Metropolitana de Fortaleza. Corresponde a uma superfície de aplainamento, desenvolvidas sobre as rochas cristalinas, onde o trabalho erosivo truncou indistintamente vários tipos litológicos. A morfologia da depressão sertaneja é representada por extensas rampas pedimentadas que se iniciam na base dos maciços residuais e se inclinam suavemente em direção aos fundos dos vales e ao litoral. Verifica-se a predominância de topografia plana ou levemente ondulada. Em áreas onde a dissecação é mais evidente, interflúvios de feições convexas são isolados, formando-se relevo colinosos (Brandão,1998).

3.2.2.3 Maciços residuais

Esse domínio é constituído predominantemente, por rochas graníticas pegmatíticas que foram formados a partir da erosão diferencial que rebaixou as áreas circundantes, de constituição litológicas menos resistentes. Apresentam-se dissecados em feições de topos aguçados, relevos tabulares e em forma de inselbergs. São representados principalmente pelas serras de Maranguape e Pacatuba, que atingem níveis altimétricos da ordem de 700 a 800 m. Elas caracterizam-se por apresentarem condições de umidade bastante elevadas nas vertentes voltadas para o mar(barlavento) onde o intemperismo químico é predominante, favorecendo o desenvolvimento de solos relativamente espessos que sustentam uma cobertura vegetal de grande porte, formada por floresta plúbio-nebular. Nas vertentes secas para oeste (sotavento), o intemperismo físico é o

principal responsável pela modelagem da paisagem. Nessa vertente predominam os solos mais rasos, com a presença de afloramentos rochosos, condicionando o desenvolvimento de uma vegetação arbórea intermediária entre a caatinga e a floresta plúbio-nebular. As elevações de menor altitude, e representatividade espacial, possuem condições ambientais e características físicas das superfícies rebaixadas do sertão, denominadas de serras secas.

3.2.3 Clima

A área integra a região climática do tipo “AW”, da classificação do Köppen, correspondente ao macroclima de faixa costeira de clima tropical chuvoso, quente e úmido, com chuvas de verão e outono. A diferenciação climática sazonal observada para a área permite caracterizar, a grosso modo, dois períodos com características distintas. O primeiro, entre janeiro e junho, corresponde ao verão. É um semestre chuvoso. Com umidade relativa do ar, nebulosidade e temperaturas médias elevadas. Ao contrário, a evaporação e insolação neste semestre são menores. O segundo período corresponde ao inverno, entre julho e dezembro, e apresenta baixas temperaturas médias, baixos níveis de precipitação, de nebulosidade e de umidade relativa do ar, enquanto que as taxas de evaporação e insolação são elevadas. As precipitações anuais médias na região litorânea se encontram na faixa de 1400-1600 mm. Na região há predominância dos ventos alísios, produto da zona de convergência intertropical, na direção E-W (Jimenes & Maia, 1999), com velocidade média anual de $3,6 \text{ m.s}^{-1}$, atingindo o máximo em setembro ($7,2 \text{ m.s}^{-1}$) e diminuindo gradativamente até o mês de março (Consórcio Concremat, 1993).

3.2.4 Solos

A área da Região Metropolitana de Fortaleza apresenta algumas associações de solos, dentre as quais predominam os solos podzólicos distróficos que ocorrem em toda a porção central da cidade. No baixo curso do rio Maranguapinho / Ceará ressalta-se a ocorrência localizada de solos Solonchak Solonético, característicos de regiões estuarinas (Consórcio Concremat, 1993; Brandão, 1998).

3.2.4.1 Podzólico Vermelho Amarelo

São solos bem desenvolvidos, profundos a medianamente profundos, porosos e bem drenados, com exceção o solo de caráter plíntico que possui drenagem de moderada a imperfeita. Estão distribuídos desde a faixa de domínio das bacias do Rio Cocó e Maranguape até a zona litorânea de Fortaleza, correlacionado com as áreas e ocorrência do Grupo Barreiras e Paleodunas.

Ocorrem em relevo variando de plano a suave ondulado. A vegetação original sofreu bastante alteração devido à substituição por culturas de subsistência e devido à expansão urbana.

São solos de baixa fertilidade natural, apresentando deficiência de água e susceptibilidade a erosão e no caso dos solos plínticos sujeitos a inundação (Consórcio Concremat, 1993; Brandão, 1995).

3.2.4.2 Solos Aluviais

Compreende solos pouco desenvolvidos, provenientes de deposições fluviais recentes e que apresentam apenas um horizonte **A** superficial diferenciado, sobrejacente a camadas estratificadas, as quais normalmente não guardam relações pedogenéticas entre si. Os horizontes são de difícil diferenciação devido à composição granulométrica. Apresentam propriedades morfológicas variadas devido à textura, que varia desde arenosa até argilosa (indiscriminada) sem disposição preferencial.

São solos com profundidade média a grande, atingindo até 200 cm. Estes solos estão localizados margeando o rio Maranguapinho, pequenas lagoas e pequenos rios que cortam Fortaleza.

Apesar do grande potencial agrícola, estes estão sujeitos ao encharcamento devido a sua posição que corre o risco de inundações periódicas.

Solos do tipo Solonetz Solodizado ocorrem associados aos Solos Aluviais e são solos rasos, mal drenados e suscetíveis a erosão. Ocorrem em relevo plano suave ondulado, apresentando deficiência de água no período seco e excesso no período chuvoso. São solos sujeitos a salinização e alcalinização (Consórcio Concremat, 1993; Brandão, 1995).

3.2.4.3 Areias Quartzosas Distróficas

Compreende solos arenosos, muito profundos, excessivamente drenados, originados de sedimentos arenosos do Grupo Barreiras, pouco aproveitados com agricultura devido a sua baixa fertilidade natural, baixa retenção de umidade e alta acidez (Consórcio Concremat, 1993; Brandão, 1995).

3.2.4.4 Areias Quartzosas Marinhas Distróficas

De características morfológicas e químicas semelhantes as descritas para a unidade anterior, estes se distribuem no litoral em forma de relevo variável, indo do plano ao forte ondulado e por vezes escarpado. São bastante pobres quanto a sua fertilidade natural e deficiência de água, possuindo escassa cobertura vegetal formada por espécies pioneiras integrantes do estrato herbáceo.

3.2.4.5 Solonchak Solonético

Solos halomórficos com elevado teor sólido apto a troca. Apresenta horizonte A1 pouco espesso, de baixa permeabilidade, tornando a drenagem imperfeita a ruim. Apresenta horizontes sálicos e camadas finas de sais cristalizados na superfície, com uma condutividade elétrica bastante elevada.

São de origem de deposição de materiais fluviais recentes, normalmente em relevo plano, formando os campos de várzea e florestas ribeirinhas com presença de carnaúbas. Trata-se de um solo de difícil manejo apresentando altos índices de alcalinidade e sais, portanto, é inadequado ao uso agrícola, sendo indicado para uso de lazer e preservação (Consórcio Concremat, 1993; Brandão, 1995).

Recursos Hídricos Superficiais

As Bacias hidrográficas da Região Metropolitana de Fortaleza subdivide-se em quatro bacias hidrográficas: o Sistema Ceará-Maranguapinho, bacia da Vertente Marítima e nas águas oceânicas do litoral de Fortaleza, bacia do Rio Cocó e a bacia do Rio Pacoti. Será dada maior ênfase a primeira e a última dessas bacias por fazerem parte da área de realização dese estudo. Este sistema de drenagem

possui ainda inúmeras lagoas, riachos e açudes que são importantes no equilíbrio hidráulico, manutenção do macro-clima e valorização da paisagem.

Na primeira bacia, o médio e baixo curso das drenagens situam-se em terrenos aplainados favorecendo a formação de várzeas aluvionares significativas. Próximo à desembocadura, o rio fica sujeito a morfodinâmica costeira pela influência das marés – refluxo sobre a foz dos rios ocasionando a salinização das águas – e pelas barreiras litorâneas formadas pelos cordões de dunas.

As precipitações pluviométricas na região influenciam o regime fluvial do rio e seus afluentes. Deste modo, a recarga de aquíferos e aumento dos níveis das águas, que culmina com o transbordamento de cursos d'água e formação das áreas alagadas em suas margens, ocorre em geral, no período de fevereiro a maio (Maia 2004).

Como a variação interanual das precipitações é bastante acentuada, no período em que são registradas as menores médias pluviométricas (julho a dezembro) o regime dos rios e lagoas é afetado por esta escassez que ocasiona sensível diminuição da vazão dos cursos d'água. A este fator soma-se a acentuada insolação que incide na área gerando evaporação muito elevada.

Em decorrência deste regime alguns sub-afluentes dos rios principais e pequenas lagoas são intermitentes, ou seja, secam durante certo período do ano. Em contraposição, na época de maior incidência das precipitações, os totais de chuva associados às baixas altitudes e declividades dominantes geram problemas decorrentes de excesso d'água nas áreas urbanizadas.

3.2.5.1 Sistema Ceará-Maranguapinho

O Sistema Ceará-Maranguapinho tem seu eixo principal no sentido predominantemente sul-norte e envolve os municípios de Maranguape em seu alto curso, Maracanaú em sua porção mediana, e Fortaleza e Caucaia em seu baixo curso. Suas nascentes são representadas pelo Rio Pirapora e riacho Tangureira, nas serras de Maranguape e Aratanha, cuja confluência origina o Rio Maranguapinho.

O Rio Maranguapinho passa por uma área industrial na sua porção mediana, em Maracanaú, e em seguida no seu médio e baixo curso o seu eixo principal da drenagem inflete para noroeste e deságua no Rio Ceará, já próximo a sua foz. Neste trecho o rio configura uma travessia predominantemente urbana e

observa-se a ocorrência de algumas lagoas e açudes (açudes da Agronomia e da Viúva, lagoas da Parangaba, Mondubim e Genibaú), além de pequenos riachos integrantes de sua rede de drenagem.

O baixo curso dos rios Ceará/Maranguapinho sofre influência marinha e apresenta características de estuário no período chuvoso, quando a precipitação e volume d'água acumulado nos rios são maiores do que a evaporação.

A capacidade de produção de deflúvios na bacia não apresenta uma grande potencialidade para picos de enchentes elevadas, dadas as suas características morfológicas que contribuem para o amortecimento destes. O Rio Maranguapinho, devido ao maior alongamento de sua bacia, apresenta menor capacidade de produção de picos de cheias em comparação ao Rio Ceará.

3.2.5.2 Bacia do Rio Pacoti

O rio Pacoti nasce na serra de Baturité, drena regiões de Mata Atlântica e de Caatinga bem preservadas (alto e médio curso), e extensa área de manguezais em sua região estuarina, no município de Aquiraz . Seu baixo curso encontra-se sobre terrenos sedimentares representados pela Formação Barreiras e Dunas e Paleodunas da Planície Litorânea, onde são amplas as planícies aluvionares que margeiam o rio principal.

O rio Pacoti é uma das importante bacias do Estado do Ceará, localiza-se na costa leste da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F). Drena uma bacia hidrográfica de cerca de 1.260 km² e um perímetro de 260 Km. Seu curso estende-se por 113 Km a partir de sua nascente. Seus contribuintes mais importantes são os riachos Baú e Água Verde, afluentes pela margem esquerda. Nessa bacia foram construídos inúmeros açudes, que formam o sistema de abastecimento de água da (R.M.F), no Município de Itaitinga amotante de Aquiraz. Dentre os quais destacam-se o sistema Pacoti-Riachão-Gavião e o açude Acarape do Meio.

3.2.6 A vegetação

A Região Metropolitana de Fortaleza apresenta um mosaico vegetacional diversificado favorecido pela diversidade de formas de relevo, clima e solos. Têm-se as seguintes formações para a região:

- ❖ Floresta Ribeirinha e Floresta Lacustre (Floresta Ciliar de Carnaúba): Encontrada limitando-se as partes mais baixas de pequenos e grandes rios. É caracterizada pela presença da Carnaúba (*Copernicia prunifera*) planta endêmica do nordeste do Brasil, juntamente com plantas como o Mulungu, Sabiá, Jurema e outras. Esta formação está quase sempre associada à caatinga hiperxerófila. Os rios Pacoti e Ceará apresentam as mais longas várzeas e uma vegetação arbórea em função do solo fértil, constituindo assim na Floresta Ribeirinha.
- ❖ Floresta de Tabuleiro: formação que ocorre em terrenos com inclinação menor do que 5° que, de acordo com sua composição e fisionomia, pode-se separar em dois tipos distintos:
 - A floresta de Tabuleiro, também chamada Mata ou Floresta Subcaducifólia, caracterizada por uma vegetação densa, cujos indivíduos apresentam um porte médio de 6 metros com sub-bosque e um extrato herbáceo periódico. Apresenta um caráter subdecíduo, ou seja, parte dos componentes perde as folhas durante o período seco. São componentes da sua flora: Pau d'arco roxo (*Tabebuia avelhanedae*), Caraiba (*Tabebuia caraiba*), Freijó (*Cordia trichotoma*), Cajúeiro (*Anacardium occidentale*) etc.
 - Associação Caatinga / Cerrado: Fisionômica apresenta-se semelhante ao cerrado, constituindo-se em um extrato herbáceo de gramíneas e dicotiledôneas. São representantes, a Lixeira (*Curatella americana*), Barbatimão (*Styphnodendron coriaceum*), Cajú (*Anacardium microcarpum*) etc.
- ❖ Dunas: Sem solo e sem vegetação as dunas vivas tendem a deslocar-se conforme a direção dos ventos. As dunas fixas, localizadas geralmente a retarguarda das primeiras, devido a um recobrimento vegetal, são poupadas da violência do vento. Como espécies destas regiões destacam-se o Coqueiro (*Cocos nucifera*), Cajúeiro (*Anacardium occidentale*), aparecendo também Murici (*Byrsonima crassifolia*), ciperáceas, leguminosas, gramíneas e compostas.
- ❖ Manguezal: Ocorre nas desembocaduras dos rios que estão sob a influência das marés ou nos reservatórios naturais de água doce onde se desenvolve uma vegetação característica que normalmente apresenta raízes

pneumatóferas em virtude da elevação periódica das águas. As principais espécies são: *Avicennia germinans*, *Avicennia schauerianna*, *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Conocarpus erecta* (Brandão, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Distribuição espacial dos pontos de amostragem

Utilizando-se um GPS modelo III Plus Garmin configurado com DATUM SAD.69, processou-se os pontos amostrados no programa **Autocad Map** gerando mapas de pontos de amostragem. As campanhas de amostragens nos dois estuários em estudo foram realizadas no segundo semestre de 2004. período de baixo índice pluviométrico na Região Metropolitana de Fortaleza, (período seco), em que as descargas fluviais são praticamente inexistentes. Nesse período a dinâmica estuarina é predominantemente influenciada pelas marés e o efeito de diluição das descargas fluviais predominam, (Marins et al.2002; Marins et al 2003).

Os sedimentos foram coletados com um amostrador pontual do tipo Van Veen e em alguns casos manualmente com pá plástica. Em seguida colocados em sacos plásticos e mantidos refrigerados a 4°C. Em laboratório os sedimentos foram secos à 60°C e depois peneirados em malha de 0,6 mm a fim de uniformizar a granulometria e retirar fragmentos de conchas e grãos maiores. A estocagem final foi feita em frascos plásticos herméticos, ao abrigo do calor e luz até o início das análises químicas.

4.2 Metodologia de análise

Foram adotadas três metodologias específicas: Determinação de metais em concentração traço (Cu e Zn) e maiores (Al e Fe) matéria orgânica (MO) e carbonatos (CaCO₃).

4.2.1 Determinação das concentrações dos metais

As concentrações parciais dos metais (Cu, Zn, Al e Fe) foram obtidas a partir da digestão de 4g de amostra seca (em duplicata), digeridas em erlenmeyers de 125mL, fechados com dedo frio, contendo 20 mL de aqua régia diluída (50%) em banho-maria na faixa de 70 – 80°C por 2 horas (Gonçalves 1993). Essa digestão permite que todo o metal que esteja na fração trocável, oxidável e carbonática sejam retirados excetuando-se somente a fração residual (metal associado a silicatos de

origem litogênica que não caracteriza contaminação por atividade antrópica) (Fizman *et al.*, 1984; Marins, 1998).

Os teores dos metais foram determinados a partir dos extratos obtidos e por espectrofotometria de absorção atômica de chama, onde a chama para a maioria dos metais (exceto o Al) foi obtida através da mistura de gás acetileno (combustível) e ar (oxidante), que chega a uma temperatura máxima de 2300°C. Para o Al, por ser capaz de formar óxidos bastante estáveis, dificultando a dissociação em átomos, é 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.

As leituras dos teores dos metais em absorvância foram efetuadas através do equipamento modelo AA-6200 da Shimadzu, utilizando-se para a calibração do equipamento por soluções padrões dos respectivos metais analisados. O teor do metal [Me] analisado é dado pela seguinte expressão.

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

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

V = volume total do extrato

F = fator de diluição do extrato original, quando necessário

m = massa do sedimento.

4.2.2. Determinação do teor de matéria orgânica

Por ser um importante carreador geoquímico de metais, foram determinados os teores de matéria orgânica nas amostras coletadas para uma posterior correlação entre estes resultados de Cu e Zn, utilizando-se o programa Excel que encontra o coeficiente *r* (momento-produto de Pearson), medida do grau de relação entre pares de elementos. Valores próximos de +1 ou -1, indicam perfeito relacionamento direto ou inverso, e valores próximos de 0 (zero) atestam completa independência entre eles. Tal programa também foi utilizado para as demais correlações estatísticas medidas.

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:

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

onde:

m_c = massa perdida após a calcinação

m_s = massa do sedimento

4.2.3 Determinação do teor de carbonato

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.

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:

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

onde:

P_a = Perda de massa da amostra

P_b = Perda de massa do branco

Q = Perda de massa do padrão

m = massa da amostra

4.3, Validação da metodologia empregada para determinação de metais em sedimentos

A metodologia analítica de digestão e detecção analítica de metais em sedimentos foi validada através da análise do padrão de referência de sedimento estuarino NIST (National Institute of Standards & Technology) 1646a, com valores certificados para: Fe = $2,008 \pm 0,039$ %; Al = $2,297 \pm 0,018$ %; Cu = $10,01 \pm 0,34$ mg.Kg⁻¹ e Zn = $48,9 \pm 1,6$ mg.Kg⁻¹.

A análise do padrão de referência foi igual e paralela a das amostras, diferenciando-se apenas na massa utilizada, que foi de 1 g, tendo-se em vista os teores mais elevados dos metais no padrão comparados às amostras deste estudo.

Para a análise dos teores de carbonato utilizou-se 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 constituído, de CO₂ gerados durante a digestão.

4.4 Partição geoquímica dos metais Cu e Zn

A concentração total de contaminantes no meio aquático fornece pouca informação sobre o potencial deletério desta contaminação, pois não gera cenários sobre a disponibilidade dos contaminantes para a biota, ou sobre processos que podem mobilizar estas substâncias, tais como dragagens e mudanças físico-químicas do meio. Assim, é importante distinguir espécies físico-químicas dos contaminantes em estudos ambientais (Förstner, 1989).

A especiação química quando relacionada a grupos de substâncias, ou formas de estruturas químicas não estequiometricamente definidas tem sido denominada como partição geoquímica do contaminante.

No caso de 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 têm sido relatado na literatura, vários destes são métodos derivados do procedimento de (Tessier *et al.* 1979).

Entretanto, esta metodologia não se mostra aplicável aos sedimentos costeiro do Ceará devido aos baixos teores encontrados desses metais em

sedimentos superficiais (Maia, 2004). Dessa forma, a partição geoquímica dos metais Cu e Zn foi avaliada através das correlações estatísticas destes metais com importantes carreadores geoquímicos (Salomons & Stigliani, 1995) tendo como referência a Tabela 4.1.

TABELA 4-1 valores limites dos coeficientes de correlação

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

4.5 Fator de enriquecimento dos metais Cu e Zn

A partir dos teores dos metais determinados nos sedimentos foram determinados os teores de enriquecimento dos metais estudados nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, considerando-se a seguinte equação e, o alumínio como elemento indicador da contribuição litogênica, tendo em vista a sua baixa mobilidade geoquímica.

$$FE = [m_x / m_i] / [m_{refx} / m_{refi}]$$

onde:

m_x = concentração do metal no sedimento da área em estudo

m_i = concentração do alumínio no sedimento da área em estudo

m_{refx} = concentração do metal no folhelho médio

m_{refi} = concentração do alumínio no folhelho médio

A utilização do folhelho é devido a sua abundância, visto que é a rocha sedimentar predominante na crosta terrestre. É uma rocha composta por silte, argila e matéria orgânica lamosa, apresentando aspecto estratificado (Salomons & Föstner, 1984). A concentração de cada metal no folhelho médio é observada na Tabela 4.2.

Tabela. 4-2. Composição elementar do folhelho médio (adaptado de Salomons & Föstner, 1984)

Metais analisados	Folhelho médio ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Fe	4,7%
Al	8,0%
Zn	95
Cu	45
Pb	20
Cd	0,22
Hg	0,18

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 A validação da metodologia utilizada na determinação de metais em sedimentos superficiais.

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos a partir do padrão de referência de sedimentos estuarinos **NIST** 1646a. Foi observado que o Al apresentou o menor rendimento entre os demais metais analisados. Este resultado era esperado tendo em vista que o Al geralmente está associado a matriz mineralógica o que dificulta a sua disponibilização em digestões parciais como a metodologia utilizada neste trabalho.

Tendo em vista que a digestão é parcial (água régia 50%), os resultados obtidos mostram que os teores de cobre, zinco, ferro e alumínio do sedimento padrão **NIST** estão distribuídos em frações lábeis e refratárias à esta digestão. Uma vez que nesse trabalho o interesse está focado nas frações lábeis referentes à associação destes metais após processos intempéricos regionais, concluem-se que são satisfatórios os resultados da Tabela (5.1).

Estudos comparativos entre os resultados obtidos utilizando-se diferentes processos de digestão (total e parcial) para determinação e distribuição de metais em sedimentos costeiros do NE equatorial não foram encontrados na literatura e devem ser realizados em estudos posteriores a este.

TABELA. 5-1. Valores certificados e obtidos para os metais analisados nesse estudo

Metal	Valor certificado	Valor obtido	Rendimento da digestão %
Al	2,297 +- 0,018 %	1,49 %	42,00
Fe	2,008 +- 0,039 %	1,63 %	81,10
Cu	10,01 +- 0,34 µg/g	6,97 µg/g	69,17
Zn	49,9 +- 1,6 µg/g	24,95 µg/g	51,00

A Tabela 5.2 apresenta os limites de detecção, ou seja, a menor concentração de um determinado analito que pode ser obtido com certeza estatística através da espectrofotometria de absorção atômica de chama e da metodologia empregada neste trabalho.

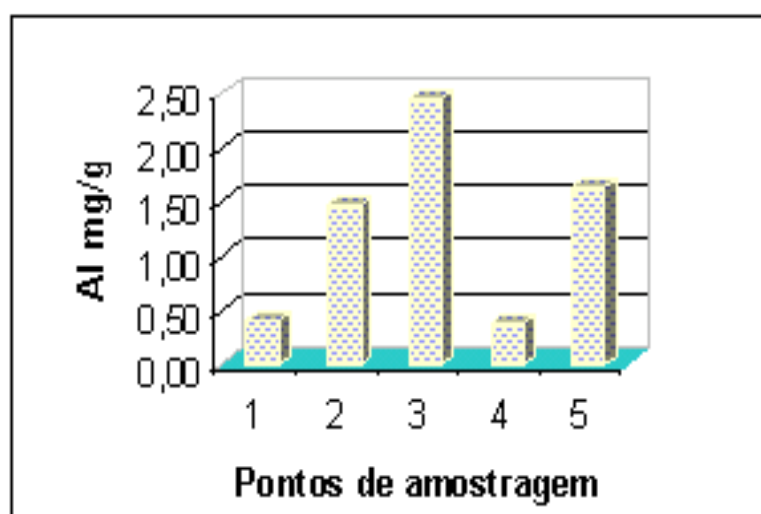
TABELA. 5-2. O limite de detecção (LD) do equipamento para determinação dos metais avaliados nesse estudo

Metal	LD médio
Al	0,44 mg/g
Fe	0,06 mg/g
Cu	0,10 μ g/g
Zn	0,33 μ g/g

5.1.1 Avaliação da distribuição geoquímica de Al, Fe, MO, CaCO₃, Cu e Zn no Rio Pacoti.

5.1.2 A distribuição geoquímica dos teores de Al e Fe nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti.

Os teores de Al nos sedimentos do estuário do Rio Pacoti, variam de 0,38 a 2,43 mg/g, com valor médio de 1,28 mg/g e desvio padrão de 0,10. O teor máximo é obtido no ponto de amostragem 03, os menores teores nos pontos 01 e 04 e teores intermediários nos pontos 02 e 05, (Figura 5.1). Os teores de Al estão na mesma ordem de grandeza encontrada por Maia (2004) para Costa Norte de Fortaleza (CE), que encontrou valores variando de 0,78 a 3,56 mg/g.

**FIGURA. 5.1 Distribuição dos teores de Al no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).**

Os teores de Fe nos sedimentos do estuário do Rio Pacoti, variam de 0,14 a 4,44 mg/g, com valor médio de 1,54 mg/g e desvio padrão de 0,08. O teor máximo é obtido no ponto de amostragem 03, os menores teores nos pontos 01 e 04 enquanto que nos pontos 02 e 05, os teores são bastante similares, (Figura 5.2). Estes valores estão na mesma ordem de grandeza encontrada por Maia (2004) para costa norte de Fortaleza (CE).

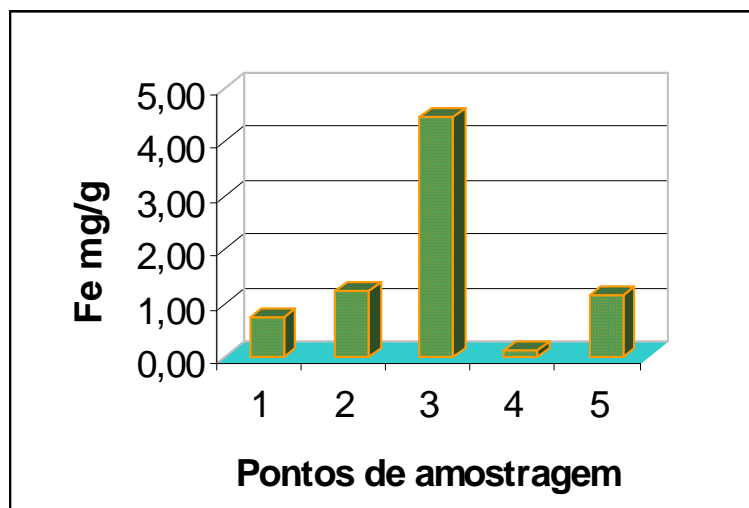


FIGURA. 5. 2. Distribuição dos teores de Fe no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).

5.1.3 A distribuição geoquímica dos teores de matéria orgânica e carbonatos nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti

Os teores de matéria orgânica (MO) variam de 0,64 a 3,00 % com uma variação média de 1,44 % e desvio padrão de 0,09 (Figura 5.3). O teor máximo foi obtido no ponto de amostragem 03. Nesse local os sedimentos apresentam uma coloração cinza, com predominância de areia fina a silte, constituída basicamente por grãos de quartzo, restos de conchas e fragmentos de vegetais não decompostos característicos de ambiente redutor. Nos demais pontos amostrados os teores apresentam importante variação, com coloração de modo geral mais clara, predomínio da fração areia grossa e média, constituída predominantemente por quartzo.

Estes valores de MO representam os valores mínimos encontrados por Freire e colaboradores (2004) na plataforma continental da costa cearense e estão na mesma ordem de grandeza das encontradas em sedimentos superficiais do Rio

Jaguaribe, de 0,61 a 9,46% (Paula Filho, 2004) e na costa norte de Fortaleza (Maia, 2004) onde variam de 0,86 a 5,23%.

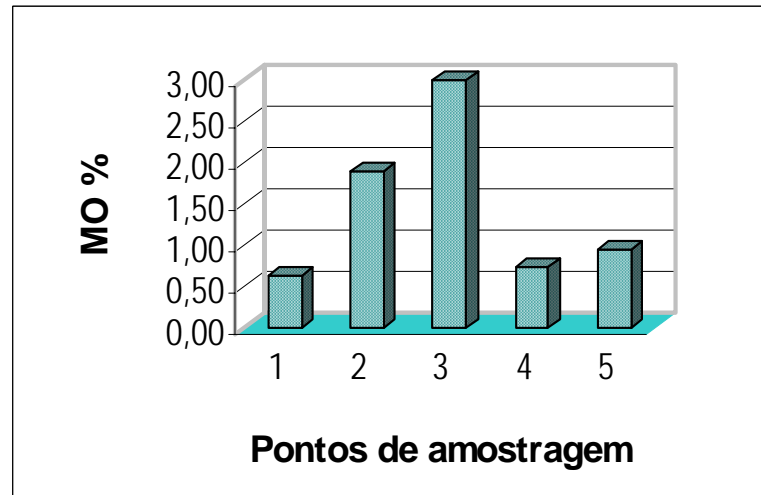


FIGURA . 5. 3. Distribuição dos teores de MO no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).

Os teores de carbonato (CaCO_3) variam de 38,80 a 79,08 % com teores médios de 61,01 % e desvio padrão de 4,14 (Figura 5.4). A distribuição dos teores de carbonatos apresentam um comportamento bastante diferenciado, em relação a distribuição dos teores de MO, Al e Fe ao longo de todo estuário do Rio Pacoti. Os maiores teores de carbonatos estão distribuídos nos pontos de amostrados (1, e 3),

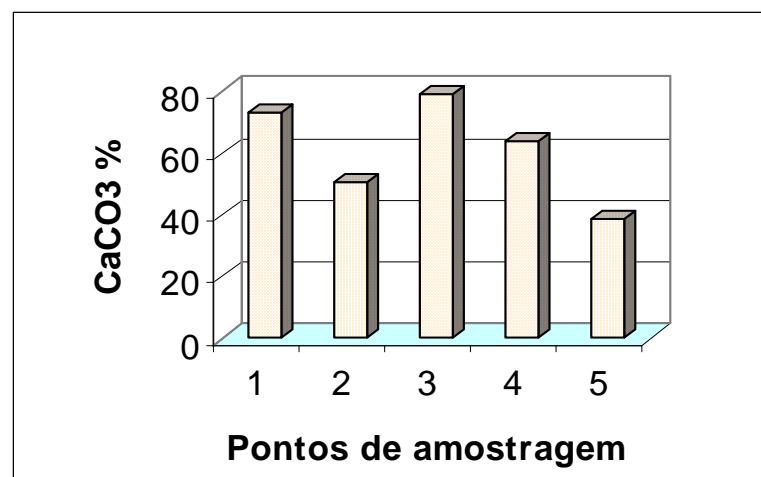


FIGURA. 5 4. Distribuição dos teores de CaCO_3 no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).

entretanto todos os valores são elevados e na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Paula Filho (2004), no Rio Jaguaribe, onde variam de 12,80 a 82,43 %, mas são superiores aos encontrados na costa norte de Fortaleza, onde

variam de 8,38 a 48,59 % (Maia 2004). Os teores de carbonatos encontrados neste estudo encontram-se entre os mais elevados em sedimentos terrígenos da plataforma continental cearense e os menores encontrados em sedimento organogênicos desta região, comparados aos obtidos por Freire e colaboradores (2004).

5.1.4 A distribuição geoquímica dos teores de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti.

Os teores de Cobre nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti, variaram de não detectável a $1,95 \mu\text{g.g}^{-1}$ com valor médio de $1,28 \mu\text{g.g}^{-1}$ e desvio padrão de 0,07 com teores máximo e mínimos obtidos nos pontos de amostragem 03 e 04 respectivamente, sendo que no ponto de amostragem 04, o teor foi abaixo do limite de detecção (sinal menor antes do valor $0,10 \mu\text{g/g}$).

A partir do ponto de amostragem 03 no sentido continente oceano, é observado um decréscimo dos teores com o menor valor no ponto de amostragem 01, (Figura 5.5). No ponto de amostragem 05, localizado nas proximidades da cidade de Aquiraz, é observado um acréscimo do teor de Cu. É provável que esse leve acréscimo seja influenciado pelo processo de urbanização da cidade de Aquiraz. Lacerda et al. 2003, determinaram teores de Cu em três importantes bacias do litoral do Ceará e Rio Grande do Norte e obtiveram teores médios de 9,1; 0,7 e 15,3 de Cu para às regiões estuarinas dos Rios Jaguaribe, Curimataú e Piranhas – Açú respectivamente.

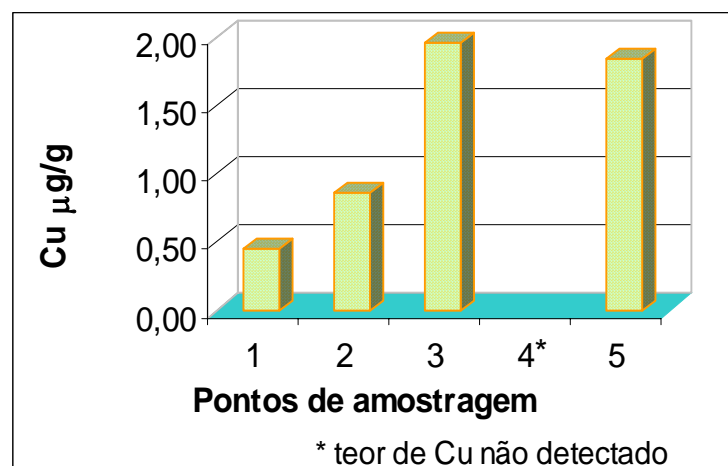


FIGURA. 5. 5. Distribuição dos teores de Cu no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).

Essa faixa de concentração foi reportada para sedimentos estuarinos não contaminados por esse metal (Salomons e Forstner, 1984) e representam valores inferiores aos encontrados por Maia (2004) na costa norte de Fortaleza de 0,32 a 4,64 $\mu\text{g/g}$.

Os teores de Zn nos sedimentos do estuário do Rio Pacoti, variaram de 0,40 a 7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ com valor médio de 3,52 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e desvio padrão de 0,12. Teores máximo e mínimo foram obtidos nos pontos de amostragem 03 e 04 respectivamente. A partir do ponto de amostragem 03 no sentido continente oceano, é observado um decréscimo dos teores com o menor valor no ponto de amostragem 01 (Figura 5.6).

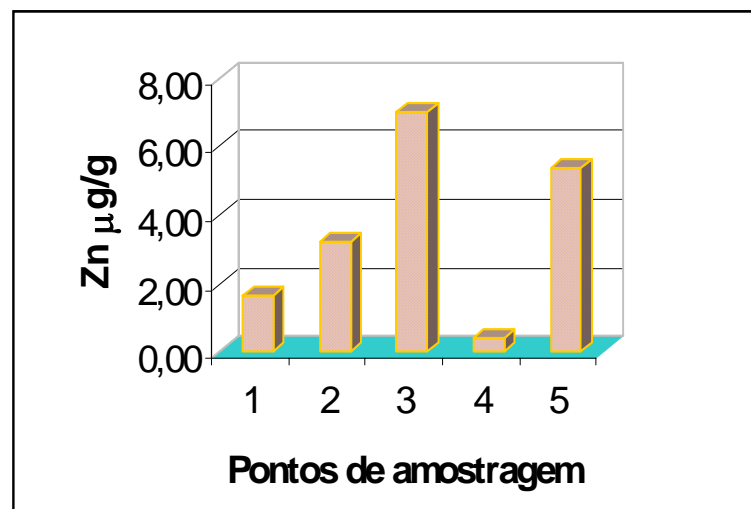


FIGURA. 5. 6. Distribuição dos teores de Zn no estuário do Rio Pacoti entre a sua foz (Estação 1) e a cidade de Aquiraz (Estação 5).

A distribuição geoquímica do Zn no estuário do Rio Pacoti é similar a distribuição do Cu com leve acréscimo no teor de Zn e da mesma forma que Aquiraz parece alterar a deposição sedimentares de Cu, interfere na distribuição geoquímica do zinco.

5.1.5 A Partição geoquímica do Cu e do Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti

A partição geoquímica do Cu, avaliada pela correlação estatística com o Fe, Al, MO e CaCO_3 mostram que apenas o Al tem correlação significativa com o Cu (Figuras 5.7 e 5.8). As correlações com a MO e o Fe não foram significativas

estatisticamente. Esses resultados mostram que o Cu tem mesma origem do Al, isto é, está associado ao material sedimentar de origem litogênica e que os processos que controlam a deposição do Fe, MO e CaCO_3 nos sedimentos do Rio Pacoti, não controlam a deposição do cobre.

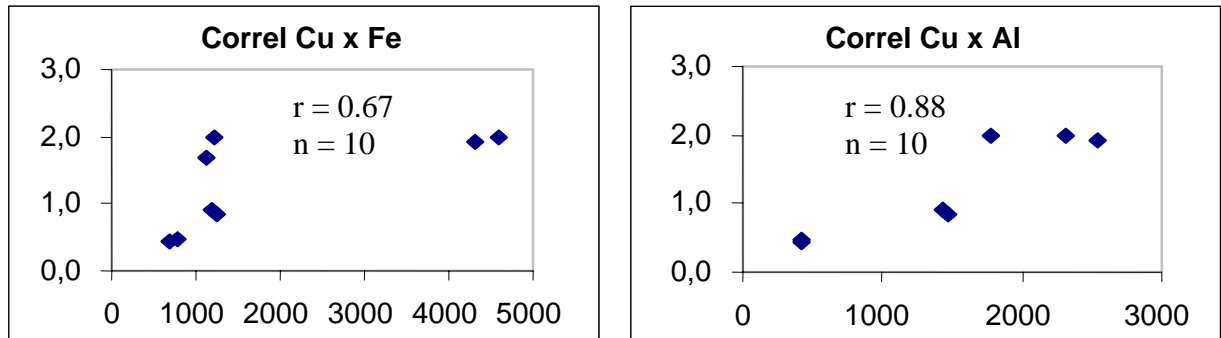


FIGURA. 5 7. Correlações estatísticas entre o Cu, Fe e Al.

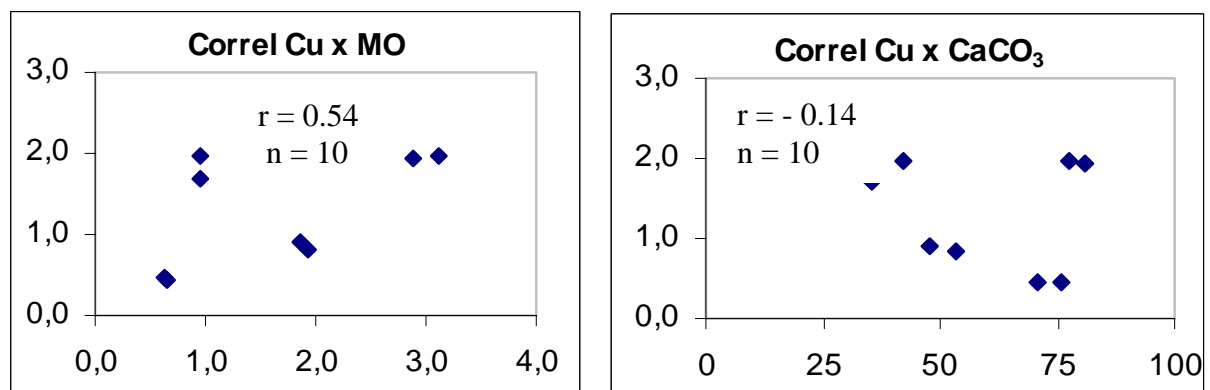


FIGURA. 5 8. Correlações estatísticas entre o Cu, MO e CaCO_3 .

Por outro lado a partição geoquímica do Zn, avaliada através das correlações estatísticas com o Fe, Al, MO e CaCO_3 mostraram que o Zn apresenta correlação significativa com o Al, Fe e MO, enquanto que o CaCO_3 não tem correlação com o Zn (Figuras 5.9 e 5.10). As correlações com o Zn decrescem do Al > Fe > MO, mostrando que o alumínio é o principal carreador geoquímico do Zn presente nos sedimentos superficiais do Rio Pacoti, sugerindo sua origem como litogênica.

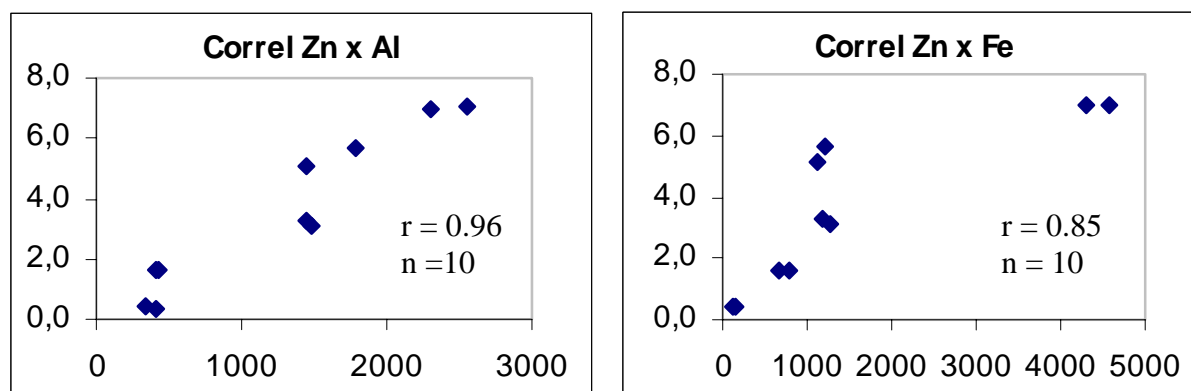


FIGURA. 5.9. Correlações estatísticas entre Zn, Al e Fe.

Maia (2004) mostrou que o ferro apresenta um comportamento diferenciado entre os teores encontrados em épocas de chuva e seca, sendo que os maiores teores determinados foram obtidos em amostras coletadas no período seco. Dessa forma para a compreensão do comportamento do ferro como carreador geoquímico na costa norte equatorial, sugere-se que os estudos avancem na freqüência amostral.

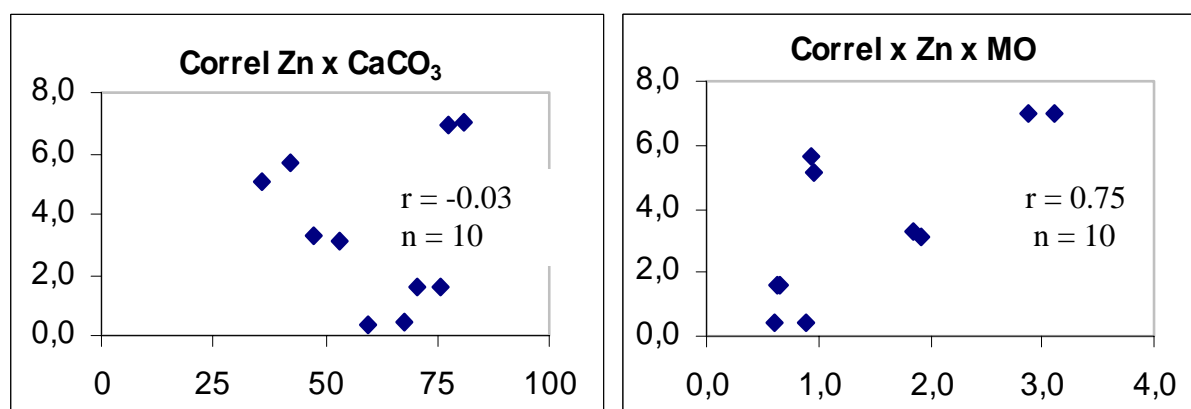


FIGURA. 5.10. Correlações estatísticas entre Zn, CaCO₃ e MO.

5.1.6 Avaliação da similaridade de fontes de Cu e Zn para o estuário do Rio Pacoti.

Correlacionado-se o Zn com o Cu foi observado uma correlação significativa entre esses metais. Esses resultados sugerem que o Zn dos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti tem a mesma origem do cobre e que ambos são majoritariamente de origem litogênica devido as correlações altamente significativa com o Al.

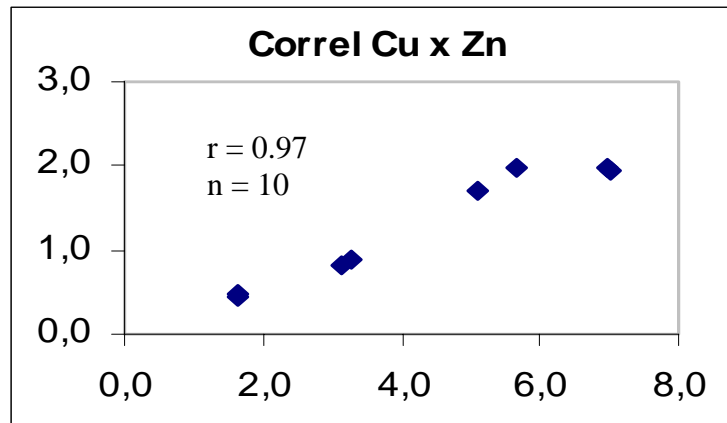


FIGURA. 5 11. Correlações estatísticas entre Zn e Cu.

Dessa forma os maiores teores de Cu e Zn nos sedimentos superficiais ao longo do estuário devem estar associada a própria dinâmica hidroquímica do estuário onde normalmente são encontradas pequenas anomalias na zona estuarina e na zona de máxima turbidez (Miranda et al, 2002).

5.1.7 O fator de enriquecimento (FE) dos metais Cu e Zn no Rio Pacoti.

Por tornar-se bastante insolúvel na faixa de pH entre 4 e 9 que compreende geralmente a faixa de pH dos ambientes naturais, o Al foi utilizado como normalizador dos teores de Cu e Zn determinados no Rio Pacoti e o folhelho médio foi utilizado como matriz de referência (Salomons & Forstner, 1984).

Para o Cu nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti, os valores do F.E variam de 1,05 a 2,03 com valor médio de 1,61 (Tabela. 5.3), confirmando que o metal é majoritariamente ligado a matriz mineral.

O pequeno incremento encontrado na distribuição espacial do Cu, no estuário do Rio Pacoti, mostra que no ponto de amostragem 05, na cidade de Aquiraz, há um aumento nos teores de metais para o estuário do Rio Pacoti provavelmente ligado à maiores descargas de solo promovidas pelo processo de urbanização que permanece crescente na região. A lixiviação de solos é fonte natural de vários elementos e substâncias químicas e sua contribuição aumenta a uma taxa que vai desde a desnudação química e ou mecânica até as maiores taxas associadas a construção urbanização (Goudie, 1987).

TABELA. 5-3. fator de enriquecimento de Cu e Zn nos sedimentos estuarino do Rio Pacoti

Pontos de Amostragem	F.E Cu	F.E Zn
1	1,92	3,26
2	1,05	1,84
3	1,43	2,43
4	0	0,89
5	2,03	2,81
Media	1,61	2,25

Por outro lado a normalização dos teores de Zn no estuário do Rio Pacoti mostra que as maiores anomalias ocorrem nos pontos de amostragem 01, 03 e 05. Muller e colaboradores (1999), mostraram que na plataforma continental do semi-árido os fatores de enriquecimento de 2,03 refletem o intemperismo pedominante da região. Entretanto quando se faz a normalização do Zn observa-se que o enriquecimento para Zn é um pouco mais elevado do que para o Cu, ou seja, é provável que as fontes de Zn no estuário do Rio Pacoti sejam fontes naturais mas que, o processo de urbanização em andamento na região aumente as descargas de materiais erodidas para o estuário e de que a hidroquímica espessa uma influência diferenciada sobre a distribuição geoquímica de Cu e Zn.

5. 2 Avaliação da distribuição geoquímica de Al, Fe, MO, CaCO₃, Cu e Zn no Rio Ceará

5.2.1 A distribuição geoquímica dos teores de Al e Fe nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.

A distribuição geoquímica dos metais Al e Fe ao longo do estuário do Rio Ceará, mostraram comportamentos similares com concentrações máximas, cerca de três a cinco vezes superiores as demais, no ponto de amostragem 04 (Figuras- 5.12 e 5.13).

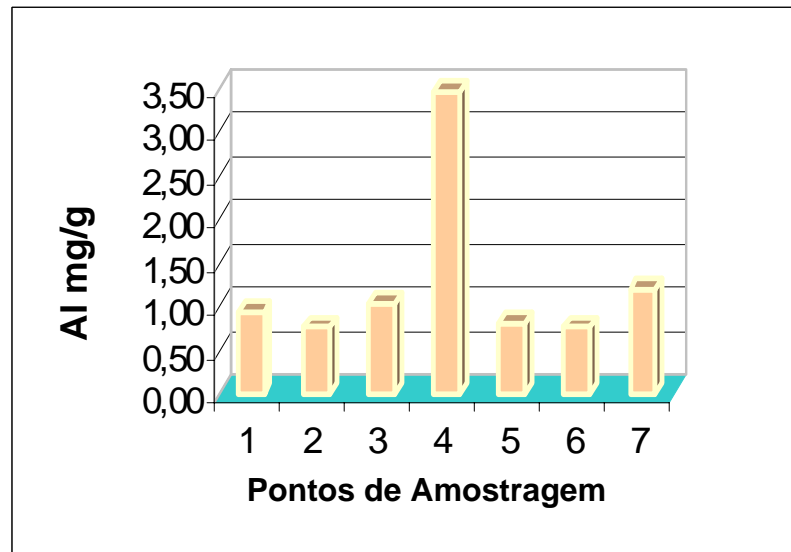


FIGURA. 5. 12. Distribuição dos teores de Al no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).

Nesse local de amostragem existem antigos barcos abandonados e um atual ancoradouro. Os teores médios para o Fe e o Al variam de 0,34 a 4,70 mg/g e 0,76 a 3,46 mg/g respectivamente com valor médio de 1,35 mg/g e desvio padrão de 0,06 para o Fe e 1,28 mg/g com desvio padrão de 0,12 para o Al.

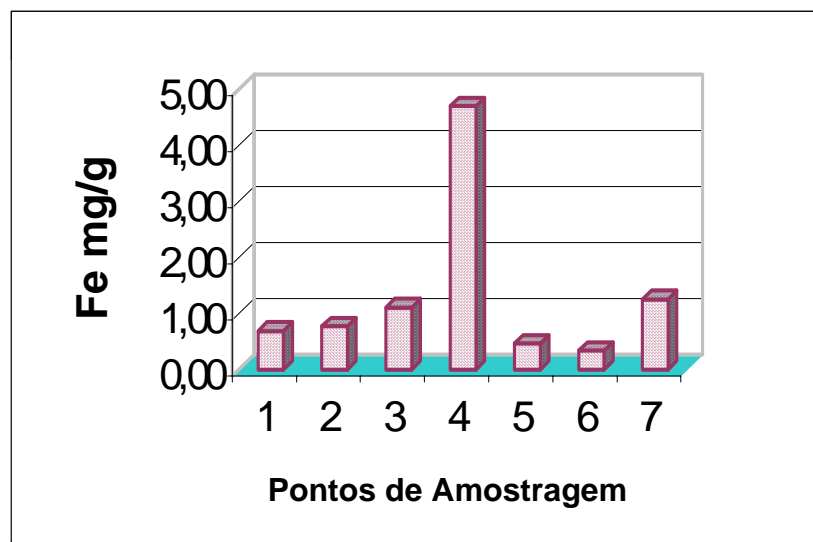


FIGURA. 5. 13. Distribuição dos teores de Fe no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).

5.2.2 A distribuição dos teores de matéria orgânica e carbonatos nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.

Os teores de matéria orgânica (MO) variam de 0,82% a 3,96% e uma variação média de 1,45% e desvio padrão de 0,07 (Figura 5.14), o teor máximo foi obtido no ponto de amostragem 04, ou seja, a distribuição da matéria orgânica é similar a de Al e Fe nos sedimentos superficiais do Rio Ceará, comportamento geoquímico também observado entre esses carreadores no Rio Pacoti. Entretanto o padrão de distribuição desses carreadores é distinto entre os dois estuários avaliados (Pacoti e Ceará). No ponto 04 os sedimentos apresentam uma coloração cinza e uma granulometria variando de areia média a silte, característico de ambiente redutor. Nos demais pontos amostrados os teores não apresentam grandes variações, a coloração de modo geral é bem mais clara e a granulometria variando de areia grossa a média constituída predominantemente por quartzo.

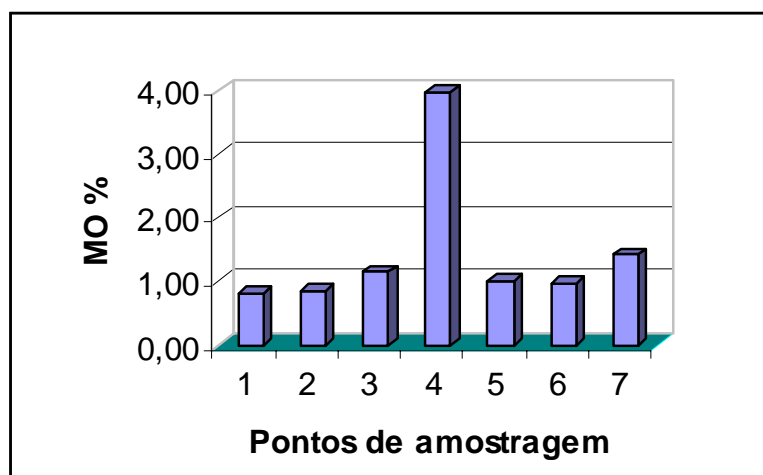


FIGURA. 5. 14. Distribuição dos teores de MO no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).

Os teores de carbonato (CaCO_3) variam de 3,75% a 49,72 com teor médio de 29,53% e desvio padrão de 2,04 (Figura 5.15). A distribuição dos teores de carbonatos apresentam um comportamento bastante diferenciado em relação com a distribuição dos teores de Al, Fe e MO ao longo de todo estuário do Rio Ceará. Os maiores teores estão distribuídos nos pontos amostrados (1, 2 e 3) mais próximos da foz do rio, demonstrando a influência das águas oceânicas da costa cearense, o baixo volume de água doce que chega ao estuário e a predominância de ambiente carbonático. O substrato carbonático tem demonstrado ser pouco eficiente na

retenção e imobilização de metais-traço, conforme demonstrado na (Tabela 5.4) (adaptado de Chester, 1990).

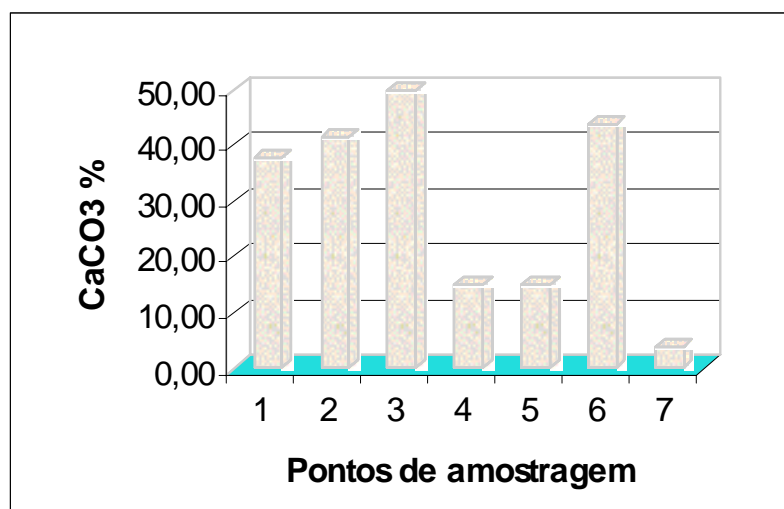


FIGURA. 5.15. Distribuição dos teores de CaCO₃ no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).

TABELA. 5-4. Concentrações em µg/g de alguns metais em sedimentos costeiros

Metais	Ambiente lamoso próximo à costa	Carbonatos marinhos	Argila do oceano Atlântico	Argilas do oceano Pacífico	Concreções nodulares de Fe/Mn
Cu	48	30	130	570	$3,3 \times 10^3$
Zn	95	35	130	0	$3,5 \times 10^3$
Fe	$69,9 \times 10^3$	9×10^3	82×10^3	65×10^3	141×10^3

5.2.3 A distribuição dos teores de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará.

Os teores de Cu variaram de 0,6 a 20,4 µg.g⁻¹, e valor médio de 4,6 µg.g⁻¹ com desvio padrão de 0,13. Os maiores teores ocorreram no ponto de amostragem 01, próximo a foz do Rio Ceará (Figura 5.16). Esta distribuição corrobora estudos anteriores (Maia, 2004) onde foi observado teores máximos de Cu na região costeira. Também tem sido observado, em estudos sobre a hidroquímica estuarina da costa nordeste equatorial, um aumento das concentrações de Cu na região próxima à foz acompanhada do aumento dos teores de material em suspensão (TSS) (Dias, em publicação), entretanto em proporção escalar diferenciada das

diferenças observadas entre os teores encontrados na foz do Rio Ceará apresentados neste estudo.

No caso do Rio Ceará observa-se que a maior retenção de Cu nos sedimentos superficiais está ocorrendo na região da foz enquanto que no Rio Pacoti ocorrem no estuário médio e superior.

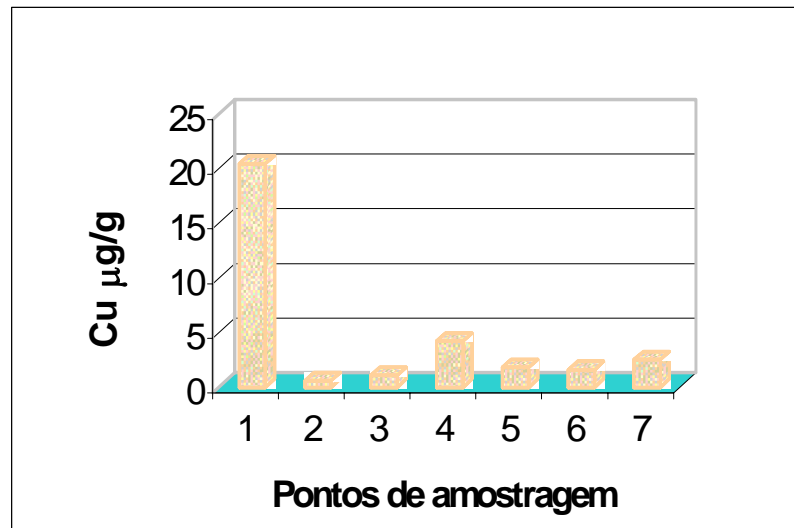


FIGURA. 5.16. Distribuição dos teores de Cu no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação 1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 7).

Os teores de Zn variaram de 1,80 a 12,64 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ com valor médio de 5,17 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e desvio padrão de 4,04 (Figura 5.17). A distribuição espacial do Zn apresentou máximas concentrações nos pontos de amostragem 01 e 04 e se diferencia da distribuição dos demais elementos avaliados em sedimentos estuarinos do Rio Ceará. O padrão de distribuição do zinco em sedimentos superficiais do Rio Ceará é diferenciado do padrão observado para esse metal no estuário do Rio Pacoti.

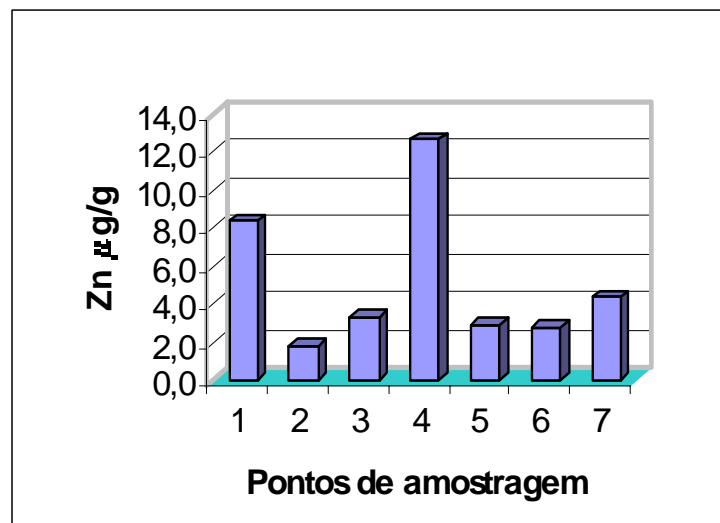


FIGURA. 5. 17 . Distribuição dos teores de Zn no estuário do Rio Ceará entre a foz (Estação1) e acima da confluência do Rio Maranguapinho com o Rio Ceará (Estação 1).

5.2.4 A partição geoquímica dos metais Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará

A partição geoquímica do cobre, avaliada através das correlações estatísticas com o Al, Fe, MO e CaCO₃, não apresentaram significância estatística (Figura 5.18). Estes resultados indicam que a distribuição geoquímica do Cu nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará, não é controlada por esses carreadores, sendo provavelmente de fonte distinta a desses elementos.

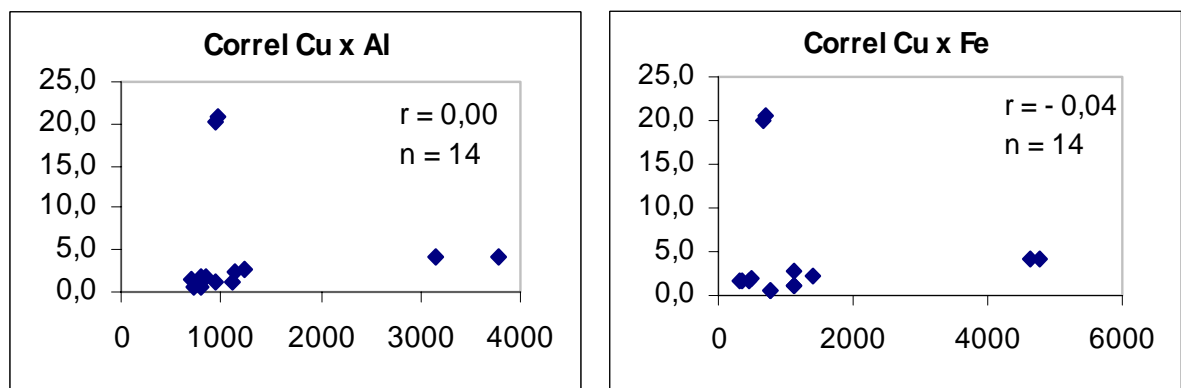


FIGURA. 5. 18 Correlações estatísticas do Cu com Al e Fe no Rio Ceará

A partição geoquímica do Zn avaliada pelas correlações estatística entre Zn e os principais carreadores geoquímicos (Fe, Al, MO e CaCO₃) avaliados nesse trabalho, foram significativas exceto para com o CaCO₃ (Figuras 5.19 e 5.20). Estes resultados mostram que os processos que controlam a deposição do Fe, Al, e MO nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Ceará, podem controlar a deposição

do Zn. O comportamento do Zn e do Cu no estuário do Rio Ceará se contrapõe aos resultados obtidos por Maia (2004), que o Al e a MO eram fatores determinantes para a deposição de Zn e Cu em sedimentos superficiais da costa norte de Fortaleza.

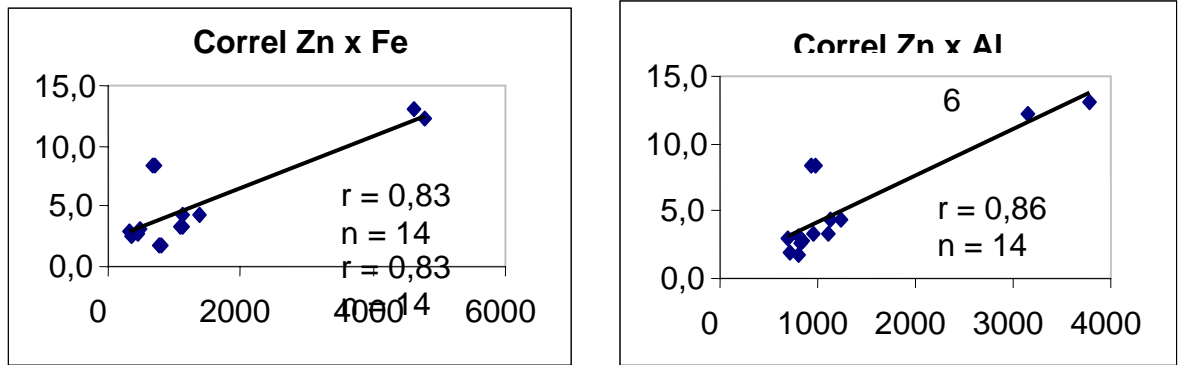


FIGURA. 5.19. Correlações estatísticas do Zn com Fe, Al no Rio Ceará

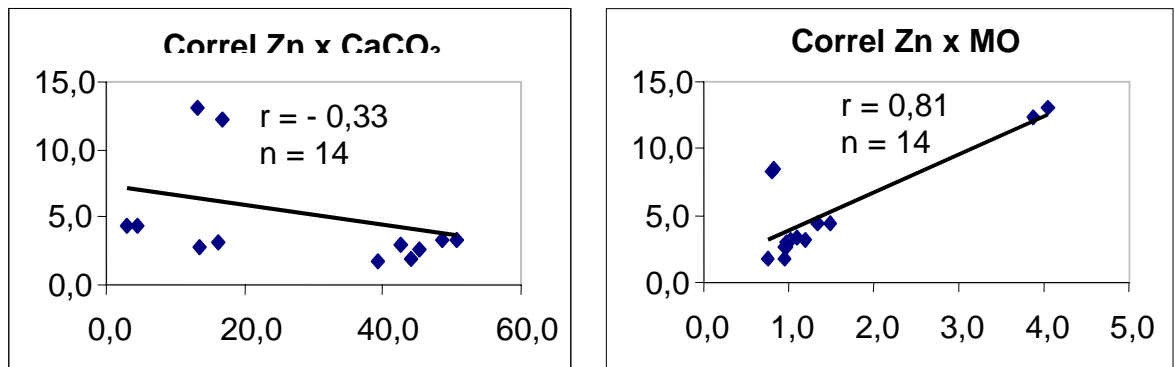


FIGURA. 5. 20 .Correlações estatísticas do Zn com CaCO₃ e MO no Rio Ceará

5.2.5 Avaliação da similaridade de fontes de Cu e Zn para o estuário do Rio Ceará

Correlacionado-se estatisticamente o Zn com o Cu foi observado que não há correlação significativa entre esses metais. Esses resultados sugerem que Zn e Cu dos sedimentos estuarinos do Rio Ceará têm origens distintas (Figura 5.21).

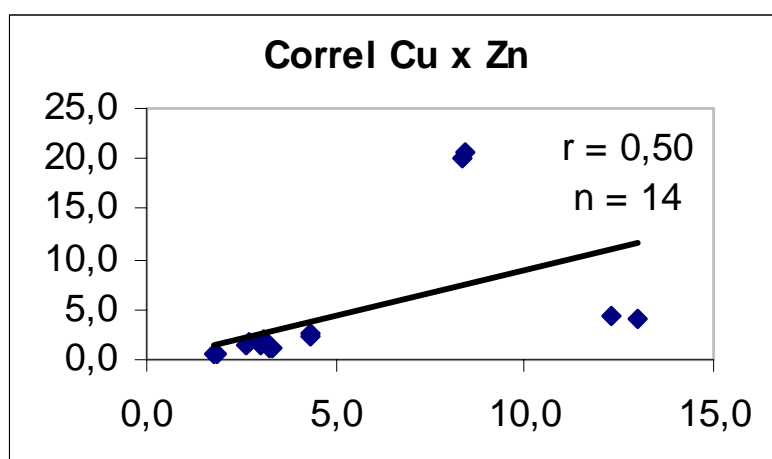


FIGURA. 5. 21 . Correlações estatísticas do Cu e Zn no Rio Ceará

5.2.6 O fator de enriquecimento dos metais Cu e Zn no Rio Ceará

O fator de enriquecimento (F.E) para o cobre nos sedimentos do Rio Ceará variaram de 37,97 a 1,39 com valor médio de 7,83 (Tabela 5.5) sendo o valor máximo obtido na foz do rio corroborando os dados de distribuição geoquímica do elemento. O gradiente de enriquecimento do Cu decai do continente no sentido da linha de costa, entretanto apresenta um pico (anomalia significativa) na região da foz. Esse comportamento corrobora resultados já obtidos na região costeira de Fortaleza (Maia, 2004) que apresentaram teores máximos do metal junto à linha de costa.

De forma similar a distribuição normalizada do Zn no estuário do Rio Ceará apresenta um decréscimo do continente para a foz com a ressurgência de um teor máximo na foz com FE máximo no ponto de amostragem 01 (Tabela 5.5).

TABELA. 5-5. Fator de enriquecimento de Cu e Zn nos sedimentos estuarinos do Rio Ceará

Pontos de amostragem	F.E Cu	F.E Zn
1	37,97	7,40
2	1,39	1,98
3	1,89	2,69
4	2,16	3,07
5	3,91	2,99
6	3,73	3,09
7	3,74	3,09
media	7,83	3,47

Na tabela 5.6 são apresentadas as concentrações de Cu e Zn de importantes áreas estuarinas e costeiras nos estados do Ceará e Rio Grande do Norte.

TABELA. 5-6 Comparativo entre as concentrações dos metais Cu e Zn em sedimentos superficiais de várias áreas estuarinas das regiões Nordeste e Sudeste do país e da costa norte de Fortaleza.

Local avaliado	Teor de Cu µg/g	Teor de Zn µg/g	Referência
Rio Pacoti (CE)	0 a 1,95	0,40 a 7	Este estudo
Rio Ceará (CE)	0,6 a 20,4	1,8 a 12,64	Este estudo
Rio Jaguaribe (CE)*	3,3 a 16,5	9,4 a 50,1	Lacerda et al. 2003
Rio Curimataú (RN)*	0,05 a 11,5	0,05 a 39,0	Lacerda et al. 2003
RioPiranha-Açu (RN)*	0,05 a 35,5	0,05 a 65,5	Lacerda et al. 2003
Costa da RMF (CE)	0,32 a 4,64	1,81 a 18,64	Maia 2004
Rio paraíba do sul (RJ)*	38 a 91	126 a 244	Molisani et al.1999

* Fração 63 µm

6 CONCLUSÃO

As concentrações de Cu e Zn nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Pacoti, ainda se encontram próximas dos níveis de base (*Background* geoquímico). A partir dos resultados obtidos foi observado que as fontes desses metais para ao estuário são predominantemente naturais e no estuário médio e superior foi observado um enriquecimento que provavelmente está associado ao contínuo processo de ocupação dessa áreas.

Com a ocupação a vegetação nativa é retirada favorecendo os processos de erosão e lixiviação dos solos carreando seus constituintes químicos, bem como, o Cu e Zn e depositando nos sedimentos estuarinos. A partição geoquímica dos metais Cu e Zn, demonstrou que o Al é o principal fator determinante para deposição desses metais nos sedimentos estuarinos do Rio Pacoti, corroborando a hipótese de aumento dos teores desses metais para o estuário, ligado a erosão de solos.

Por outro lado no estuário do Rio Ceará observa-se um fator de enriquecimento significativo dos metais Cu e Zn, mostrando uma maior concentração de Cu na região próxima a foz do rio. Esse comportamento do Cu pode estar associado a sua maior mobilidade que é influenciada pela dinâmica estuarina. A partição geoquímica do Cu avaliada com os mesmos carreadores geoquímicos utilizados no estuário do Rio Pacoti, mostrou que os fatores que determinam a deposição desse metal naquele estuário não influenciam a deposição do Cu para o estuário do Rio Ceará, onde os principais carreadores são: Al, Fe, MO e CaCO₃. Esta distribuição e partição geoquímica do Cu no Rio Ceará, provavelmente de origem difusa comprova a presença de fontes antrópicas associadas ao *runoff urbano* e distribuída de acordo com a hidrogeoquímica estuarina.

O zinco apresenta fator de enriquecimento significativo na região da foz e no estuário médio com distribuição bastante diferenciada em relação aos demais elementos avaliados nesse estudo sugerindo que no estuário do Rio Ceará esse metal não tem origem litogênica. Esses resultados sugerem que o estuário do Rio Ceará, já apresenta importante contaminação por metais inviabilizando o uso de sua bacia para a implementação de algumas atividades tais como a aqüicultura, uma vez que para essa atividade a qualidade ambiental da área é preponderante (CONAMA, 2002).

Entretanto as concentrações de cobre e zinco no estuário Rio Ceará estão bem abaixo das concentrações encontradas em estuários da região sudeste (Tabela – 5.6). Além disso esses resultados obtidos no Rio Ceará somados aos de Vaisman (2003) e Marques (2002) mostram que a coleta de moluscos, peixes e outros produtos locais para subsistência da comunidade ribeirinha merece atenção dos órgãos de controle ambiental do Ceará.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, J.E.;Marins, R.V. **Avaliação da contaminação por metais-traço no complexo estuarino Ceará-Maranguapinho-CE**. Relatório de Bolsa CNPq, 2003. 14p.

Aguiar, J.E.;Marins, R.V.; Maia, S.R.R. **Copper and Zinc Geochemical Distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho River Estuary (CE)**. 4th International Symposium Environmental geochemistry In Tropical Countries R.J. Brasil, Book of Abstracts; volume único; 406-408. 2004.

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.

Brandão, R. L. **Diagnostico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza**, 1998. 88p.

CAGECE – Companhia de Água e Esgoto do Ceará. Relatório mensal de atividades referente à 2^a etapa – outubro de 2002 do projeto **Monitoramento do sistema de disposição oceânica dos esgotos sanitários de Fortaleza – SDOES**. Instituto de Ciências do Mar, Fortaleza, 2002, 44p.

Carvalho, I. G. **Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos**. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia-UFBA. 1995. 239p.

Chester, R. **Marine Geochemistry**. Chapman & Hall. London. 1990, 698p.

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.

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.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Companhia Vale do Rio Doce (CVRD). **Principais Depósitos Minerais do Brasil.** Vol.III. Cap. I e VIII. 1988.

Esteves, F. A. **Fundamentos de Liminologia-2. Ed.** - Rio de Janeiro: Interciências, 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.

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.

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. 1993. 6p.

Goudie, A. **The Human Impact: on the natural environment,** 2 ed. Cambridge Massachusetts: Mit Press Edition, 1997. 131 p.

Lacerda, LD; Santos, J.A.; Marins, R.V.; Maia, S.R.R.; Vaisman, A.G. **Impacto potencial da emissão antrópica de Cu e Zn sobre a carcinicultura na bacia inferior do rio Jaguaribe, CE.** Revista da ABCC, 6(1):82-86. 2004

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.

Maia, S.R.R. **Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa norte de Fortaleza, CE**. Tese de mestrado. Universidade Federal do Ceará, no prelo.

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.; Dias, F.J.S. **Alterações na hidroquímica do estuário do Rio Jaguaribe (CE): Descarga ou retenção de materiais?** In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, IX., 2003, Belém, Livros de Resumos Expandidos... Belém: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003. 805 p.

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.

Marques, W. **Indicadores ambientais para caracterização do sistema estuarino Ceará-Maranguapinho**. Relatório de Graduação, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 2002. 59p.

Ministério de Minas e Energia; Secretaria de Minas e Metalurgia; Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Plano Diretor de Mineração Para Região Metropolitana de Fortaleza**. – Brasília, (1998). 192p.

Miranda, L. B.; Castro, B. M.; Kjerfve, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. Edusp, São Paulo, 2002. 414p.

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, R.J., Brazil**. Environmental Science Laboratory, CBB, Northe Fluminense State University. 1999.

Muller, H.; Morais, J.O.; Tintelnott, R. **Metais pesados em sedimentos costeiros do litoral do Brasil**. Na. 1º Inter. Symp. Environm. Geochem. Tropical Coutries, Niterói, 4p (em CD Rom). 1999.

Paula Filho, F. J. **Distribuição e partição geoquímica de fósforo em sedimentos estuarinos do Rio Jaguaribe CE**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 2004. 100 p.

Salomons, W. & Förstner, U. **Metals in the Hydrocycle**. Springer-Verlag. Berlin, 1984, 349p.

Salomons, W. & Stigliani, W. M. **Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments**. Springer-Verlag. Berlin. 1995, 343p.

Serviço Geológico do Brasil (CPRM). **Atlas de Geologia e Recursos Minerais do Estado do Ceará**, 2003. Escala – 1: 500.000.

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.

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.

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.