



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE FUNDO DO
ESTUÁRIO DO RIO MARACANÃ, NE DO PARÁ.

Dissertação apresentada por:
ISMAILY BASTOS DELFINO

BELÉM
2006



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE
FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO MARACANÃ, NE DO
PARÁ**

TESE APRESENTADA POR

ISMAILY BASTOS DELFINO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOLOGIA.

Data de Aprovação: **05 / 04 / 2006**

Comitê de Tese:

MAAMAR EL-ROBRINI (Orientador)

GEORGE SATANDER SÁ FREIRE

JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA

Belém

Dedico este dissertação, sobretudo as duas pessoas mais importantes da minha vida, minha avó Amália Barros Bastos e minha mãe Katya de Nazareth Bastos Monteiro, que sempre me deram força para seguir esta estrada tortuosa que é a vida.

AGRADECIMENTOS

Quando finalizamos um trabalho como esse, o sentimento é de haver percorrido um longo caminho. O esforço foi grande, mas a sensação é maravilhosa. Muitas pessoas me ajudaram, ficando uma parte de cada uma delas nessa dissertação. Outras não serão citadas nesta folha de agradecimento, mas elas me auxiliaram de modo indireto com uma palavra amiga, um incentivo ou com a amizade, e estarão sempre dentro do meu coração, junto com um sentimento de gratidão.

Meus Agradecimentos:

- A Deus por esta sempre no meu caminho e me dar consciência da real razão de minha existência.

- A Universidade Federal do Pará, através do Centro de Geociências por intermédio do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG).

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de Pesquisa.

- Ao meu orientador Prof. Dr. Maâmar El-Robrini, pelo incentivo, críticas e interesse no bom andamento deste trabalho.

- Ao coordenador do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (CPGG), Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa, pela ajuda e atenção nas horas em que precisei.

- A Professora Dr^a Maria de Lourdes Sousa Santos, pela ajuda nas análises estatísticas, e pelas valiosas sugestões, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Professor Msc. Antonio Vaquera Vargas pela ajuda nas análises químicas.
- Ao técnico Antonio Aguiar responsável pelo Laboratório de Absorção atômica do Centro de Geociências da UFPA, pela ajuda nas análises químicas.
- Ao bibliotecário Hélio Braga Martins, pela ajuda na normalização desta dissertação.
- As bibliotecária Lucia de Fátima e Maria pela ajuda nas pesquisas bibliográficas.
- Ao geólogo Charles Almeida de Carvalho pelo companheirismo e ajuda nas horas em que precisei.
- Ao Técnico Afonso Quaresma de Lima pelo apoio nas atividades de campo.
- Aos meus amigos do CPGG: Marcelo Matos, Leandro Barbosa, André Saraiva, Paulo Pontes, Charles Carvalho, Luciana Sena, Edmilson Batista, Gheisa Oliveira, Eucilene Menezes, Eliana Moura, Claudia Simoni, Carla Tatiana, pelo companheirismo.
- A minha mãe Katya de Nazareth Bastos Monteiro e minha avó Amélia Barros Bastos, por toda força e incentivo que me deram para terminar esta dissertação.
- Ao meu pai e amigo Mario Lucio de Souza Monteiro, que sempre me serviu de inspiração para nunca desistir dos meus objetivos.
- As minhas irmãs Thais Gisele Bastos e Thaiara Gessica Bastos, Thaianie Gleise Bastos, que sempre me deram apoio nos momentos que mais precisei.
- A minha namorada Michelle Nascimento de Souza, pelo apoio, incentivo e compreensão, por todos esses anos de convivência e amizade mútuas.

- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta dissertação.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 - INTRODUÇÃO	5
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 - ESTUÁRIOS	9
2.1.1 – Apresentação.....	9
2.1.2 - Definição e terminologia	10
2.1.3 - Processos costeiros e estuarinos	14
2.1.4 – Sedimentação Estuarina	15
2.1.5 - Classificação dos estuários	16
2.1.5.1 - De acordo com a geomorfologia	16
2.1.5.1.1 - <i>Fiorde</i>	16
2.1.5.1.2 - <i>Rias</i>	17
2.1.5.1.3 - <i>Planície Costeira</i>	17
2.1.5.1.4 – <i>Construídos por barras</i>	18
2.1.5.1.5 - <i>Deltas</i>	19
2.1.5.2 - Pela circulação das águas	21
2.1.5.2.1 - <i>Estuários altamente estratificados ou de cunha salina</i>	21
2.1.5.2.2 - <i>Estuário parcialmente misturado</i>	22
2.1.5.2.3. <i>Estuários bem misturado</i>	23
2.1.6 - Importância ecológica dos estuários e manguezais	24
2.2 - METAIS PESADOS	27
2.2.1 - Metais no ambiente aquático	34
2.3 - VALORES GUIAS DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS (VGQS).	41

3 - OBJETIVOS	45
3.1 - GERAL	45
3.2 - ESPECÍFICOS	45
4 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	46
4.1 - LOCALIZAÇÃO E ACESSO	46
4.2 - CLIMA E PARÂMETROS METEOROLÓGICOS	48
4.2.1 - Clima	48
4.2.2 - Ventos	48
4.3 - VEGETAÇÃO	49
4.3.1 - Florestas Secundárias	49
4.3.1.1 - Capoeira	49
4.3.2 - Formações Pioneiras	49
4.3.2.1 - Manguezal	50
4.3.2.1.1 - <i>Rhizophora mangle</i> (mangue vermelho ou mangal)	50
4.3.2.1.2 - <i>Laguncularia racemosa</i> (mangue branco ou tinteiro)	51
4.3.2.1.3 – <i>Avicennia germinam</i> (mangue preto ou siriúba)	51
4.3.2.1.4 - <i>Spartina sp</i>	52
4.4 - PARÂMETROS OCEANOGRÁFICOS	52
4.4.1 - Ondas	52
4.4.2 - Marés	52
4.4.3 - Correntes de Maré	53
4.5 - CENÁRIO GEOLÓGICO REGIONAL	53
4.5.1 - Estratigrafia	53
4.5.1.1 - Formação Pirabas	54
4.5.1.2 - Sedimentos do Grupo Barreiras	55
4.5.1.3 - Sedimentos Quaternários	56
4.5.1.3.1 - <i>Sedimentos Pós-Barreiras</i>	56
4.5.1.3.2 - <i>Sedimentos Recentes</i>	52
4.5.2 - Geomorfologia Costeira	57
4.5.2.1 - Litoral de “Rias”	57
4.5.2.2 - Planalto Costeiro	58

4.5.2.3 - Planície Costeira	59
4.5.2.4 - Planície Estuarina	59
4.5.2.5 - Planície Aluvial	59
5. METODOLOGIA	60
5.1. CAMPANHAS DE CAMPO	60
5.1.1 - Coleta das amostras de sedimentos	60
5.1.2 - Pontos de amostragem	62
5.1.3 - Medição de pH nos sedimentos de fundo “in situ”	63
5.2 - TRABALHO DE LABORATÓRIO	63
5.2.1 - Extração e determinação dos elementos metálicos nos sedimentos	63
5.2.1.1 - Fração total	64
5.2.1.2 – Fração móvel	64
5.2.2 - Análise Granulométrica dos Sedimentos de Fundo	65
5.2.2.1 - Lavagem dos sedimentos	65
5.2.2.2 - Secagem e quarteamento	66
5.2.2.3 - Análise granulométrica das frações areia silte e argila	66
5.2.3 – Determinação dos argilo-minerais	67
5.2.4 – Determinação de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO) nos sedimentos	67
5.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	69
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
6.1. COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS COLETADOS	70
6.2. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	72
6.3. MATÉRIA ORGÂNICA (MO)	75
6.4. pH	77
6.5. METAIS PESADOS	78
6.5.1. Cádmio (Cd)	78
6.5.2. Cobalto (Co)	83
6.5.3. Cromo (Cr)	87

6.5.4.Cobre (Cu)	93
6.5.5 - Ferro e Manganês	99
6.5.6 - Níquel	106
6.5.7 - Chumbo	110
6.5.8 – Zinco	116
6.6. ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS	124
7. CONCLUSÕES	127
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figuras	Pág.
Figura 01 - Diagrama esquemático das zonas rio, mistura e coateira de um sistema estuarino hipotético, onde S equivale à salinidade e Q_f à descarga de água doce, segundo Kjerfve, 1990.....	13
Figura 02 - Delimitação funcional de um sistema estuarino. Características geomorfológicas e processos na zona de rio, zona de mistura, zona costeira, segundo Miranda et. al. 2002.....	15
Figura 03 - Tipos fisiográficos de estuários adaptado de Fairbridge (1980) apud Miranda, et. al. (1992).....	20
Figura 04 - Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário altamente estratificado tipo cunha salina, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal ao longo da coluna de água na posição indicada em (a), pela linha tracejada. Fonte: Mantovanelli (1999).....	22
Figura 05 - Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário parcialmente misturado, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal ao longo da coluna de água na posição indicada em (a), pela linha tracejada. Fonte: Mantovanelli (1999).....	23
Figura 06 - Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário bem misturado, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal ao longo da coluna de água para o lado esquerdo e direito de um estuário hipotético no Hemisfério Sul, considerando o ponto de vista no sentido da cabeceira para a boca do estuário. Fonte: Mantovanelli (1999).....	24

Figura 07 - Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal. A) Comportamento do metal essencial. B) Comportamento do metal não- essencial (Martin e Sigel,1980).....	32
Figura 08 - Descrição simplificada do ciclo dos metais no meio ambiente (modificado de Solomons et al., 1988).....	35
Figura 09 - Fatores que podem influenciar na toxicidade de metais aos organismos aquáticos (Modificado de Wittmann, 1983).....	41
Figura 10 - Localização do estuário do rio Maracanã (Nordeste do Pará).....	47
Figura 11 - Draga de fundo tipo "Van Venn".....	60
Figura 12 - Amostra de sedimentos coletada com uma draga tipo Van-Veen. A camada de cor castanha clara representa a camada oxidada da superfície dos sedimentos de fundo, enquanto que os sedimentos redutores sub-superficiais aparecem em cor castanha escura à preta.....	61
Figura 13 - Mapa indicando os 30 pontos de amostragem (de M01-M30) no estuário do rio Maracanã.....	62
Figura 14 - Distribuição granulométrica dos sedimentos superficiais de fundo nos pontos selecionados no estuário do rio Maracanã.....	70
Figura 15 - Distribuição espacial das frações areia e silte-argila nos sedimentos superficiais de fundo em pontos selecionados no estuário do rio Maracanã.....	71
Figura 16 - Difratograma de raio-x representativo das amostras analisadas (amostra 22).....	74
Figura 17 - Variação da matéria orgânica nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	76
Figura 18 - Distribuição da matéria orgânica em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	77
Figura 19 - Variação do pH nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	78

Figura 20 - Variação do Co total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.	85
Figura 21 - Distribuição do Co total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	86
Figura 22 - Variação do Cr total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	90
Figura 23 - Distribuição do Cr total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	91
Figura 24 - Variação do Cu total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	96
Figura 25 - Distribuição do Cu total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	97
Figura 26 - Variação do Fe total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	101
Figura 27 - Distribuição do Fe total e biodisponível em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	102
Figura 28: Variação do Mn total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	103
Figura 29: Distribuição do Mn total e biodisponível em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	104
Figura 30: Variação do Ni total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	107
Figura 31: Distribuição do Ni total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	108
Figura 32: Variação do Pb total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	113
Figura 33: Distribuição do Pb total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	114
Figura 34: Variação do Zn total e biodisponível nos sedimentos do	

estuário do rio Maracanã.....	119
Figura 35: Distribuição do Zn total e biodisponível nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	120
Figura 36: Variação do percentual de biodisponibilidade de metais pesados selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.....	122
Figura 37: Pesos das variáveis nas duas primeiras componentes principais dos dados de metais totais nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.....	125
Figura 38: Pesos das variáveis nas duas primeiras componentes principais dos dados de metais biodisponíveis, pH e MO nos sedimentos superficiais de fundo no estuário do rio Maracanã.....	126

Tabelas

Tabela 01 - Características químicas de alguns metais pesados segundo Marques et al. (2002).....	29
Tabela 02 - Atividades industriais que geram emissão de poluentes metálicos modificado de Torem et al. (2002).....	31
Tabela 03 - Classificação dos elementos de acordo com a toxicidade e ocorrência modificada de Wood (1974) apud Förstner & Wittmann (1981).....	33
Tabela 04 - Importância dos metais pesados pelo grau de toxicidade e pela taxa de introdução na natureza modificado de Torem <i>et al.</i> (2002).....	34
Tabela 05 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio segundo (Gomes, 1988).....	73
Tabela 06 - Concentração da MO, pH e MP (Fração Total e Móvel).....	123
Tabela 07 - Pesos e variância explicada pelas duas primeiras componentes principais da análise da concentração de metais totais nos sedimentos superficiais dos pontos selecionados no estuário do rio	

Maracanã. Os valores mais significativos estão em negrito.....	124
Tabela 08 - Pesos e variância explicada pelas duas primeiras componentes principais da análise de matéria orgânica, pH e metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos superficiais dos pontos selecionados no estuário do rio Maracanã. Os valores mais significativos estão em negrito.....	126

RESUMO

O Estuário do rio Maracanã localizado na mesoregião Nordeste do Pará, esta situado na Reserva Extrativista Marinha de Maracanã (Lei 9.985/00), ao qual tem como principal objetivo garantir o uso sustentável e conservação dos recursos renováveis, protegendo as condições de vida e cultura da população que, em geral, são pescadores, pequenos comerciantes e a própria comunidade local.

Devido as suas características geoambientais, representar um importante pólo de desenvolvimento regional, buscou-se nesta dissertação, o formalismo geoquímico para a interpretação de resultados analíticos relacionados com a geoquímica dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Maracanã para a determinação de metais pesados (MP) (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), nas frações granulométricas menores que 0,64 μm , por espectrometria de absorção atômica de maneira a conhecer os níveis de background atualmente inexistentes para realização de futuros trabalhos de monitoramento ambiental na região nordeste do estado do Pará.

Neste estuário, registrou-se a predominância das frações silte-argila em relação a fração areia, além de identificar semelhança mineralógica, indicando a presença de caulinita, illita e esmectita.

De um modo geral o teor de matéria orgânica (MO) ($5,4 \pm 0,70\%$) nos sedimentos foi distribuído de forma homogênia, e o pH não sofreu grandes variações, oscilando entre fracamente ácidos (6,48) e fracamente alcalinos (7,13).

Com relação aos MP, verificou-se que: 1) no estuário do rio Maracanã as concentrações de cádmio ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho (0,009 ppm); 2) o cobalto variou de 46 a 55 ppm ($50,97 \pm 2,31$ ppm) na fração total, e de de 5 a 7 ppm ($6 \pm 0,37$ ppm) na fração biodisponível; 3) o cromo variou de 126 a 152 ppm ($140,33 \pm 6,56$ ppm) na fração total, e de 17 a 24 ppm ($20,73 \pm 1,7$ ppm) na fração biodisponível; 4) o cobre variou de 17 a 21 ppm ($18,97 \pm 1,19$ ppm) na fração total, e de 6 a 9 ppm ($7,0 \pm 0,69$ ppm) na fração biodisponível; 5) o Ferro variou de 3,4 a 4,6% ($4,14 \pm 0,24$ %) na fração total, e de 1,5 a 1,9 % ($1,66 \pm 0,1$ %) na fração biodisponível; 6) o manganês variou de 293 a 545 ppm ($423,53 \pm 74,63$ ppm) na fração total, e de 168 a 499 ppm ($335,1 \pm 91,3$ ppm) na fração biodisponível; 7) o níquel variou de 44 a 53 ppm

(48,77 ± 2,27 ppm) na fração total, e de 7 a 9 ppm (8,03±0,56 ppm) na fração biodisponível; 8) o chumbo variou de 42 a 48 ppm (45,63±1,69 ppm) na fração total, e de 14 a 17 ppm (15,13±0,78 ppm) na fração biodisponível; 9) o zinco variou de 72 a 85 ppm (78,83±3,44 ppm) na fração total, e de 26 a 32 ppm (29,43±1,65 ppm) na fração biodisponível.

A concentração dos MP biodisponíveis analisados para o Estuário do rio Maracanã encontram-se abaixo dos VGQS (valores guias de qualidade de sedimentos) estabelecidos pela Agência Ambiental do Canadá (AAC), pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) indicando que raramente devem ocorrer algum efeito adverso para biota da região.

Considerando que a região é uma Reserva Extrativista e que não foram encontradas evidências de contaminação antrópica associadas aos MP selecionados nas suas frações total e biodisponível no estuário do rio Maracanã, é possível considerar que os dados obtidos para as concentrações de MP selecionada nas duas frações geoquímicas analisadas, representam o valor próximo ao "background" característico desta região.

Desta forma o estuário do rio Maracanã torna-se um sítio de referência para estudos biogeoquímicos e de ecotoxicologia de sedimentos de ambientes similares na costa paraense, além do mais, os dados obtidos nesta dissertação poderão servir como subsídio para futuras investigações geoquímicas e ambientais na região, uma vez que se estabeleceram faixas de concentração e relações de referências para vários MP presentes nos sedimentos de fundo deste estuário.

ABSTRACT

The Maracanã estuary is located in the northeastern of Pará State, within the Extraction Marine Reserve (Law 9.985/00), which has as primary goal to the sustainable use and conservation of the renewable resources, protecting living conditions and the culture of the population, which consists of fisherman, small sellers and the local community.

Due to its environmental characteristics, this area represents an important pole for the regional development. In this work, one of the aims was to search a geochemical formality to an interpretation of analytical results related to the geochemistry of the superficial sediments of the estuary of Maracanã bottom in order to determine the amount of heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) of the granulometry with smaller fractions than $0,64 \mu\text{m}$ by atomic absorption spectrometry, to obtain the current inexistent background levels.

In the Maracanã estuary, it was registered much more silt-clay fraction than sand fraction, besides mineralogical similarity that indicates presence of kaolinite, illite and smectite.

The amount of organic matter (MO) ($5,4 \pm 0,70\%$) in sediments was homogeneously distributed. The pH didn't vary much, only between weakly acid (6,48) and weakly alkaline (7,13).

Heavy metals - 1) In Maracanã river estuary cadmium concentrations were under of the equipment detection limit (0,009 ppm); 2) Cobalt varied from 46 to 55 ppm ($50,97 \pm 2,31$ ppm) in total fraction, and from 5 to 7 ppm ($6 \pm 0,37$ ppm) in bio-available fraction; 3) Cromo varied from 126 to 152 ppm ($140,33 \pm 6,56$ ppm) in total fraction and from 17 to 24 ppm ($20,73 \pm 1,7$ ppm) in bio-available fraction; 4) Copper varied from 17 to 21 ppm ($18,97 \pm 1,19$ ppm) in total fraction and from 6 to 9 ppm ($7,0 \pm 0,69$ ppm) in bio-available fraction; 5) Iron varied from 3,4 to 4,6 % ($4,14 \pm 0,24$ %) in total fraction and from 1,5 to 1,9 % ($1,66 \pm 0,1$ %) in bio-available fraction; 6) Manganese varied from 293 to 545 ppm ($423,53 \pm 74,63$ ppm) in total fraction and from 168 to 499 ppm ($335,1 \pm 91,3$ ppm) in bio-available fraction; 7) Nickel varied from 44 to 53 ppm ($48,77 \pm 2,27$ ppm) in total fraction and from 7 to 9 ppm ($8,03 \pm 0,56$ ppm) in bio-available fraction; 8) Lead varied from 42 to

48 ppm ($45,63 \pm 1,69$ ppm) in total fraction and from 14 to 17 ppm ($15,13 \pm 0,78$ ppm) in bio-available fraction; 9) Zinc varied from 72 to 85 ppm ($78,83 \pm 3,44$ ppm) in total fraction and from 26 to 32 ppm ($29,43 \pm 1,65$ ppm) in bio-available fraction.

Concentration values of the bio-available heavy metal analyzed are smaller than those VGQS (Guide-Value of Sediment Quality), established by the "Canada Environmental Agency" (AAC) and the "National Oceanic and Atmospheric Administration"(NOAA), indicating that it should rarely occur bad effect on local biota.

Considering that the area is an extraction reserve and that were not found evidence of anthropic contamination associated with the heavy metals, neither in their total fractions nor in their bio-available fractions in the Maracanã estuary, it is possible to consider that the data obtained from both analyzed geochemical fractions of heavy metals represent a value close to the characteristic background of the region.

Therefore, the Maracanã estuary is a reference site to study the biogeochemistry and ecotoxicology of the sediments of similar environments in Coastal of the Pará State. Besides that, the data obtained in this work can provide a subside for future geochemical and environmental surveys in the area, once that concentration ranges and reference values for many heavy metals that are present in the bottom sediments of this estuary were established.

1 - INTRODUÇÃO

A costa norte do Brasil é uma região privilegiada por apresentar uma grande e complexa rede hidrográfica, onde o principal rio é o Amazonas. Este rio, assim como outros cursos de águas menores na região, deságuam no mar formando os estuários. Os estuários são definidos como corpos de água costeiros, semifechados com ligação livre com o oceano aberto, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré, sendo que na parte interna, a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (Dyer, 1997).

Segundo Miranda et al. (2002), os estudos dos ambientes estuarinos foram iniciados a cerca de 120 anos por pesquisadores escandinavos. Entretanto, somente nos últimos cinquenta anos esses ecossistemas, muito vulneráveis à influência do homem, passaram a ser estudados mais intensamente. A compreensão do funcionamento desses complexos sistemas é de fundamental importância para o manejo dos ecossistemas costeiros.

Cerca de 60% das grandes cidades do mundo se desenvolveram em torno dos estuários. Por outro lado, a renovação e depuração das águas desses ambientes dependem de interações entre processos físicos, químicos, biológicos e geológicos ainda pouco compreendidos. Portanto, a introdução direta ou indireta de substâncias e de energia pelo homem podem atingir níveis de elevadas concentrações, causando a contaminação das águas estuarinas com efeitos nocivos para os recursos vivos, perigo para a saúde humana, obstáculos para as atividades marinhas e de pesca, deterioração da água e redução de seus atrativos naturais (Miranda, op. cit.).

Os estuários são importantes fontes de alimentos e sustento econômico de comunidades humanas litorâneas, provendo abrigo e manutenção à rica e diversificada fauna associada, constituída principalmente de peixes, moluscos e crustáceos (Almeida, 1995), associados a isto é um ecossistema bastante frágil à perturbações antrópicas, não suportando intervenções impactantes como desmatamento, a poluição e a super-exploração de recursos naturais. Nesse contexto, é de fundamental importância fazer monitoramentos constantes deste ecossistema a fim de preservá-lo.

Nos últimos anos, uma das grandes preocupações ecológicas refere-se aos impactos ambientais causados pelas contaminações por substâncias químicas orgânicas e inorgânicas provenientes de várias fontes artificiais ou antrópicas, que podem ser de origem pontual, como lançamentos de esgotos urbanos e industriais, ou difusa como deposição de resíduos sólidos, uso de pesticidas na agricultura e queima de combustíveis fósseis.

Dentre as substâncias químicas inorgânicas que podem contaminar o meio aquático, assim como os estuários, destacam-se os metais pesados (MP), que devido as suas propriedades de persistência no ambiente, como bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica (Baird, 1995), atuam provocando alterações nas interações entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos de um determinado ecossistema, causando sérios problemas toxicológicos para os organismos vivos. Deste modo, é importante avaliar a distribuição destes contaminantes e também a sua biodisponibilidade para os organismos.

Os MP podem ser introduzidos nos sistemas aquáticos através de processos naturais (intemperismo, erosão, erupções vulcânicas) e antropogênicos (fertilizantes, pesticidas, e queima de biomassa, combustão a carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais). Segundo Shi et al. (1998), na água os MP podem estar presentes nas formas particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte.

No monitoramento dos níveis de MP no ambiente aquático, podem ser utilizadas diferentes amostras, seja para o controle ou prevenção de possíveis contaminações. Dentre as mais comuns estão as amostras de água (teores de metais dissolvidos), material particulado em suspensão (MPS), sedimento de fundo e biota, destacando-se os peixes, moluscos, macroinvertebrados e alguns tipos de macrófitas.

Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, sendo que a avaliação deste parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. O material particulado, tanto em suspensão como na forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro na análise da dinâmica e distribuição de metais, visto que uma grande parte dos elementos transportados na água está

associada a essas partículas. Os moluscos, especialmente os bivalves, fornecem um panorama localizado sobre a contaminação do ambiente em que vivem, pois são organismos relativamente sedentários, passando quase que a vida toda em um mesmo local. Por fim, os peixes podem ser considerados organismos integradores, pois, em virtude do hábito migratório de grande parte das espécies, podem acumular poluentes distribuídos por todas as regiões por onde passam.

Foram utilizados os sedimentos de fundo para caracterização ambiental do estuário do rio Maracanã, considerando que este compartimento tem um papel importante no transporte e acumulação de contaminantes e freqüentemente são utilizados na determinação de fontes e formas de dispersão destes em sistemas aquáticos (Murray, 1996). Aliam-se ainda as vantagens de poderem ser obtidos em campanhas de amostragem de custos relativamente baixos e também de produzirem resultados analíticos de fácil interpretação. Por isso, são cada vez mais utilizados em levantamentos geoquímicos voltados para o diagnóstico e monitoramento ambiental de sistemas aquáticos (Birch et al., 2001). Por outro lado, os sedimentos representam registros históricos da contaminação passada, além de possibilitar a estimativa de índices de referência (*background*) particularmente para os elementos metálicos.

A mobilidade de um elemento nos sedimentos e sua biodisponibilidade e ecotoxicidade para plantas e animais, dependem fortemente de sua forma química e da maneira como este se encontra ligado às partículas dos sedimentos. Conseqüentemente, determinar as formas químicas, dos elementos presentes nos sedimentos pode fornecer informações mais relevantes que a determinação do conteúdo total, quando se deseja avaliar os efeitos tóxicos dos elementos no ambiente (Quevauviller et al., 1997). A determinação das formas químicas mais biodisponíveis dos metais é um ponto importante para uma abordagem completa a respeito da toxicidade destes elementos para os organismos, além de ensaios de toxidez e análises de estrutura de comunidades (Molisani, 1999). Dessa forma, além de se determinar as concentrações totais dos elementos nos sedimentos, é importante também avaliar os níveis mais biodisponíveis (fase trocável) para acúmulo biológico.

Na avaliação dos teores de metais em sedimentos deve-se considerar também a granulometria das amostras, visto que os elementos não ocorrem homogeneamente

distribuídos nas várias frações granulométricas dos sedimentos. Em geral, a fração fina dos sedimentos (constituída principalmente de silte e argila) apresenta níveis relativamente maiores de metais, devido à sua maior área superficial de contato (Salomons & Förstner, 1984).

No estado do Pará, tem-se poucos trabalhos sobre a determinação da concentração de MP em ambientes estuarinos, dentre os quais pode-se destacar: Oliveira (1997), Carvalho (2001), Pereira (2001), Carvalho (2002), Morales (2002). Em função disso, escolheu-se como objetivo central realizar um estudo geoquímico nos sedimentos superficiais de fundo no estuário do rio Maracanã (nordeste do Pará) com ênfase na distribuição de metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), nas frações granulométricas menores que 0,64 μm , de maneira a conhecer os níveis de background desses metais, para fornecer dados atualmente inexistentes para futuros trabalhos de monitoramento ambiental.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ESTUÁRIOS

2.1.1 – Apresentação

A palavra estuário é derivada do adjetivo latino *aestuarium*, cujo significado é maré ou onda abrupta de grande altura, fazendo referência a um ambiente altamente dinâmico, com mudanças constantes em respostas a forçantes naturais. São ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde rios encontram o mar, resultando na diluição mensurável da água salgada. Sendo em média, as águas estuarinas biologicamente mais produtivas do que as do rio e do oceano adjacente, devido às características hidrodinâmicas da circulação que, aprisionando nutrientes, algas e outras plantas, estimulam a produtividade desses corpos de água (Miranda et al., 2002).

A descarga de água doce na parte interna, a entrada de água do mar, e os transportes associados de sedimentos em suspensão e nutrientes orgânicos e inorgânicos são processos que desempenham, e continuam desempenhando, uma grande importância para o desenvolvimento urbano, social e econômico das regiões estuarinas. Uma parte dessas substâncias é utilizada como alimento pelos organismos marinhos, e os poluentes, que também são transportados juntamente com as substâncias naturais, podem afetar uma grande variedade da biota marinha e representar uma ameaça para a saúde das populações que utilizam esses recursos naturais como alimento. Sendo assim, e de fundamental importância identificar os efeitos passados da influência do homem nos processos que ocorrem nesses ambientes e contemplar estudos sobre futuras interferências benéficas e predatórias nesses importantes e fascinantes corpos de água (Cronin, 1967¹ apud Miranda et al., 2002).

O crescimento da atividade econômica sempre esteve intimamente relacionada aos estuários pelos seguintes motivos: são locais adequados para instalações de

¹CRONIN, L. E. 1967. The Role of Man in Estuarine Processes. In: LAUFF G. H. (ed.). *Estuaries*. Washington, American Association for the Advancement of Science. p. 667-689.

portos; são férteis e podem produzir grandes quantidades de matéria orgânica; constituem uma via de acesso importante para o interior do continente; suas águas são renovadas periodicamente sob a influência da maré. Os estuários apresentam muitas funções vitais (Ketchum, 1983) como: o habitat natural de aves, mamíferos e peixes, desova e criação de comunidades biológicas e, rota migratória de peixes de valor comercial.

Os estuários são encontrados ao redor do globo em qualquer condição de clima e maré, sendo melhor desenvolvidos nas planícies costeiras das médias latitudes, ao largo de plataformas continentais extensas que presentemente estão submergindo sob a elevação relativa do nível do mar. Esta elevação relativa teve início há 15.000 anos A.P., quando o nível do mar situava-se em média a 120 m abaixo do seu nível atual. Esta rapidez na elevação do nível do mar influenciou na formação dos estuários atuais, uma vez que a inundação dos vales dos rios ocorreu mais rapidamente do que a sedimentação. Atualmente, como o aumento do nível do mar vem ocorrendo de maneira mais lenta, o preenchimento sedimentar dos estuários vem ocorrendo de maneira mais rápida. Logo, a existência de ambientes estuarinos é função do balanço entre as flutuações do nível do mar e o volume de sedimentos carregados pelos rios. O preenchimento é uma ação contrária a submergência, por exemplo, quando a taxa de elevação do nível do mar é maior que a taxa de preenchimento, os estuários são bem desenvolvidos. Em geral, depósitos sedimentares estuarinos antigos fazem parte de uma série de eventos transgressivos (Miranda et al., 2002).

2.1.2 - Definição e terminologia

Um estuário pode ser definido de várias maneiras e de acordo com o ponto de vista imediato. Entretanto, essas definições devem abranger as características, os processos essenciais, bem como o contexto no qual o estuário está inserido, permitindo a aplicação de critérios adequados de classificação (Dyer, 1997). Para oceanógrafos, engenheiros, geógrafos e ecologistas, o termo estuário é utilizado para indicar a região interior de um ambiente costeiro, onde ocorre o encontro das águas fluviais com a do mar, estendendo-se rio acima até o limite da influência da maré. Alguns pesquisadores

também incluem a plataforma continental interna, como parte integrante do sistema estuarino (Miranda et al., 2002).

Uma das definições mais comumente utilizadas na oceanografia é a definição clássica de Pritchard (1955): *“Estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado com interligação livre com o oceano adjacente, no interior do qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce originada da descarga continental”*.

Essa definição em seu enunciado mostra que a circulação, os processos de mistura e a estratificação no estuário, dependem principalmente de sua geometria, da descarga de água doce, da intensidade da maré, da salinidade, da circulação da região costeira adjacente e do vento atuando sobre a superfície livre (Pritchard, 1967; Miranda et al., 2002).

Dionne (1963) definiu um estuário contemplando explicitamente três setores ou zonas ao longo dos estuários:

“Estuário é uma reentrância do mar, que atinge o vale de um rio até o limite de influência da maré, sendo geralmente subdividido em três setores: a) estuário inferior ou marinho, com ligação livre com o oceano aberto; b) estuário médio, sujeito a intensas misturas da água do mar com a fluvial; c) um estuário superior ou fluvial, caracterizado por água doce mas sujeito a influência da maré”.

Dalrymple et al. (1992), considerando os aspectos relacionados a sedimentação, redefiniram um estuário para introduzir a importância de processos gerados pelas ondas:

“Estuário é a parte voltada para o mar de um sistema de vales inundados, os quais recebem sedimentos de fontes fluviais e marinhas, contendo fácies influenciadas por maré, onda e processos fluviais. Considerando-se que o estuário se estende desde o limite interno das fácies e maré, até o limite oceânico das fácies costeiras na entrada”

Kjerfve (1990) definiu um estuário, ou mais adequadamente um sistema estuarino, como:

“Sistema estuarino é um ambiente costeiro com conexão restrita com o oceano adjacente à qual permanece aberta pelo menos

intermitentemente. Esse ambiente pode ser subdividido em três zonas distintas:

- **Zona de Maré do Rio (ZR)**: corresponde à parte fluvial com salinidade inferior a 1, mas ainda sujeita à influência da maré;

- **Zona de Mistura (ZM)**: onde ocorre a mistura da água doce proveniente da drenagem continental com a água da região costeira adjacente;

- **Zona Costeira (ZC)**: corresponde à região costeira adjacente, delimitada pela pluma de maré vazante. A extensão dessa 'frente' estuarina delimita a 'Camada Limite Costeira'(CLC) " (Figura 01).

Os limites entre essas diferentes "zonas" definidas acima são dinâmicos e sua posição pode variar sazonalmente ou em períodos de tempo menores, de acordo com a intensidade e a variabilidade das diferentes forçantes: descarga de água doce, maré, vento e circulação da região costeira adjacente (Miranda et al., 2002).

Essas forçantes somadas às influências exercidas pela geometria e variação de salinidade do sistema condicionam os principais processos de circulação (gravitacional, residual e gerada pelo vento) e mistura (entranhamento e difusão turbulenta) na zona de mistura (Kjerfve, 1990).

Geralmente um desses padrões de circulação é predominante num sistema estuarino, entretanto dois ou três tipos podem ser observados simultaneamente ou sazonalmente num mesmo sistema (Kjerfve, 1990).

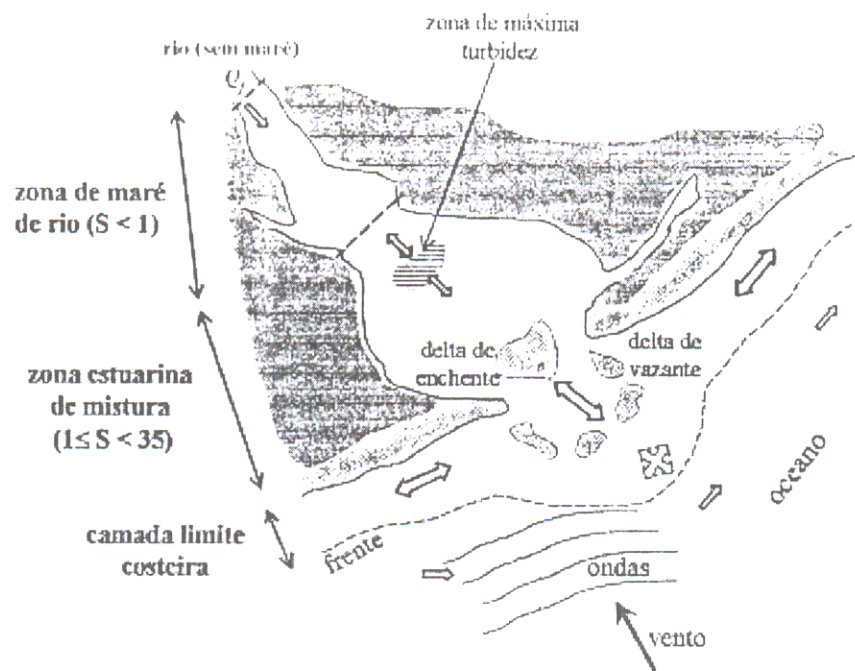


Figura 01: Diagrama esquemático das zonas de rio, mistura e costeira de um sistema estuarino hipotético, onde S equivale à salinidade e Q_f à descarga de água doce (Kjerfve, 1990).

Perillo (1995), recentemente definiu o estuário enfatizando sua natureza ecológica:

“Estuário é um corpo de água costeiro semifechado, estendendo-se até o limite efetivo da influência da maré. Dentro dele a água do mar, ou de qualquer outro corpo costeiro salino de água entrando por uma ou mais conexões com o oceano aberto, é diluída significativamente com a água fluvial proveniente da drenagem continental, podendo sustentar espécies biológicas eurihalinas durante uma parte ou por todo o seu ciclo e vida”.

Mas possivelmente a definição global mais satisfatória seja uma adaptação da definição de Pritchard sugerida por Dyer (1997), onde ele inclui a zona de mistura e a região do rio influenciada pelo movimento da maré (zona de maré do rio):

“Um estuário é um corpo de água costeiro semi-fechado com interligação livre com o oceano adjacente, estendendo-se rio acima até o

limite de influência da maré, sendo que em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental".

2.1.3 - Processos costeiros e estuarinos

Miranda et al. (2002), mostram uma descrição sucinta de processos costeiros e estuarinos que influenciam a dinâmica desses ambientes marinhos.

Na zona de rio os movimentos são unidirecionais (rio abaixo ou acima) e a água dessa zona é integralmente de origem fluvial. Na transição entre a zona de rio e a zona de mistura, existe uma região onde a velocidade resultante de movimentos convergentes é praticamente nula. A concentração de sedimentos em suspensão de origem fluvial e marinha é alta na zona de *máxima turbidez*. Devido aos processos de sedimentação, materiais de origem mineral e orgânica acumulam-se sobre o fundo submarino, podendo ocasionar a médio e longo prazos obstáculos para a navegação. Esse processo, gerado pelo transporte de sedimentos e circulação estuarina, promove o aprisionamento dos mesmos no interior do estuário, impedindo ou retardando a sua saída para a zona costeira (Figura 02). A localização dessa zona de turbidez varia de acordo com vários fatores, entre eles a intensidade da descarga fluvial e a altura da maré.

A ocorrência de recifes na zona costeira ao longo do litoral do Nordeste do Brasil, podem representar um obstáculo para as trocas de água entre o estuário e a região costeira. O transporte litorâneo gerado pela arrebentação das ondas pode acumular sedimentos na entrada de estuários e lagunas costeiras, inibindo as trocas entre as zonas de mistura e costeira. O efeito oposto desse transporte, ou seja, o processo erosivo, também pode ocorrer na entrada de estuários, alterando suas características geomorfológicas. Os componentes mais energéticos das correntes na zona costeira são gerados pelo vento e maré; as correntes de maré têm, em geral, como principal componente de alta frequência aquela orientada ortogonalmente ao litoral.

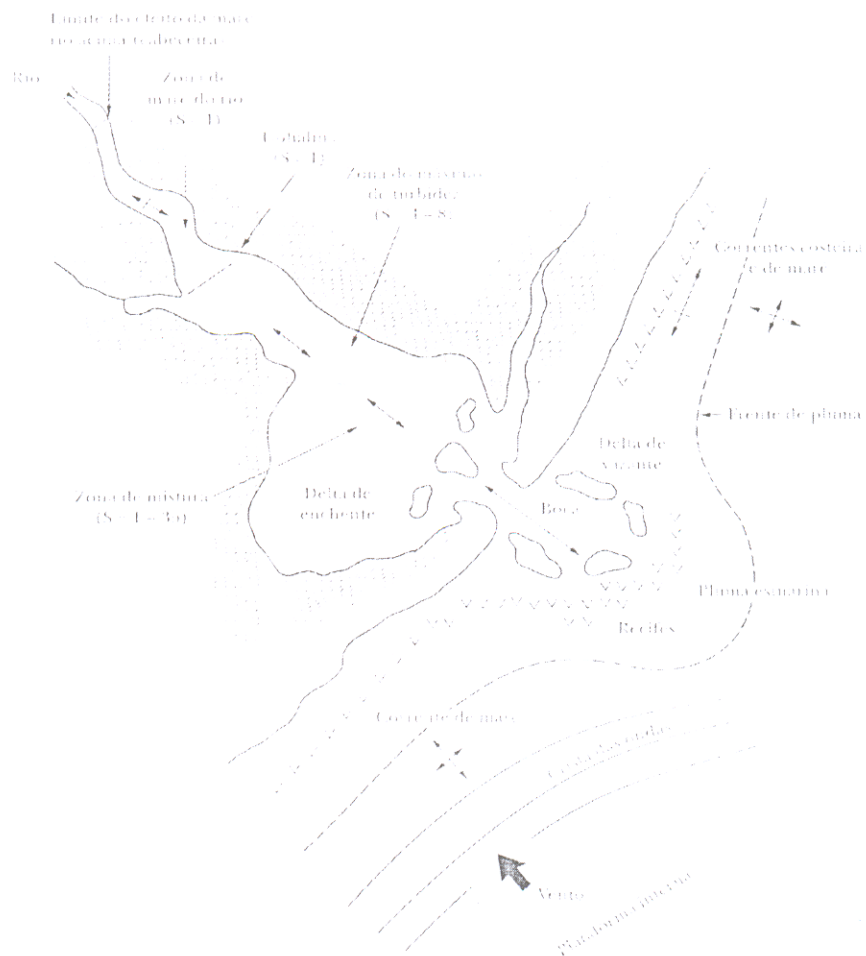


Figura 02: Delimitação e funções de um sistema estuarino. Características geomorfológicas e processos nas zonas de rio, de mistura, e costeira (Miranda et al., 2002).

2.1.4 - Sedimentação Estuarina

Os sedimentos que transitam ou se depositam em um estuário podem ter origem continental ou marinha. Geralmente, há um fornecimento simultâneo destas fontes, somando ainda, a contribuição da *deriva litorânea* (Barbosa & Suguio, 1999ⁱⁱ apud Suguio, 2003). Os sedimentos que desembocam nos estuários são variados, oriundos

ⁱⁱBARBOSA, C.F. & SUGUIO K. 1999. Biosedimentary facies of a subtropical microtidal estuary – an example from southern Brazil. *Journal of Sedimentology Research*, 69: 576-587.

da bacia de drenagem, da plataforma continental, e da atmosfera, da erosão estuarina e de atividades biológicas.

O estudo atual da sedimentação estuarina requer o conhecimento das condições físico-químicas e atividades antrópicas. O fator físico-químico, principalmente as diferenças de pH entre os ambientes fluvial e estuarino, induzem a floculação de frações argilosas, onde este fenômeno é mais efetivo em regiões de clima temperado e menos atuantes em regiões tropicais (Suguio, 2003).

Os processos estuarinos promovem a acumulação de sedimentos, que lentamente causam a colmatção dos estuários. Com a formação de baixios, em geral, areno-lamosos, as correntes de maré e as ondas tornam-se menos efetiva na redistribuição dos sedimentos.

2.1.5 - Classificação dos estuários

2.1.5.1 - De acordo com a geomorfologia

Os estuários podem ser classificados pela sua geomorfologia como, "fiordes", planície costeira ou originados por afogamento dos vales de rios, rias, construídos por barras e deltas (Pritchard (1952) apud Miranda et al., 2002).

2.1.5.1.1 - "Fiorde"

Os "fiorde" formaram-se em regiões geladas durante o Pleistoceno. A pressão das calotas sobre os blocos continentais e os efeitos erosivos durante o descongelamento aprofundaram os vales dos rios primitivos e deixaram um alto fundo rochoso na entrada, denominado de *soleira*. Por ser muito profundo, e com as trocas com o oceano adjacente limitadas pela soleira, à água da descarga fluvial e a circulação ficam confinadas numa camada muito rasa e que no seu movimento estuário abaixo recebe pelo processo de *entranhamento* uma quantidade razoável de água do mar da camada profunda. A camada mais profunda é quase isohalina e o transporte fluvial na

primavera e no verão é dominante sobre o prisma de maré. A profundidade da camada superior é praticamente constante e o transporte de volume aumenta estuário abaixo.

São ambientes localizados em latitudes altas e comuns no Alasca, na Noruega, no Chile e na Nova Zelândia. Devido ao fato de serem sistemas profundos, os “fiordes” apresentam a razão largura/profundidade relativamente pequena, quando comparada àquela dos estuários de planície costeira, e tem seção transversal aproximadamente retangular. A gênese justifica o fato de os “fiordes” apresentarem em geral fundo rochoso e com processos de sedimentação recente, ocorrendo principalmente na foz dos rios. A descarga fluvial em geral é pequena, quando comparada ao volume total do sistema, mas pode ser grande em relação ao prisma e maré. Nos meses de inverno, a descarga fluvial nos “fiordes” é muito pequena ou ausente.

2.1.5.1.2 - “Rias”

O estuário tipo “ria”, é representado pelos vales fluviais afogados durante a última transgressão marinha, porém em relevos altos. O rio foi inundado com a elevação do nível do mar, formando assim esse estuário típico de regiões montanhosas de alta latitude, em particular na Galícia (Espanha). Geralmente a “ria” tem morfologia irregular com tributários que drenam grande parte da região adjacente. A forma geométrica pode ser de um canal recortando regiões montanhosas ou com morfologia afunilada e aumento da profundidade em direção ao mar.

2.1.5.1.3 - Planície costeira

Esses estuários são típicos de regiões de planície costeira e se formaram durante a transgressão marinha (Holoceno), que inundou os vales dos rios. O processo de inundação foi muito mais acentuado do que o de sedimentação e a topografia atual tornou-se muito semelhante ao vale do rio. Esses estuários são relativamente rasos, raramente excedendo 30 m de profundidade. A área da seção transversal em geral aumenta em direção a foz do estuário, às vezes de forma exponencial, e a configuração geométrica da seção transversal tem a forma de V. A razão largura/profundidade, em

geral, é grande, embora ela esteja na dependência do tipo de rocha em que o vale do rio foi escavado. Devido ao processo recente de sedimentação, o fundo é preenchido com lama e sedimentos finos na sua parte superior, que se tornam mais grossos em direção à parte interna do estuário.

Os estuários de planície costeira estão, em geral, localizados em regiões tropicais e subtropicais, sendo comuns na costa leste da América do Norte (baías de Chesapeake, e de Delaware, e o estuário do rio Hudson, em Nova York). Os estuários desse tipo são comuns no Brasil (estuário do rio São Francisco, das Contas e Potengi nos litorais leste e nordeste brasileiro). Como a razão largura/profundidade é grande, a razão de fluxo depende da intensidade da descarga fluvial e da altura da maré. Além disso, o transporte de sedimentos em suspensão é grande nos estuários alimentados por rios muito caudalosos.

2.1.5.1.4 - *Construídos por barras*

São estuários também formados com a inundação de vales primitivos de rios durante a transgressão marinha, mas a sedimentação recente ocasionou a formação de barras na foz. Portanto, esses ambientes estão associados às regiões costeiras que podem sofrer processos erosivos com facilidade, produzindo grandes quantidades de sedimentos que são retrabalhados pelas ondas e transportados por correntes litorâneas. Esses sistemas são, em geral, rasos, com profundidade não superior a 20-30 m, e podem apresentar canais e lagunas extensas no seu interior. O rio ou sistema de rios que alimentam esse estuário, além de apresentarem descarga variável de acordo com a estação do ano, podem transportar grande concentração de sedimentos em suspensão, ocasionando alterações sazonais na geometria da entrada (barra). Existem também sistemas em que, durante as épocas de enchente, a barra pode ser erodida completamente, restabelecendo-se novamente quando cessa o período de chuvas intensas. Esse tipo de estuário geralmente forma-se em regiões tropicais, sendo referido na literatura brasileira pela terminologia *estuarino-lagunar*, como o da região de Cananéia-Iguape.

2.1.5.1.5 - Deltas

Os deltas podem ser classificados como: *delta estuarino* ou *delta de enchente*, e como *delta de vazante* ou simplesmente *delta*.

O *delta estuarino* ou *delta de enchente* são estuários característicos de regiões de macro ou hipermaré, com ação moderada ou grande de ondas e com transporte fluvial de alta concentração de sedimentos em suspensão, o processo de sedimentação recente favoreceu o crescimento de ilhas na parte interior do estuário. Um dos mais espetaculares deltas estuarinos é o delta tropical do rio Amazonas, no litoral norte brasileiro, com geometria afunilada.

Por outro lado, nas mesmas condições da concentração de sedimentos, mais em regiões de micromaré, com ação de ondas de energia moderada, a sedimentação tem lugar na plataforma continental interna, formando bancos de areia e ilhas, dando origem ao *delta de vazante* ou simplesmente *delta*, dentre os quais pode-se citar o delta do rio Mississippi, no golfo do México. Os deltas de enchente e de vazante são dominados por maré e descarga fluvial, respectivamente.

A figura 03 apresenta esquematicamente os estuários citados acima, de acordo com a classificação morfológica de Fairbridge (1980)ⁱⁱⁱ apud Miranda et al., 2002.

ⁱⁱⁱFAIRBRIDGE, R.W. 1980. The Estuary: Its Definition and Geodynamic Cycle. In: OLAUSSON, E.; CATO, L. (eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. New York, Wiley. p. 1-35.

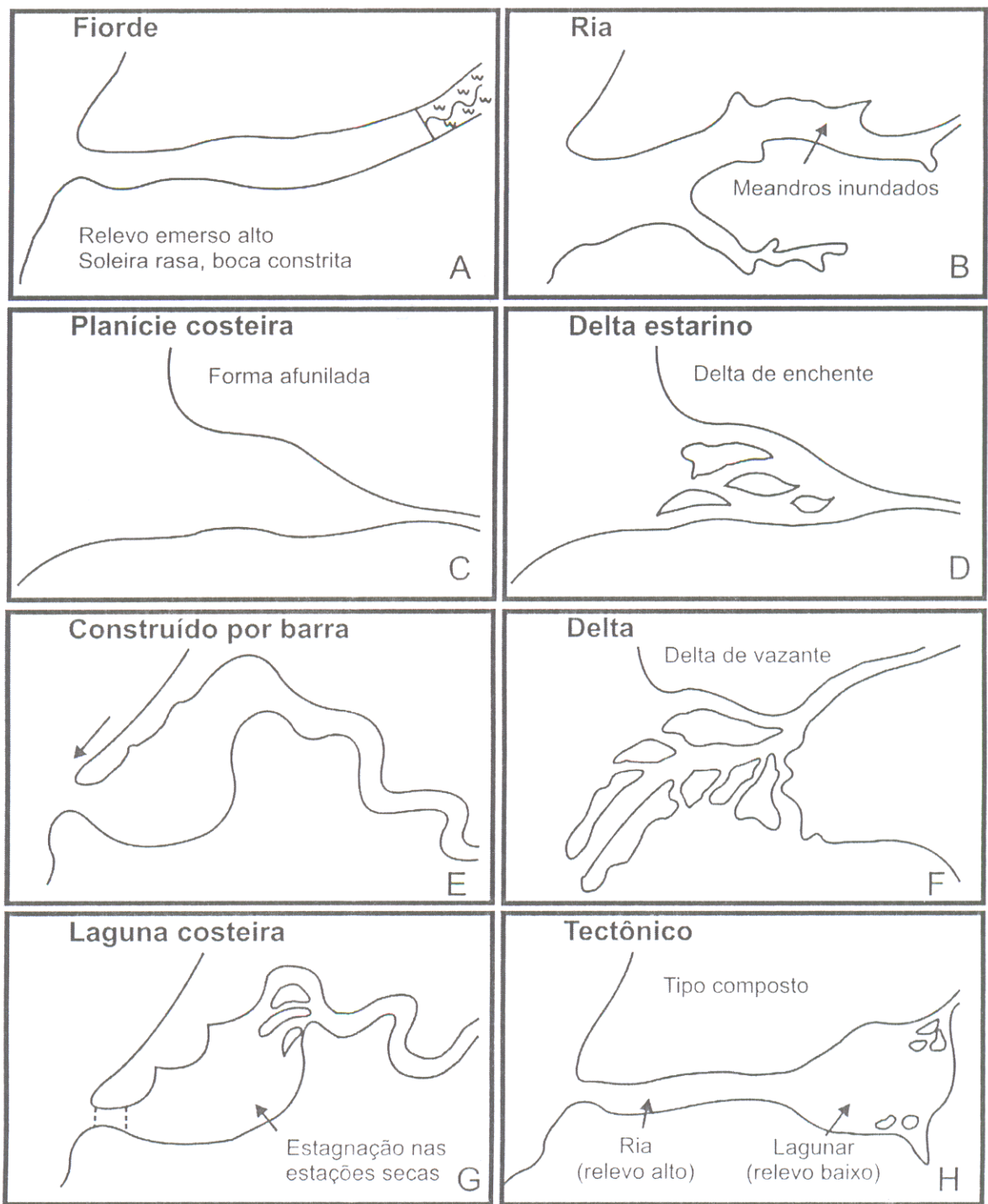


Figura 03: Tipos fisiográficos de estuários, adaptado de Fairbridge (1980) apud Miranda et al. (2002).

2.1.5.2 - Pela circulação das águas

Como um ambiente de transição localizado entre o continente e o oceano, e sofrendo a influência da descarga fluvial, ondas, marés e do vento, os estuários também podem ser classificados através da circulação de suas águas. Esta circulação será função da importância relativa de cada um dos fatores dinâmicos descritos acima. Todos os tipos geomorfológicos de estuários podem apresentar os diversos tipos de circulação das águas. O ambiente estuarino pode ser subdividido em três zonas com base na interação entre o prisma de maré e a descarga fluvial, fatores primeiramente responsáveis pela circulação e padrão de sedimentação: Zona Estuarina Fluvial, região onde a salinidade das águas é sempre menor que 1, mas os efeitos da maré ainda são observados; Zona Estuarina, região que apresenta uma variação de salinidade entre 1 a 35 e onde a zona de turbidez máxima pode ser observada, normalmente na região de salinidade entre 4 a 10 e Zona Estuarina Costeira, localizada na região costeira adjacente onde a salinidade observada coincide com a salinidade oceânica.

Segundo Pritchard (1967), os estuários são classificados de acordo com a estratificação vertical de salinidade em: altamente estratificados ou de cunha salina, parcialmente misturado e bem misturado. Sendo que em um sistema estuarino, o nível de estratificação de salinidade é determinado pela importância relativa entre as forçantes que condicionam os processos de mistura, descarga de água doce, maré e vento, e pela razão entre largura e profundidade do sistema.

2.1.5.2.1- Estuários altamente estratificados ou de cunha salina

São estuários em que o aporte de água doce é elevado e a amplitude de maré relativamente pequena. Tal fato, associado à pequena razão entre largura e profundidade, produz uma forte estratificação vertical, formando duas camadas distintas: uma superficial de baixa salinidade, devido à descarga continental, e outra no fundo, com a penetração da água marinha. A cunha salina penetra na camada inferior muito lentamente e a produção de energia turbulenta no fundo é pequena, de forma que

a mistura ocorre principalmente através do entranhamento, gerado pelo cisalhamento das duas camadas (Figura 04).

Devido às variações da descarga fluvial e da maré, a cunha salina não se mantém estacionária, movendo-se lentamente, buscando sempre uma posição de equilíbrio em resposta às variações da descarga fluvial e da maré (Stommel, 1953^{iv} apud Miranda et al., 2002).

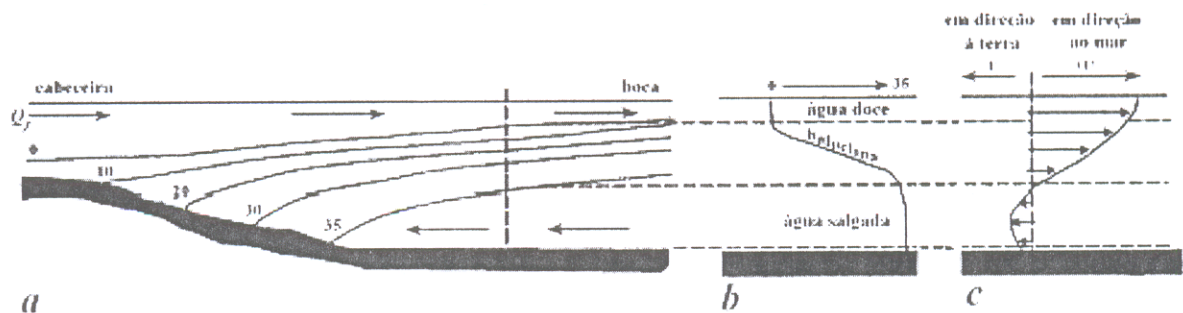


Figura 04: Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário altamente estratificado tipo cunha salina, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal na coluna de água na posição indicada em (a), pela linha tracejada (Mantovanelli, 1999).

2.1.5.2.2. Estuário parcialmente misturado

São estuários em que o aporte de água doce e a ação da maré são moderados, sendo o movimento periódico da maré intensifica a turbulência vertical, promovendo a troca de sal e momento bi-direcional (estuário acima na camada de fundo e estuário abaixo na camada superficial). Isso gera uma mistura mais efetiva, ocasionando uma intensificação dos gradientes verticais de salinidade estuário abaixo. Nos estuários parcialmente misturados, a circulação gravitacional e a difusão turbulenta constituem os principais mecanismos de circulação e mistura (Figura 05).

^{iv}STOMMEL, H. 1953a. The Role of Density Currents in Estuaries. *Proc. Minnesota International Hydraulics Convention*, Minneapolis, University of Minnesota, pp. 305-312.

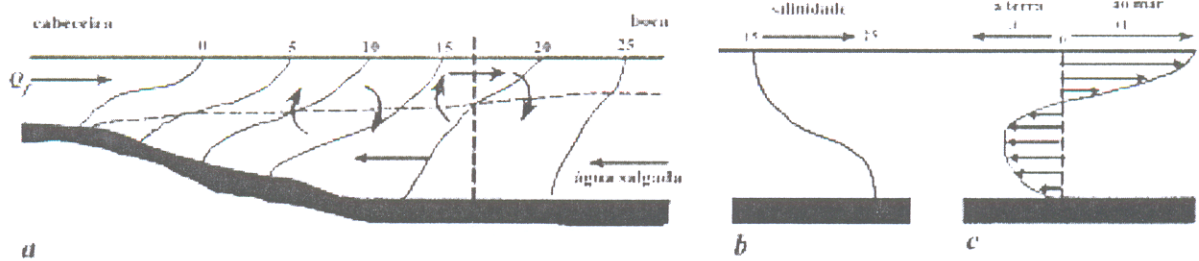


Figura 05: Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário parcialmente misturado, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal na coluna de água na posição indicada em (a), pela linha tracejada (Mantovanelli, 1999).

2.1.5.2.3 - Estuários bem misturado

São estuários onde a profundidade é pequena e a amplitude de maré é relativamente grande quando comparada ao aporte de água doce. A turbulência gerada pelo movimento da maré promove a mistura vertical completa entre as águas doce e salina.

Nos estuários do tipo bem misturados, a mistura ocorre preferencialmente na direção longitudinal (lateralmente homogêneos). Se o sistema for suficientemente largo, a força de Coriolis tende a defletir o fluxo da maré e do rio, gerando circulação e estratificação lateral (lateralmente não homogêneos) (Figura 06). Nos estuários relativamente profundos, a circulação gravitacional poderá ocorrer devido ao gradiente horizontal de salinidade.

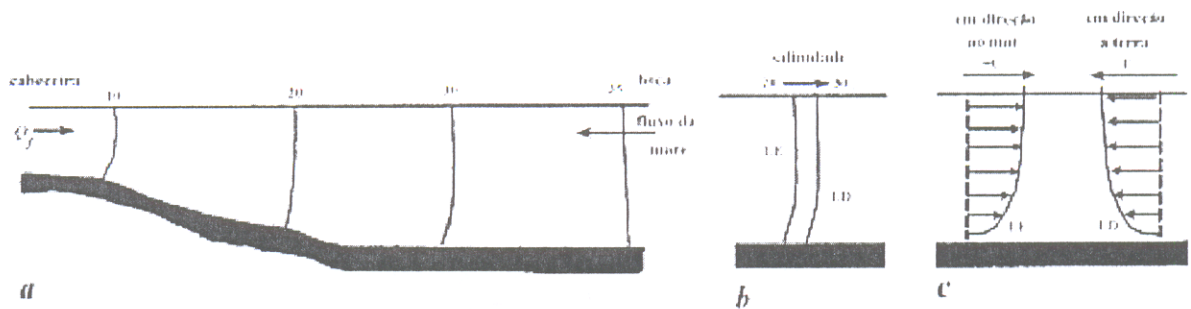


Figura 06: Diagrama esquemático da circulação e distribuição de salinidade num estuário bem misturado, representando: (a) distribuição longitudinal de salinidade, (b) perfil de salinidade e (c) da média temporal da velocidade longitudinal na coluna de água para o lado esquerdo e direito de um estuário hipotético no Hemisfério Sul, considerando o ponto de vista no sentido da cabeceira para a foz do estuário (Mantovanelli, 1999).

2.1.6 - Importância ecológica dos estuários e manguezais

As regiões estuarinas constituem áreas de alta produtividade e diversidade biológica, uma vez que pela natureza de seus componentes, são encontrados nesse ecossistema representantes de todos os elos da cadeia alimentar. Esses ecossistemas desempenham papéis ecológicos importantes, como exportadores de nutrientes e matéria orgânica para águas costeiras adjacentes, habitats vitais para espécies de importância comercial, além de gerarem bens e serviços para comunidades locais (Clark, 1996).

Segundo Odum (1971), os estuários apresentam alta produtividade devido a dois fatores: o primeiro é devido à presença de todos os tipos de produtores (árvores, gramíneas e fitoplâncton); e o segundo, é devido o poder de auto-enriquecimento de que este sistema é dotado, graças à rápida retenção e reciclagem de nutrientes. Deste modo, os estuários geram mais energia do que podem usar, pois a fotossíntese excede a respiração, resultando na exportação de nutrientes e detritos orgânicos para o oceano, através das marés. Esses detritos são envoltos por uma película microbiana

que aumenta seu valor nutricional, e podem servir de base para as cadeias alimentares detritívoras costeiras, tornando os estuários um dos principais responsáveis pela manutenção da atividade pesqueira em várias áreas tropicais (Lacerda, 1984).

No ambiente estuarino o fluxo e refluxo da água produz uma reciclagem parcial dos nutrientes minerais e dos compostos orgânicos, e a energia das marés, ondas e correntes, fornecem subsídios para que os organismos estuarinos possam usufruir melhor da energia solar, tornando desse modo os estuários mais produtivos do que os sistemas terrestres adjacentes (Odum, 1986).

Os estuários representam áreas de extrema importância ecológica e econômica, pois servem de meio de vida para boa parte da população brasileira. Junto com as zonas de ressurgência e baías, as áreas estuarinas, embora correspondam a apenas 10% da superfície marinha, produzem mais de 95% do pescado (COMISSÃO INTERNACIONAL PARA OS RECURSOS DO MAR, 1981).

A mistura das águas em alguns estuários promove o processo de floculação, que permite a deposição da fração argilosa (ou argilo-siltosas), esses sedimentos são colonizados por diversas formas de animais e plantas halófitas (plantas que vivem em condições salinas), denominadas de mangues.

Os manguezais são, na verdade, áreas estuarinas peculiares, e segundo Schaeffer- Novelli (1995):

"são ecossistemas costeiros, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característicos de regiões tropicais e subtropicais, sujeitos ao regime das marés. Estes ocorrem em regiões costeiras abrigadas e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerados importantes transformadores de nutrientes em matéria orgânica e geradores de bens e serviços".

A densidade das espécies de mangues (*Avicenia schaueriana*, *A. germinans*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle*) e as condições naturais dos estuários dão aos manguezais uma condição única de uma eficiente "armadilha de nutrientes"; aí, a decomposição da MO é feita por bactérias anaeróbicas que, despreendendo grande quantidade de ácido sulfúrico (H_2S), conferem odor característico a estes ambientes.

Nos estuários devido à riqueza da MO disponível, uma grande variedade de seres vegetais e animais a utilizarão dentre os quais, o plâncton. Entretanto o fitoplâncton utiliza os sais nutrientes da água e, através da fotossíntese, cresce e se multiplica. O zooplâncton alimenta-se das microalgas do fitoplâncton e de MO em suspensão. As larvas de camarões, caranguejos e siris filtram a água e retiram microalgas e MO. Pequenos peixes filtradores, como a manjuba, também se alimentam desse rico caldo orgânico. O mais importante a ser citado é que a partir das microalgas, se estabelece uma complexa teia alimentar.

Nesses ambientes, destacam-se várias espécies de caranguejos, formando enormes populações nos fundos lodosos. Nos troncos submersos, vários animais filtradores, tais como as ostras, alimentam-se de partículas suspensas na água. Uma grande variedade de peixes penetra nos manguezais durante a maré alta. Muitos dos peixes que utilizam a zona costeira dependem das fontes alimentares do manguezal, pelo menos na sua fase juvenil. Diversas espécies de aves comedoras de peixes e de invertebrados marinhos nidificam nas árvores do manguezal e alimentam-se especialmente durante a maré baixa, quando os fundos lodosos estão expostos.

De acordo com Lacerda (1999), grande parte da pesca artesanal brasileira baseia-se em espécies de manguezal ou que passam parte significativa de seu ciclo de vida nos manguezais. Entre estas, encontram-se os caranguejos *Ucides cordatus* (uçá), *Callinectes danae* (siri) e *Cardisoma guanhumi* (guaiamu); os bivalvos *Mytella guyanensis* (mexilhão), *Macoma constricta*, *Anomalocardia brasiliana* (berbigão) e *Crassostreaa rhizophorae* (ostra), que ainda são importantes fontes de renda para grande parte da população litorânea. Somam-se a essas, outras espécies de pescado comercialmente, incluindo os peixes *Mugil brasiliensis* (tainha), *Mugil curema* (parati), *Centropomus undecimalis* (robalo), *Cathorops spixi* (bagre amarelo) e camarões *Farfantepenaeus brasiliensis* (camarão rosa), *Litopenaeus schmitti* (camarão branco), além de várias espécies de *Macrobrachium* (pitu), que se desenvolvem nos estuários.

Os manguezais estão entre os principais responsáveis pela manutenção de boa parte das atividades pesqueiras das regiões tropicais. Servem de refúgio natural para a reprodução e desenvolvimento (berçário), assim como local para alimentação e proteção para crustáceos, moluscos e peixes de valor comercial. Além destas funções,

os manguezais ainda contribuem para a sobrevivência de aves, répteis e mamíferos, muitos deles integrando as listas de espécies ameaçadas ou em risco de extinção.

Do ponto de vista ecológico, o manguezal se transforma em alimento e retém detritos. As raízes do mangue, além de atuarem como estabilizadora da linha de costa e como filtro biológico, servem de substrato à grande diversidade de espécies bivalves (ostras, mariscos), enquanto o intrincado sistema de raízes serve de abrigo a crustáceos e peixes que aí desovam para proteger suas crias de possíveis predadores, ou têm suas larvas se alimentando e crescendo nesse verdadeiro "berçário" do mar (Schaeffer-Novelli, 1998).

Vários de seus vegetais típicos são passíveis de utilização econômica, seja como fibras e madeira para barcos, como material lenhoso na indústria de curtumes (aproveitando o tanino), ou na fabricação de tintas e na produção de colas vegetais. Alguns frutos são comestíveis e são usados na fabricação de doces. Curandeiros empregam diferentes produtos vegetais, fazendo uso das propriedades bactericidas e adstringentes na cura de várias moléstias comuns ao ambiente.

Esses ecossistemas apesar de toda sua importância ecológica e econômica são extremamente frágeis e vulneráveis, às ações impactantes causadas pelo homem (aterro para urbanização, as dragagens, o desmatamento, o despejo de lixo ou esgoto, além dos derramamentos de petróleo e seus derivados), e qualquer alteração seja de ordem física, química e biológica poder causar-lhe danos irreversíveis, e assim afetar ou minimizar a capacidade de abrigar e sustentar os organismos de interesse ecológico e comercial.

2.2 - METAIS PESADOS (MP)

O termo "MP" é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semi-metais e não metais (Melo et al., 1997), que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 g.cm^{-3} (Malavolta, 1994), definindo-se como peso específico há razão entre a densidade do metal e a densidade da água a 4°C (Lapedes, 1974). Assim, segundo Marques et al. (2002), os seguintes elementos podem ser incluídos neste grupo: Prata (Ag), Arsênio (As), Boro (B), Bário (Ba), Berílio

(Be), Bismuto (Bi), Cádmió (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Gálio (Ga), Mercúrio (Hg), Lantânio (La), Lítio (Li), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb), Escândio (Sc), Estanho (Sn), Estrôncio (Sr), Tecnécio (Tc), Titânio (Ti), Vanádio (V), Ítrio (Y), Zinco (Zn) e Zircônio (Zr).

Entretanto, pode-se definir MP como sendo qualquer elemento (metal, semimetal ou não metal) que esteja associado a problemas de poluição (Marques et al., 2002).

A seguir, são apresentados alguns MP, mais freqüentemente envolvidos em processos de contaminação ambiental (Tabela 01), sendo que a maioria deles apresenta números atômicos superiores a 20.

TABELA 01: Características químicas de alguns MP.

Elemento	símbolo	Nº atômico	Peso atômico	Densidade	Ponto de Fusão (C°)	Ponto de Ebulição (C°)
Antimônio	Sb	51	121,70	6,68	630,5	1380
Bário	Ba	56	137,30	3,06	850	1140
Berílio	Be	4	9,01	1,85	1350	1500
Bismuto	Bi	83	208,98	8,90	271	1450
Boro	B	5	10,81	2,45	2300	2500
Arsênio	As	33	74,92	5,72	820	-
Bromo	Br	35	79,90	3,11	7,2	58,78
Cádmio	Cd	48	112,40	8,64	320,9	767
Chumbo	Pb	82	207,19	11,35	327,5	1620
Cobalto	Co	27	58,93	8,90	1480	2900
Cobre	Cu	29	63,54	8,96	1083	2300
Cromo	Cr	24	51,60	7,10	1615	2200
Escândio	Sc	21	44,96	2,99	1200	2400
Estanho	Sn	50	118,60	7,29	231,9	2260
Gálio	Ga	31	69,72	5,90	29,7	1600
Ferro	Fe	26	55,84	7,87	1535	3000
Lantânio	La	57	138,90	6,18	826	1800
Lítio	Li	3	6,94	0,534	186	1200
Vanádio	V	23	50,94	6,11	1710	3000
Tecnécio	Tc	43	98,91	11,50	2300	-
Ítrio	Y	39	88,91	4,47	1490	2500
Zinco	Zn	30	65,38	7,14	419,43	907
Zircônio	Zr	40	91,22	6,40	1700	2900

Fonte: Marques et al., 2002

Alguns MP, como Cd, Cu, Cr, Pb, Zn e Hg, estão geralmente associados a problemas de poluição e contaminação do meio ambiente, devido à sua toxicidade e propriedade de acumulação em organismos. Estes elementos não são biodegradáveis e participam do ciclo ecobiológico global no qual, a água tem papel principal. Segundo Linde et al. (1996), esses metais derivam de um considerável número de fontes e são

transportados dinamicamente através da atmosfera, solos e águas, podendo permanecer no ambiente por longos períodos.

A poluição ambiental por MP iniciou-se com a domesticação do fogo: a deposição de elementos liberados durante a queima da lenha, alterou os níveis de metais nas cavernas. Com a descoberta das minas e técnicas de extração de metal em tempos antigos, a relação entre metais, poluição por metal e história humana, foi formada. As minas e o comércio de fontes minerais tornaram-se características marcantes da economia inicial e, as técnicas de descoberta de metal alcançaram *status* como um barômetro do avanço tecnológico de culturas antigas (Nriagu, 1996).

Durante o Império Romano, grandes quantidades de MP, especialmente Pb (80.000 a 100.000 ton.ano⁻¹), Cu (15.000 ton.ano⁻¹), Zn (10.000 ton.ano⁻¹), e Hg (> 2 ton.ano⁻¹), foram necessárias para sustentar o alto padrão de vida da sociedade. Embora as minas fossem operadas em pequena escala, a fundição descontrolada de grandes quantidades de minérios em “fogos ao ar livre”, resultaram em substanciais emissões de metais para a atmosfera. Emissões de metais potencialmente tóxicos tornaram-se sérias o suficiente para atrair a atenção de pesquisadores antigos, e podem ter sido responsáveis pela interdição de operações de minas na Itália e em alguns países vizinhos (Nriagu, 1996).

Embora muitas minas tenham sido reabertas na Europa Central no início do século XI, foi o desenvolvimento de grandes fornalhas durante o século XVI que estenderam drasticamente a esfera de influência de fundições e instalações industriais. A Revolução Industrial trouxe a demanda por metais e um exponencial na intensidade de emissões desses elementos, tanto em massa absoluta, como em número e espécies tóxicas de metais (Nriagu, 1996).

De fato, a problemática relativa às intoxicações por MP data de épocas remotas. As mortes de Napoleão, Ivan O Terrível, e Charles II da Inglaterra, podem ter sido resultado de intoxicação por mercúrio (Goldwater, 1971); no entanto, pouca atenção foi dada pelas autoridades a esse problema até a década de 50, quando ocorreu o acidente na baía de Minamata no Japão, onde centenas de pessoas morreram ou sofreram distúrbios neurológicos devido ao consumo de peixes contaminados com mercúrio (Goldwater, 1971; Sorensen, 1991).

Os MP advêm de fontes naturais, tais como depósitos minerais, e neste caso são referidos como elementos-traços, que juntos constituem menos de 1% da composição das rochas na crosta terrestre (Eleutério, 1997). Ou como fonte antropogênica, cujas principais fontes de contaminantes metálicos são a combustão de combustíveis fósseis (carvão, óleo e gás natural), manufaturas de metais e fundições, mineração e processamento de minérios, lixiviação de aterros sanitários e incineração de lixo, escoamento urbano ou agrícola, e efluente de esgotos domésticos (Tabela 02).

Tabela 02: Atividades industriais que geram emissão de poluentes metálicos.

	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel								
Petroquímica								
Indústria de cloro e KOH (eletrolítica)								
Fertilizantes								
Refinaria de petróleo								
Usina siderúrgica								
Indústria de metais não ferrosos								
Veículos automotores e aviões								
Vidro, cimento, cerâmica								
Indústria têxtil								
Indústria de couro								
Usina termoeletrica								

Fonte: Modificado de Torem et al., 2002

Alguns elementos deste grupo são chamados de micronutrientes, ou elementos traços essenciais, pois são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações, sendo que em excesso podem causar toxicidade (Cu, Mn, Fe e Zn, essenciais a plantas e animais; Co, Cr e Se essenciais aos animais; B, Mo, e possivelmente o Ni, essenciais as plantas). Os elementos que não apresentam funções biogeoquímicas essenciais são chamados de “elementos não-essenciais” ou “elementos tóxicos” (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Ti). Tais elementos causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância dos organismos, mais não causam deficiência

em baixas concentrações, como os micronutrientes (Alloway & Ayers, 1996). Existe uma correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração de metais essenciais e não-essenciais (Figura 07).

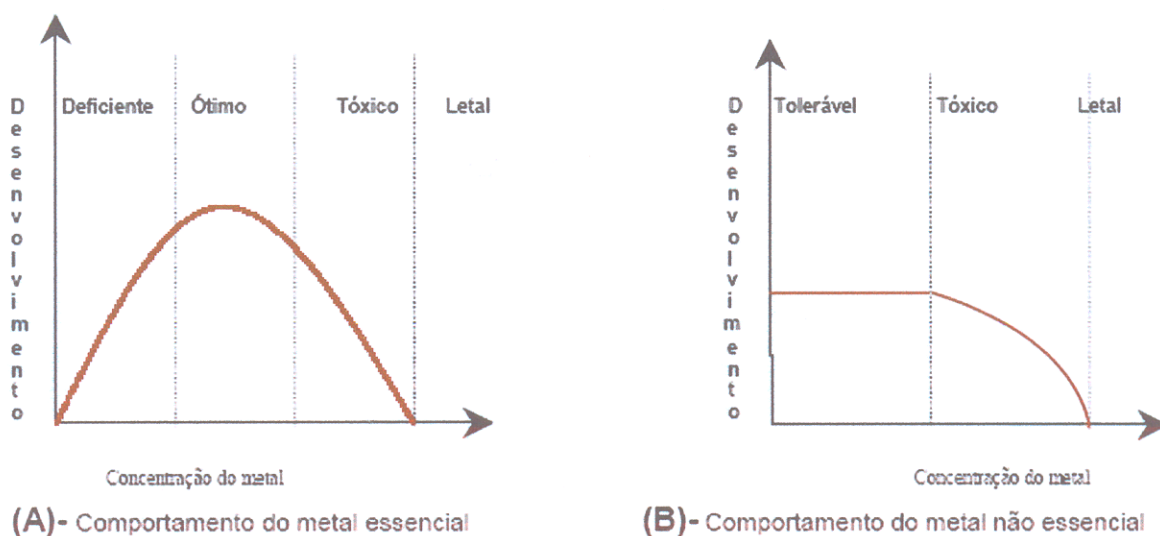


Figura 07: Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal. A) Comportamento do metal essencial. B) Comportamento do metal não-essencial (Martin & Sigel, 1980).

Segundo Tavares & Carvalho (1992), existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos, incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões.

Do ponto de vista da poluição ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com três critérios: (1) não crítico, (2) tóxico, muito insolúvel ou muito raro e, (3) muito tóxico e relativamente acessível (Tabela 03).

Tabela 03: Classificação dos elementos de acordo com a toxicidade e ocorrência.

Não Tóxico	Tóxico, muito insolúvel ou muito raro	Muito tóxico e relativamente acessível
Na C F	Ti Ga	Be As Au
K P Li	Hf La	Co Se Hg
Mg Fe Rb	Zr Os	Ni Te Tl
Ca S Sr	W Rh	Cu Pd Pb
H Cl Al	Nb Ir	Zn Ag Sb
O Br Si	Ta Ru	Sn Cd Bi
N	Re	Ba Pt

Fonte: Modificada de Wood, 1974^v apud Förstner & Wittmann, 1981

Os efeitos tóxicos desses metais encontram-se amplamente descritos na literatura, sendo que a gravidade depende do grau de exposição aos mesmos. Dentre os efeitos adversos, apontam-se danos no sistema nervoso central, no sistema hepático, no sistema renal, no sistema hematopoiético e no sistema esquelético.

Segundo Torem *et al.* (2002), são 17 os metais pesados classificados como os mais tóxicos, em função da rapidez em que são absorvidos pelos organismos (Tabela 04) e, dentre eles, 9 são os mais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente.

^vWood, J.M.: 1974, Biological cycles for elements in the environment, *Science* 183, 1049–1052.

Tabela 04: Importância dos MP pelo grau de toxicidade e taxa de introdução na natureza.

Metais classificados como muito tóxicos, de acordo com a rapidez com que são absorvidos pelos organismos		Metais importantes pelas elevadas taxas de introdução no meio ambiente	
(+)	Ag, Au Bi, Cd Co, C Hg, Ni Pb, Pd Pt, Sb Se, Sn Te, Tl	(+)	Ag Cd Cu Hg Ni Pb Sb Sn
(-)	Zn	(-)	Zn

Fonte: Modificado de Torem et al., 2002

Segundo Torem (op.cit.), alguns fatores tendem a afetar a toxicidade dos MP na vida aquática, tais como: a forma do metal na água (dissolvido ou como particulado); a presença de outros metais ou substâncias como a reação de íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} , que reduz a toxicidade, quando associado com os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Porém, efeito contrário pode ocorrer quando estão presentes pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd que juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual.

Os efeitos fisiológicos e toxicológicos de metais sobre organismos aquáticos, dependem da biodisponibilidade dos mesmos, que está associada à forma química predominante, que, por sua vez, está relacionada a uma série de fatores como pH, dureza, alcalinidade, potencial redox, presença de quelantes orgânicos e inorgânicos e concentração de partículas e colóides (Stumm & Morgan, 1981).

2.2.1 - Metais no ambiente aquático

No ambiente aquático os MP podem ser introduzidos como resultado de processos naturais, intemperismo, erosão, erupções vulcânicas, bem como por meio de uma variedade de atividades praticadas pelo homem (Foster & Charlesworth, 1996). Neste ambiente os metais estão presentes em vários compartimentos ou reservatórios

e segundo Salomons et al. (1988), uma descrição simplificada da posição dos metais nos ecossistemas aquáticos, baseia-se em quatro reservatórios abióticos e três bióticos (Figura 08).

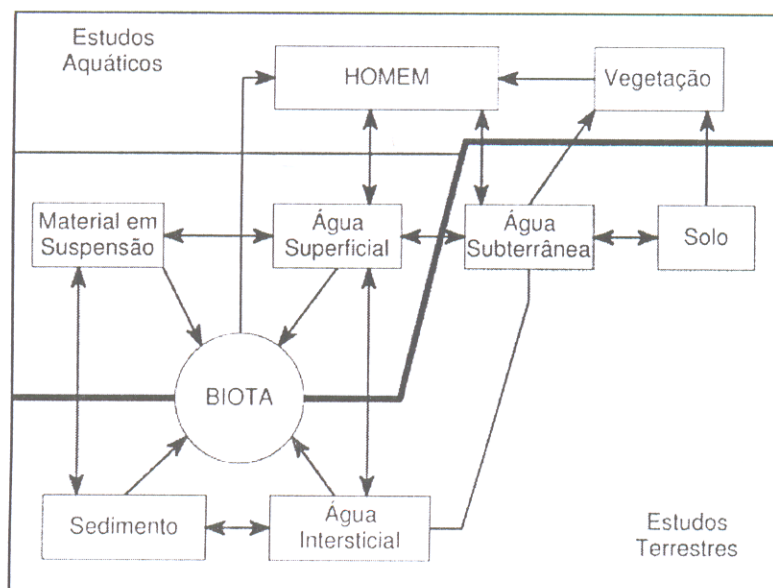


Figura 08: Descrição simplificada do ciclo dos MP no meio ambiente (modificado de Solomons et al., 1988).

Os sedimentos depositados, a água intersticial, o material particulado em suspensão (MPS) e a água superficial podem ser distinguidos como reservatórios abióticos. Esses quatro compartimentos possuem uma forte interação entre si. Entre o MPS e os metais em solução, ocorrem os processos de adsorção/desorção e coprecipitação. O MPS e os sedimentos depositados estão interligados por meio da sedimentação e dos processos de erosão. Esses processos ocorrem após a deposição (diagênese), abastecido pelas águas intersticiais que podem apresentar altas concentrações de elementos traço, os quais, por meio de processos como a difusão, consolidação e bioturbação são capazes de influenciar as concentrações de metais nas águas superficiais (Solomons & Förstner, 1984).

Segundo Bourg & Loch (1995), os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção de MP, são os processos de sorção e precipitação, e quando dissolvidos a

complexação influencia o transporte por dispersão e advecção. Para todas as fases, as condições do pH e o Eh são as variáveis "Master" no controle dos poluentes na fase aquosa. Segundo os mesmos autores, os sólidos que controlam a fixação dos metais são: minerais argilosos; a MO; óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al por sorção; baixa solubilização do sulfeto; e precipitação para minerais fosfatados e carbonatados.

Devido a todo esse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases, concentrações aparentemente baixas na coluna d'água e nos sedimentos, podem ser potencialmente disponíveis para acúmulo pelos organismos, tornando-se eventualmente tóxicas. O processo de biomagnificação de MP é uma das formas pela quais estes elementos atingem altas concentrações na biota, uma vez que os níveis de alguns metais aumentam progressivamente na cadeia alimentar ecológica, atingindo níveis elevados nos organismos predadores que ocupam o topo da cadeia trófica (Baird, 1995).

A maior parte dos metais dissolvidos transportados pelas águas naturais, é sob condições físico-químicas normais, são rapidamente adsorvidos na matéria particulada. Entretanto, a imobilização dos metais nos sedimentos de fundo não necessariamente permanece nesta condição, podendo ser liberados como resultado de alterações químicas no ambiente aquático. No sedimento, o meio de transporte dos metais é a água intersticial, sendo que os principais componentes que afetam a taxa de metais transportados são a MO, o Fe e o Mn, os quais estão disponíveis para processos redox (Förstner & Wittmann, 1981).

Em ambientes aquáticos, os metais tóxicos estão dissolvidos (dissociados) ou particulados. As frações de sedimento que podem interagir com compostos de metais tóxicos estão onde os metais precipitados podem residir, incluindo partículas finas (argila e silte fino) e orgânicas. A argila e as partículas orgânicas possuem uma alta capacidade de sorção para muitos compostos e atuam como transportadores intermediários de contaminantes em ambientes aquáticos. Argila e MO podem efetivamente adsorver e co-precipitar tais poluentes como fosfatos, amônia, uma variedade de componentes orgânicos polares e não polares e metais tóxicos (Novotny, 1995).

Os metais não estão distribuídos de forma homogênea nas frações, e diferenças significativas nas concentrações totais de metais são observadas em amostras de sedimentos de uma única localidade. Dentro do espectro do tamanho das partículas, as frações mais finas, basicamente os minerais de argila mostram conteúdos mais elevados de metais. Nas frações silte e areia fina as concentrações de metais geralmente diminuem à medida que a fração é composta em maior parte por componentes de quartzo que apresentam baixas concentrações de metais (Solomons & Förstner, 1984).

Solomons & Förstner (op. cit.) citam como as principais causas da precipitação e da complexação de metais:

- a oxidação de componentes reduzidos como ferro, manganês e sulfeto;
- a redução dos metais de valência mais alta pela interação com MO (selênio e prata);
- a redução de sulfato a sulfeto (ferro, cobre, prata, zinco, mercúrio, níquel, arsênio e selênio são precipitados na forma de sulfeto);
- as reações alcalinas (estrôncio, manganês, ferro, zinco, cádmio e outros elementos são precipitados com o aumento do pH, geralmente causado pela interação com rochas alcalinas e sedimentos ou pela mistura com águas alcalinas);
- a adsorção e co-precipitação de íons metálicos com ferro e óxidos de manganês, argilas e MO particulada);
- as reações de troca iônica preferencialmente com argilas.
- a matéria húmica: quelação

Segundo Lemes et al. (2003), a mobilização de MP a partir do MPS e dos sedimentos de fundo é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. A mobilização é principalmente causada por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- 1 - Elevada concentração salina, pela qual os cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos sorvidos nas partículas sólidas;
- 2 - Mudanças da condição redox, geralmente associada à diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização, fazem com os que hidróxidos de ferro e

manganês sejam parcial ou completamente dissolvidos, além de liberar parte dos MP incorporados ou sorvidos;

3 - Queda do pH, dissolvendo carbonatos e hidróxidos, bem como modificando a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com íons H^+ ;

4 - Aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, os quais podem formar complexos solúveis de alta estabilidade com metais que se encontram sorvidos a partículas sólidas.

Além desses quatro processos, pelos quais os MP são disponibilizados do sedimento para a coluna d' água, animais ou para as plantas, existem outros processos de transformação por processos bioquímicos, como interação microbiológica no ambiente natural, lixiviação de metais por bactérias, ação microbiológica no ciclo do mercúrio, e metilação por bactérias do arsênio, chumbo e selênio (Förstner & Wittmann, 1981).

O tipo de sedimento também pode influenciar na mobilização dos metais. Os sedimentos que contêm argilominerais e MO possuem diferentes capacidades de troca. A capacidade de troca aumenta consideravelmente na ordem caulinita < clorita < illita < montmorilonita < vermiculita. Este aumento está relacionado a redução do tamanho da partícula e conseqüentemente ao aumento da área da superfície.

Nos sistemas aquáticos, os MP catiônicos tendem à dissolução quando o pH decresce, enquanto que com o aumento do pH, ocorre a precipitação dos metais catiônicos até um certo limite, quando são novamente solubilizados (Bourg & Loch, 1995).

Segundo D'itri (1990), os metais em ambientes aquáticos podem se depositar nos sedimentos basicamente por dois mecanismos: 1) ligação ou adsorção com ligantes orgânicos ou inorgânicos, formando complexos com metais e precipitando diretamente nos sedimentos ou 2) através da reação de orgânicos com íons metálicos, permanecendo em solução até que sejam adsorvidos pelo MPS, que precipitará nos sedimentos.

Segundo Borg (1995), existem quatro processos importantes de remoção de elementos traço em ecossistemas aquáticos: Adsorção à óxidos de Fe, Mn e possivelmente Al; Adsorção e complexação com a MO particulado; Adsorção ou

utilização pelo fitoplâncton; e Exportação pelas saídas principais do sistema em formas particulada ou dissolvida. Sendo assim, a concentração de elementos traço nas águas vai depender muito da tendência destes elementos a serem adsorvidos as partículas sedimentares, subseqüentemente incorporando-se ao sedimento de fundo.

Segundo as características de mobilidade dos diferentes elementos, assim como sua habilidade de formar complexos e de se adsorver à partículas, Borg (op. cit.) propôs uma classificação simplificada da performance dos metais mais estudados em águas de lagos naturais. Esta classificação ajuda muito na compreensão das condições de biodisponibilidade e da toxicidade dos metais.

- 1) Elementos presentes principalmente na forma dissolvida: Zn, Cd, Ni, Mn e As;
- 2) Elementos presentes principalmente adsorvidos à partículas: Al, Fe, Pb e Cr;
- 3) Elementos presentes principalmente na forma de complexos orgânicos coloidais ou dissolvidos: Cu, Pb, Hg, Al e Fe;
- 4) Elementos muito susceptíveis ao decréscimo de pH, relativo à mobilidade, sedimentação, concentração e especiação: Al, Mn, Zn, Cd, Ni e Be;
- 5) Elementos presentes principalmente na forma de compostos organometálicos formados por biometilação: Hg, As, Sn, Se, Pb, Tl e Cd.

O ciclo dos metais está claramente inter-relacionado com outros ciclos, como o da água, acarretando alterações significativas em diversos destes compartimentos ao longo do tempo, o que acaba por caracterizar a concentração de metais em ambientes aquáticos como sendo um fator altamente variável. As concentrações destes elementos traços em lagos e reservatórios vão variar não só pelas características dos ciclos naturais, mas por peculiaridades de cada ambiente, como suas características físicas, químicas, biológicas e geológicas. Com isso pode-se observar diferenças significativas nas concentrações naturais de metais de um ambiente para outro, não sendo lógica uma definição de concentração média de elementos traço em ambientes aquáticos de modo geral.

Segundo Solomons et al. (1988), separadamente dos processos físicos, reações mediadas biologicamente ocorrem nos sedimentos, pelas quais alguns metais são transformados em espécies metiladas. A contribuição dos quatro reservatórios abióticos à carga de MP para os organismos aquáticos depende de sua biodisponibilidade em

seu habitat. Filtradores e organismos planctônicos são expostos aos MP dissolvidos e particulados. Os detritívoros e a meiofauna, por sua vez, ingerem partículas sedimentares e a água intersticial associada, assim como os metais presentes nela e em bactérias habitantes dos sedimentos. Dentro de cada compartimento os metais estão presentes em várias formas (especação) com diferenças no comportamento geoquímico e biodisponibilidade (Figura 08).

Em se tratando de biodisponibilidade dos contaminantes nos sedimentos, este fator está associado ao seu comportamento de partição com a MO presente, além dos processos adsortivos que ocorrem entre os metais e as partículas de granulação fina, como por exemplo, as argilas e siltes. Os metais de associação fraca que comumente se encontram, ligados aos sedimentos, podem ser facilmente liberados para biota, sendo denominados de biodisponíveis (Förstner & Wittmann, 1981).

A descarga de MP em ambientes aquáticos pode levar à inúmeras respostas físicas, químicas e biológicas, que segundo Moore & Rammamorthy (1984) podem ser classificadas em duas categorias principais: (1) os efeitos do ambiente no metal e (2) os efeitos dos metais no ambiente. A primeira categoria enfatiza que as condições nas águas receptoras podem conduzir a uma mudança na especação e na toxicidade dos metais. Tais condições incluem diferentes contribuições de materiais de origem geoquímica e antropogênica, qualidade de efluentes industriais e concentração de queladores e sólidos em suspensão. As respostas biológicas na segunda categoria são também freqüentemente diversas, sendo de grande interesse principalmente na ecotoxicologia, e dependendo das condições ambientais, podem causar mudanças na densidade, diversidade, estrutura da comunidade, e composição das espécies da população. A natureza e extensão destas respostas biológicas dependem amplamente da concentração das espécies de MP e de processos físicos e químicos na água e sedimentos. Segundo Wittmann (1983), os fatores que influenciam na toxicidade de metais aos organismos aquáticos são mostrados na Figura 09.

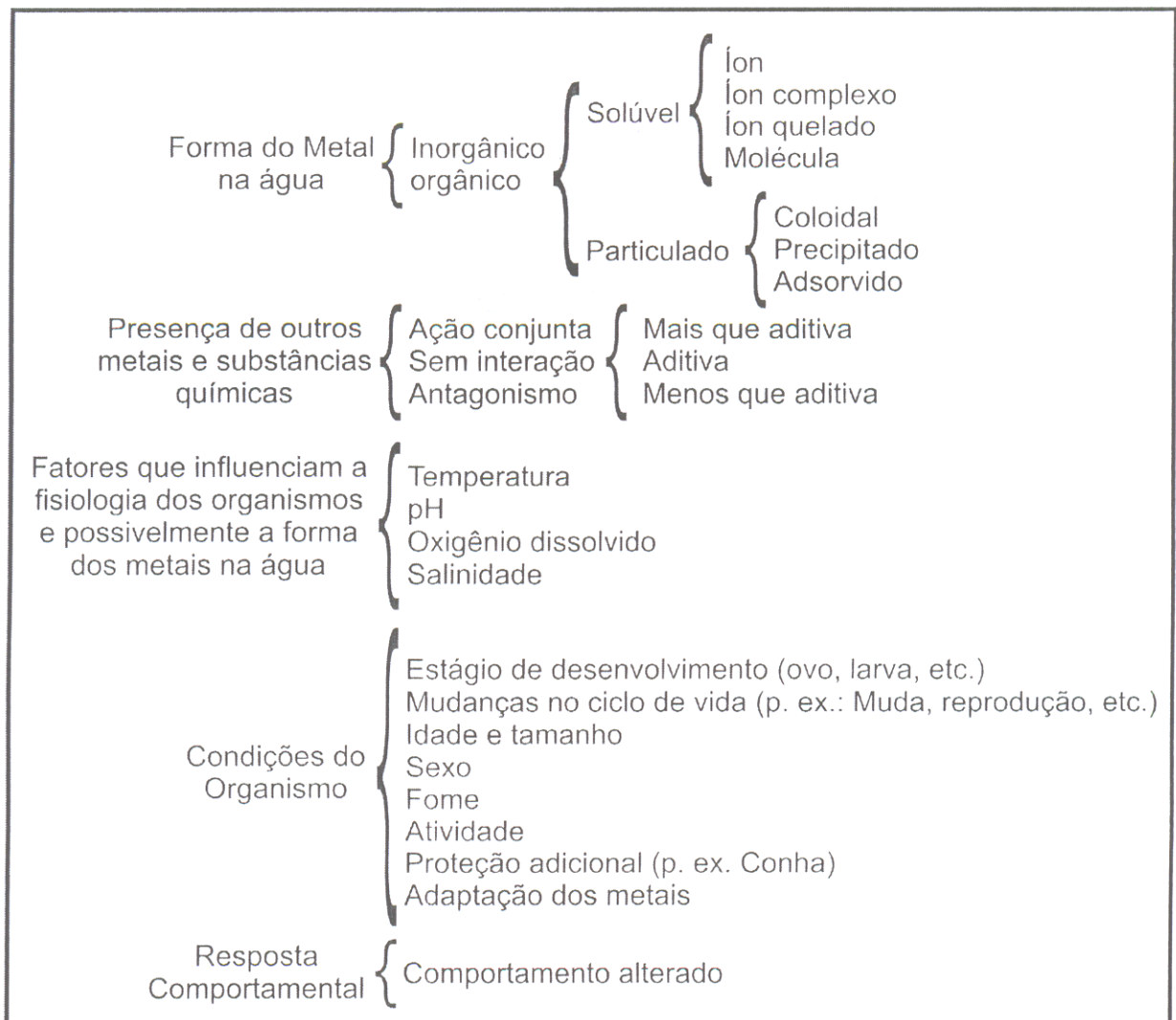


Figura 09: Fatores que podem influenciar na toxicidade de metais nos organismos aquáticos (Modificado de Wittmann, 1983).

2.3. VALORES GUIAS DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS (VGQS)

Pelo fato dos sedimentos agirem como um reservatório de contaminantes para o ambiente e para os organismos que vivem sob ou estão em contato direto com este compartimento, os sedimentos contaminados representam um grande risco para a biota. Por isso uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações

entre concentrações dos contaminantes nos sedimentos e a ocorrência dos efeitos adversos à biota. Nesse intento, os VGQS têm sido usados em várias partes do mundo (Birch & Taylor, 2002; Muniz et al., 2004; Mora et al., 2004, Passos, 2005, Nascimento, 2003, Silvério, 2003, entre outros) para avaliar o risco de contaminação de sedimentos. Esses VGQS propiciam uma base científica, ou um dado de referência, baseado em critérios químicos e/ou biológicos, através dos quais podem-se avaliar o potencial de efeitos adversos às comunidades biológicas de um sistema aquático.

Na literatura, existe uma grande variedade de VGQS para sedimentos de água doce, costeiros e marinhos os quais foram formulados por várias agências ambientais. Esses modelos são dominados por duas correntes filosóficas diferentes, tendo cada uma um nível de incerteza inerente à metodologia específica. Uma corrente é empírica e envolve a combinação de química de sedimentos e dados de efeitos biológicos para determinar a concentração de contaminantes individuais associados com toxicidade nos sedimentos. A outra corrente é mecanística e baseia-se no equilíbrio de partição e biodisponibilidade entre os metais, partículas dos sedimentos e a biota e usa (1) as relações entre o AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) e as concentrações SEM (metais extraídos simultaneamente) e (2) as concentrações de metais das águas intersticiais como critérios de qualidade (Chapman et al., 1999). Nesta dissertação foram adotadas as correntes empíricas de VGQS adotados pela Agência Ambiental do Canadá (AAC) e pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

Os VGQS utilizados pela AAC foram gerados a partir de inúmeros estudos desenvolvidos nos Estados Unidos e Canadá que sinoticamente congregam dados químicos e biológicos (dados de co-ocorrência) para estabelecer uma associação entre a concentração de cada medida química no sedimento e o efeito biológico observado. Os dados de co-ocorrência são compilados em um banco de dados, a partir do qual se calcula dois valores de avaliação. O valor mais baixo refere-se ao nível de efeito limiar (do inglês: "*threshold effect level*" ou TEL), que define um nível, abaixo dos quais os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente, e um valor superior, nível de efeitos prováveis (do inglês: "*probable effect level*" ou o PEL), que define um nível acima dos quais efeitos adversos ocorrem frequentemente. No cálculo do TELs e PELs, de acordo com a formula padrão, três intervalos de concentrações químicas são definidos: (1)

intervalo de efeito mínimo, dentro do qual efeitos adversos raramente ocorrem (isto é, menos de 25% de efeitos adversos ocorrem abaixo do TEL); (2) intervalo e possível efeito, dentro do qual efeitos adversos ocorrem ocasionalmente (ou seja, o intervalo entre o TEL e PEL) e (3) intervalo de provável efeito, dentro do qual efeitos adversos ocorrem frequentemente (isto é, mais de 50% de efeitos adversos ocorrem acima do PEL). Esta metodologia propõe que a lixiviação dos sedimentos seja conduzida com um ataque ácido que não seja drástico, como exemplo o uso de água regia (3HCl : 1HNO₃ – v/v) mais não afirma que é o procedimento adotado (Nascimento, 2003).

Os VGQS utilizados pela NOAA, têm como base o fenômeno da co-ocorrência entre concentração de contaminantes individuais e efeitos adversos à biota, onde apenas se separam os sedimentos segundo suas toxicidades, em tóxicos e não tóxicos para contaminantes individuais. A NOAA delimita dois níveis de probabilidade: os de menor e maior nível são denominados, respectivamente, ERL (*effect range low*) e ERM (*effect range medium*).

As medidas dos efeitos biológicos adversos consistem em expor os organismos bentônicos que habitam os sedimentos, a quantidades conhecidas de substâncias químicas individuais ou misturas dessas e observar a sobrevivência e/ou efeitos subletais (isto é: crescimento, reprodução, etc). Para cada substância de interesse são determinados os valores da LC50 e EC50 (concentração letal e concentração eficaz com 50% de mortalidade, respectivamente) através da curva dose-resposta. Logo, estudos de toxicidade são necessários para constatar a importância desses efeitos adversos e na ausência desses estudos, os cientistas da NOAA desenvolveram VGQS que foi tomado como ferramenta informal e interpretativa para o programa NS&T (Long & Morgan, 1990; NOAA, 1999).

Os dados de cada composto químico de interesse e associados aos efeitos adversos foram distribuídos em tabelas e em ordem crescente de concentração. Para cada substância foram identificados os valores que correspondiam a 10% e 50% desses dados. Esses valores foram arredondados ao número inteiro mais próximo. O valor que correspondia a 10% dos dados foi nomeado como Efeito Adverso Baixo (Er-L) que indicava a concentração abaixo dos quais efeitos adversos raramente ocorreriam e o valor que correspondia a 50% foi nomeado como Efeito Adverso Médio (Er- M) que

indicava a concentração acima da qual efeitos adversos ocorreriam freqüentemente (Long & McDonald, 1998). Esses valores são aplicados das seguintes formas: quando a concentração do produto químico é igual ou inferior ao Er-L, raramente devem ocorrer efeitos adversos; quando é maior que o Er-L e menor que o Er-M, representa um intervalo onde os efeitos podem ocasionalmente ocorrer e para aquela que é igual ou excede o Er-M, os efeitos adversos devem ocorrer com freqüência. Nesse tipo de avaliação é utilizada a concentração de metal "parcial", ou seja, a fração do metal que é extraída com HCl + HNO₃ (Passos, 2005).

É razoável admitir, que nos dois VGQS apresentados acima tenha sido empregado diferentes tipos de extração para a quantificação da fração biodisponível por se tratar de modelos que utilizam banco de dados, e, portanto com resultados de diversas procedências. Nesta dissertação, a extração dos metais biodisponíveis foi feita com HNO₃ a 5N.

3 - OBJETIVOS

3.1 – GERAL

- Avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do Rio Maracanã (Nordeste do Pará), com ênfase na concentração geoquímica dos metais pesados cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), Fe (ferro) e Mn (manganês), Ni (níquel), chumbo (Pb), zinco (Zn) nas frações granulométricas menores que 64 μm .

3.2 – ESPECÍFICOS

- Avaliar a concentração dos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Fe, Mn) nas frações total e móvel (biodisponível) dos sedimentos superficiais deste estuário;
- Determinar a granulométrica dos sedimentos (percentual das frações areia, silte e argila), e identificar os principais argilominerais;
- Determinar o percentual de carbono orgânico, matéria orgânica nos sedimentos;
- Comparar os dados apresentados na fração móvel com os VGQS adotados pela AAC e pela NOAA;
- Contribuir para o diagnóstico ambiental da bacia hidrográfica do estuário do Rio Maracanã.

4 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 - LOCALIZAÇÃO E ACESSO

O estuário do rio Maracanã (figura 10), está situado na mesorregião Nordeste do Pará, na “Zona do Salgado”, possui limite a norte com o Oceano Atlântico, a leste com os municípios de Salinópolis e Santarém Novo, ao sul com o município de Igarapé Açu e a oeste com os municípios de Magalhães Barata e Marapanim.

O acesso terrestre é feito partindo-se de Belém, utilizando-se a BR-316 até o município de Castanhal, onde se passa a utilizar a PA-127 (Igarapé-Açu a Maracanã) até a sede do município de Maracanã. Para o deslocamento ao longo do canal estuarino utilizou-se uma embarcação de pequeno calado.

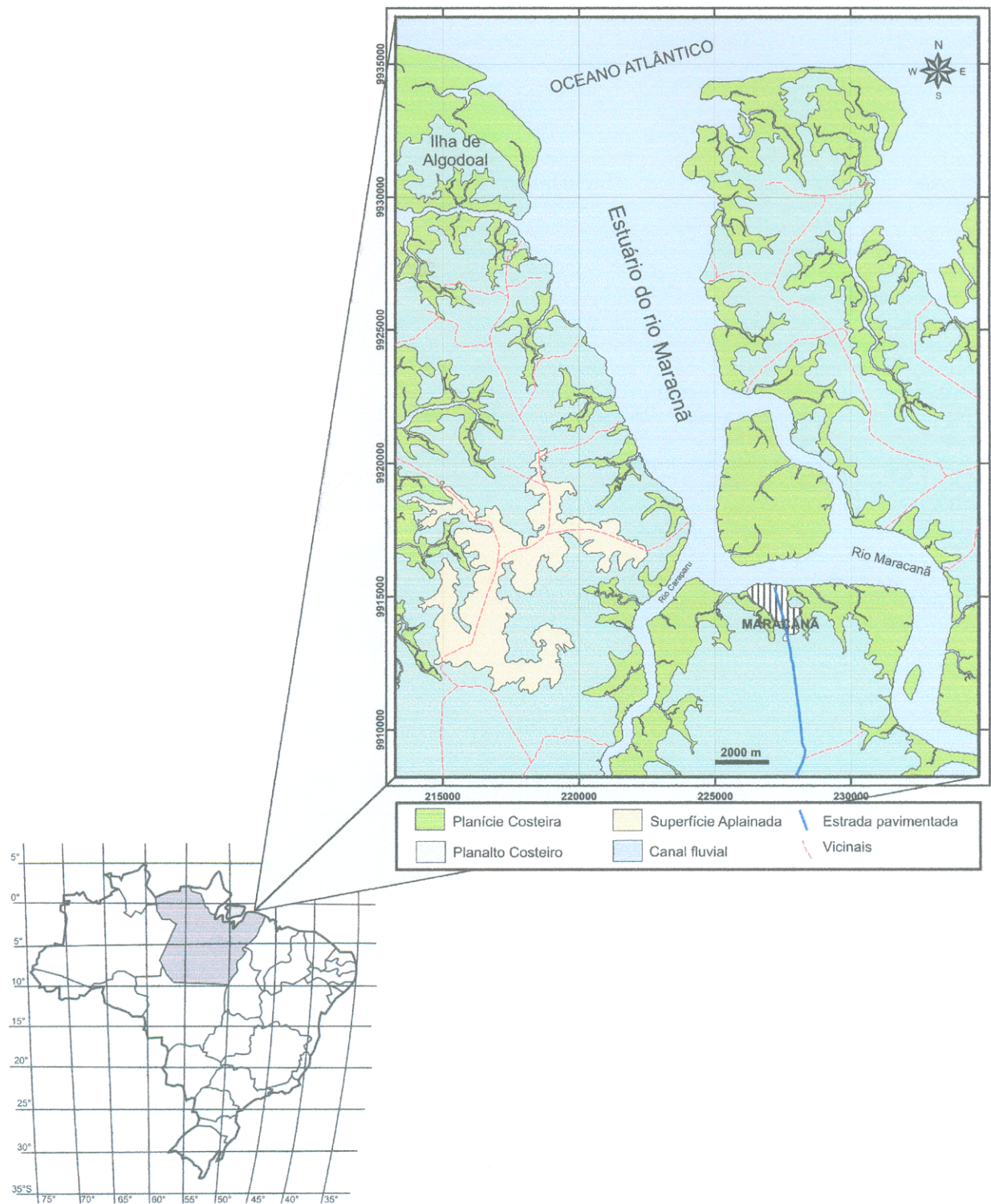


Figura 10: Localização do estuário do rio Maracanã (Nordeste do Pará).

4.2 - CLIMA E PARÂMETROS METEOROLÓGICOS

4.2.1 - Clima

O nordeste paraense está submetido a um clima tropical chuvoso, caracterizado por temperaturas oscilando entre 21,1°C e 30,9°C, com média de 25°C. A região sofre influência do clima do tipo Am (segundo a Classificação de Köppen), o qual apresenta características de clima de monção (clima característico de regiões que apresentam moderada estação seca e precipitação excessiva durante alguns meses). Neste tipo de clima, é possível distinguir duas estações: uma estação chuvosa bem acentuada, que se estende de dezembro a maio, e outra menos chuvosa de junho a dezembro, sendo que a precipitação pluviométrica média anual para região varia entre 2500 a 3000 mm. A umidade relativa do ar apresenta valores médios anuais de 80-85% e está intimamente associada ao regime de precipitação pluviométrica (Martorano et al., 1993).

4.2.2 - Ventos

Os principais ventos que atingem o litoral paraense são os alísios de NE e SE que sopram ao nível do solo e são originados por dois anticlones subtropicais: o Anticiclone Tropical Atlântico (ATA) e o Anticiclone Tropical Atlântico Norte (ATAN), ou dos Açores. O encontro na linha do Equador, dos ventos Alísios gerados por estes anticlones resulta na Convergência Intertropical que corresponde a uma área de extensão variável com fracas pressões e poucos contrastes, ventos fracos, de direções variáveis, predominando as calmas (Dos Santos, 1996). Esta zona sofre um deslocamento sazonal e atua diretamente sobre a área na estação mais chuvosa, sendo seguido pelos ventos alísios de NE, constantes e moderados (Fonzar, 1994).

Segundo Geyer et al. (1996), os ventos alísios de NE cruzam a Plataforma Continental Norte em direção a oeste com velocidade de 5 a 10m/s, gerando os "trens" de ondas incidentes que associados a morfologia de fundo geram as correntes de deriva litorânea para nordeste. Estes ventos atuam continuamente durante todo o ano

atingindo um máximo de dezembro a março, quando se somam aos alísios de SE, sendo estes responsáveis pelo transporte de sedimentos da plataforma continental interna em direção à costa (Silva, 1999).

4.3 - VEGETAÇÃO

Na região nordeste do Pará predominam: (i) as florestas secundárias (Costa et al., 1977), que se localizam nas áreas mais interiores, denominadas ainda de capoeira, visto que toda a cobertura praticamente foi alterada pela ação antrópica e (ii) as florestas pioneiras (Góes Filho et al., 1973), no entorno das reentrâncias (“rias”), representada pelos manguezais, campos naturais, praias e dunas.

4.3.1 - Florestas Secundárias

4.3.1.1 - Capoeira

A capoeira é o resultado da destruição da floresta primitiva, que representava o Planalto Costeiro, onde predomina as seguintes espécies: *Vismia spp* (lacre), *Byrsonima Crispa* (muruci do mato), *Cecropia spp* (imbaúba) e grande variedade de palmáceas como *Maximiliana regia* (inajá) e *Astrocaryum vulgare* (tucumã), entre outras. Em geral esse tipo de vegetação é encontrado em terrenos topograficamente mais altos, que constituem o Planalto Costeiro, esculpidos em sedimentos do Grupo Barreiras e Pós-Barreiras (Silva, 1999).

4.3.2 - Formações Pioneiras

Este tipo de vegetação é desenvolvido sobre os terrenos quaternários, onde a cobertura vegetal está intimamente associada às feições morfoestratigráficas dos diferentes ambientes deposicionais e suas condições físico-químicas. Sendo representada pelos manguezais, campos naturais, praias e dunas, sendo que nas margens do estuário do rio Maracanã ocorre quase que exclusivamente os manguezais.

4.3.2.1 - Manguezal

O desenvolvimento dos manguezais está diretamente associado às condições climáticas, hidrológicas e geomorfológicas. Sendo assim, temperaturas tropicais, amplitude de marés, ocorrência de água doce (para permitir o estabelecimento de ambientes salobros) e relevos litorâneos protegidos da ação destrutiva das ondas, constituem os requisitos básicos necessários para o desenvolvimento e manutenção do manguezal (Vale, 1999).

No manguezal, observa-se um zoneamento de espécies, que é controlado pela salinidade, característica dos terrenos colonizados, micromodelo topográfico, regimes de marés, diferença de granulometria dos sedimentos e potencial de oxi-redução (Davies, 1997). Esse zoneamento é observado a partir dos limites das águas salinas em direção às cotas topográficas mais altas, onde são observadas espécies de maior porte.

Devido às condições tão especiais, esses ambientes apresentam uma vegetação altamente especializada, constituída por poucas espécies, entre as quais se pode mencionar: *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana* (INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONOMICO E SOCIAL, 1989). Sendo que na região, as principais espécies encontradas nas margens do estuário do rio Maracanã são: *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans* e *Spartina sp.*

4.3.2.1.1 - *Rhizophora mangle* (mangue vermelho ou mangal)

Desenvolvem-se melhor em solos siltosos rasos, inundados por água salobra e protegidos da ação direta das ondas e do oceano, mas que estejam em locais com abundância de água natural e elevados índices de pluviosidade. Os solos que sustentam este tipo de mangue normalmente apresentam valores de pH elevados, relação C/N alta, e elevados teores de enxofre oxidável, nitrogênio, fósforo e carbono. Ocupam geralmente as margens dos rios e suas planícies de inundação, onde o aporte de nutrientes é elevado (Jimenez, 1985).

Caracterizam-se pelo padrão entrelaçado de suas raízes subaéreas, o que permite à essa espécie a fixação em ambiente constituído por sedimentos lamosos. Ocorre principalmente no funil estuarino, provavelmente devido a sua facilidade em adaptar-se a teores de salinidade mais elevados. Apresentam-se como árvores de pequeno a médio porte, tornando-se mais desenvolvida em direção ao continente, próximo à fronteira com os bosques de *Avicennia*; em direção ao segmento meandrante dá lugar à *Avicennia* (Silva, 1999).

4.3.2.1.2 - *Laguncularia racemosa* (mangue branco ou tinteiro)

Consegue se desenvolver bem nos mais diversos tipos de solos, desde arenosos a argilosos. Estes devem, porém, se encontrar em locais com presença de água salobra e posição elevada ou interna onde a frequência e a intensidade das marés é menor. Por ser uma planta que possui um sistema de excreção para sua regulação salina, o mangue branco é capaz de suportar os mais diversos níveis de salinidade (Jimenez, 1988).

Esta espécie de árvore do manguezal difere das outras por apresentar um menor porte podendo, às vezes, aparentar um hábito arbustivo. Quanto ao sistema radicular, a *Laguncularia racemosa* também apresenta pneumatóforos, porém de formato menores e bifurcados ou trifurcados. Segundo Silva (1999), na hierarquia do zoneamento de vegetação observado na área, esta espécie quase sempre é encontrada em associação com *Spartina* e/ou *Ryzophora*, em setores periodicamente inundados pelas marés.

4.3.2.1.3 - *Avicennia germinam* (mangue preto ou siriúba)

Assim como para os outros tipos de mangue, a presença de água salobra é necessária para seu desenvolvimento com a diferença de se adaptar melhor a ambientes mais secos e com menor frequência de inundações (Jimenez & Lugo, 1988a). Apresenta dois tipos de raízes: uma raiz horizontal muito ramificada, responsável pela sustentação e várias outras verticais e subaéreas (pneumatóforos) responsáveis pela filtração dos nutrientes (Schaeffer-Novelli & Cintron, 1986). Esta

espécie, por ser menos resistente à salinidade, é encontrada quase sempre em áreas topograficamente mais altas, formando um zoneamento ou, ainda, no setor meandrante do canal estuarino, onde a salinidade apresenta-se mais baixa (Silva, 1999).

4.3.2.1.4 - *Spartina sp.*

É observada na porção frontal, ou seja, está ligada às zonas de progradação. É responsável pelo aprisionamento de sedimentos pelíticos, sobre os quais se desenvolvem a vegetação de mangue (*Laguncularia*, *Ryzophora*, etc...) (Silva, 1999).

4.4 - PARÂMETROS OCEANOGRÁFICOS

4.4.1 - Ondas

Segundo Brown et al. (1989), a maioria das ondas são geradas pelo vento. Embora até o momento não se tenha conhecimento de estudos detalhados sobre o regime de ondas no litoral paraense. As ondas geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica estuarina desta região, possibilitando a mistura das águas e a ressuspensão constante dos sedimentos de fundo das margens, provocando, por vezes, processos erosivos destas margens.

4.4.2 - Marés

Silva (1999) descreve para a região, dois tipos de marés ocorrentes: (i) Maré Dinâmica e (ii) Maré Salina. A maré dinâmica é definida por Franco^{vi} *apud* Pinheiro (1987) como sendo a variação periódica do nível do mar, acompanhada constantemente por correntes horizontais, que são resultantes de influência das forças astronômicas, tal como a força de atração da Lua exercida sobre a massa oceânica.

As maiores marés mensais coincidem com as posições de lua nova e lua cheia, quando a lua e Sol estão alinhados (em conjunção ou oposição), denominadas de

^{vi}FRANCO, A.S. 1981. Tides, fundamentals, analysis and prediction. São Paulo, IPT. 232p.

Marés de Sizígia, enquanto que aquelas de menor amplitude ocorrem juntamente com as posições de quarto minguante e quarto crescente (o Sol e Lua estão formando um ângulo de 90° entre si), as quais são chamadas de *Marés de Quadratura*.

As marés que ocorrem no nordeste do Estado do Pará são de natureza semi-diurna (uma maré alta e outra baixa durante um dia lunar, com período de 24 h e 50 min) com amplitude máxima de 5,5m, amplitude média de 4,8 m (no período de sizígia) e 2,5 m no período de quadratura (DEPARTAMENTO DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO, 1994).

4.4.3 - Correntes de Maré

As principais correntes que atuam no litoral paraense são as correntes de marés e, secundariamente as correntes litorâneas resultantes da chegada de ondas a costa, que são responsáveis pelo transporte de grande quantidade de sedimentos da plataforma continental para o litoral.

As correntes de maré são produzidas pelo movimento vertical, causado pelo aumento e a diminuição da amplitude de maré, sendo que a velocidade máxima das correntes de maré ocorre durante o período de sizígia, 5 horas após a preamar, e apresentam velocidade de 2,8 nós (1,43 m/s), enquanto que a velocidade mínima ocorre 1 hora antes da preamar e não ultrapassa 2,2 nós. Nas marés de quadratura, a velocidade máxima é de 1,48 nós e a mínima de 1,16 nos (DHN, 1994).

As correntes litorâneas possuem direção WNW em função do ângulo de incidência das frentes de ondas geradas pelos ventos alísios que atingem o litoral, segundo a direção ENE (Dos Santos, 1996).

4.5 - CENÁRIO GEOLÓGICO REGIONAL

4.5.1 - Estratigrafia

As unidades litoestratigráficas aflorantes no nordeste do Estado do Pará e noroeste do Maranhão incluem rochas ígneas, metamórficas e sedimentares de idade

pré-cambrianas ao recente. O estuário do rio Maracanã está escudado em sedimentos do Mioceno Inferior (Formação Pirabas), do Mioceno-Pleistoceno (Grupo Barreiras) e sedimentos aluvionares atuais (Quaternário recente).

4.5.1.1 - Formação Pirabas

A proposição do termo “Formação Pirabas” é atribuído à pesquisadora francesa Maury (1925), que descreveu vasto material fossilífero e o comparou com faunas terciárias da América Central, América do Norte e Antilhas. Segundo Alves (2001), a Formação Pirabas faz parte do quadro geológico da região nordeste do estado do Pará, mas ocorre também nas faixas da costa dos Estados do Maranhão e Piauí. No nordeste do Estado do Pará, apesar da grande extensão em subsuperfície, aflora descontinuamente no litoral (zona do Salgado) e no interior do continente (zona Bragantina). As principais ocorrências do Pirabas na zona Bragantina são nos municípios de Capanema, Peixe-Boi, Nova Timboteua, Bragança, Irituia e na zona do Salgado, nos municípios de Primavera, Marapanim, Maracanã e Salinópolis (Costa et al., 1977; Bezerra, 1991).

A Formação Pirabas é constituída por margas e calcários micríticos, bioclásticos, biohermicos e dolmicritos que se intercalam com arenitos calcíferos e folhelhos de coloração cinza-esverdeados e negros, sendo a idade desta formação atribuída ao Oligo-Mioceno (Ferreira, 1982). Sua deposição tem sido atribuída a um paleoambiente marinho de águas rasas e quentes (Ferreira, 1966).

Ferreira & Cunha (1957) dividiram a Formação Pirabas em três fácies distintas e dispostas da base para o topo em Fácies Castelo, Baunilha Grande e Capanema:

(1) Fácies Castelo (Inferior), é composta por calcários de diversas composições, com coquinas, em destaque para os micritos, biohermicos e dolmicritos. Foi depositada em mar aberto sob influência de águas agitadas e quentes, com salinidade normal (Ferreira, 1977).

(2) Fácies Capanema (Intermediária) – É composta por calcários argilosos (margas), micritos, bioclastos, folhelhos rítmicos e arenitos calcíferos. Esses litotipos

refletem ambiente lagunar e estuarino, com águas calmas e salinidade baixa (Ferreira, 1982).

(3) Fácies Baunilha Grande (Topo) - É composta por argilas negras com vegetais piritizados e nódulos de calcários escuros, com fragmentos de crustáceos que refletem um ambiente redutor, típico de manguezal.

Góes et al. (1990) individualizaram oito fácies na Formação Pirabas: biocalciruditos maciços, biocalcarenitos estratificados, biocalcarenitos não-estratificados, margas, biohermitos, argilas negras, argilas esverdeadas e calcilutitos. Os mesmos autores mostram ainda que a fauna fóssil abundante encontra-se representada pelos biocalciruditos maciços, que por sua vez, em associação com biocalcarenitos estratificados sendo fortes indicadores de depósitos de plataforma rasa. As associações de sua outra fácies apontam para uma ambiente lagunar, com presença de mangues.

4.5.1.2 - Sedimentos do Grupo Barreiras

Os sedimentos do Grupo Barreiras formam uma cobertura sedimentar terrígena continental, de idade pliocênica, depositada por sistemas fluviais entrelaçados associados a leques aluviais, planícies de areia, planícies de lama, sendo provável influência das marés (Rosseti et al., 1989). Esses sedimentos ocorrem sob a forma de falésias ou terraços nas margens dos rios ao longo do litoral brasileiro, estendendo-se desde o vale amazônico, na região costeira norte e nordeste, até o Estado do Rio de Janeiro. Para o sul, seqüências equivalentes têm sido encontradas até o Uruguai, sendo sua idade atribuída ao Mioceno Inferior (Arai et al., 1994).

A expressão "Grupo Barreiras" é usada para especificar sedimentos clásticos pertencentes ao Cenozóico continental e lacustre, restringindo sua ocorrência ao Nordeste brasileiro (Ackermann, 1964, 1969; Petri & Fúlfaro, 1983; Arai et al., 1988).

Estes sedimentos são constituídos por argilas coloridas observadas na sua porção mais inferior, argila cinza (presença de MO) e sedimentos inconsolidados argilo-arenosos e areno-argilosos, geralmente nas cores amareladas e/ou avermelhadas, às vezes, com seixos de quartzo de tamanhos variados, arredondados. Observam-se

também, níveis descontínuos de arenito ferruginoso (Grês do Pará) em blocos soltos, irregulares e de tamanhos variados (Petri & Fúlfaro, 1983; Arai et al., 1988; Góes et al., 1990; Bezerra, 1991).

Góes & Truckenbrodt (1980) propuseram uma divisão para os sedimentos do Grupo "Barreiras", em três litofácies que são da base para o topo: fácies argilo-arenosa, arenosa e conglomerática.

A fácies argilo-arenosa é composta por camadas argilosas, argilo-arenosas e areno-argilosas interdigitadas; as argilas apresentam coloração variada e os outros sedimentos, aparência mosqueada; em alguns locais ocorrem lentes de areia com granulometria fina a grossa.

A fácies arenosa (sobrejacente) apresenta contato brusco com a anterior e é composta por arenitos amarelados de granulação média, mal selecionados, e microconglomerados moderadamente selecionados.

A fácies conglomerática é composta por um conglomerado polimítico, com abundante matriz de areia grossa argilosa.

As melhores exposições dos sedimentos do Grupo Barreiras ocorrem na costa atlântica, nas inúmeras falésias, comuns à faixa costeira de até 36m de altura. Entre essas, destaque para as falésias de Marapanim, Maracanã, Salinópolis e ilha de Fortaleza (Ackermann, 1964; Almaraz, 1979; Costa et al., 1992).

4.5.1.3 - Sedimentos Quaternários

4.5.1.3.1 - Sedimentos Pós-Barreiras

O termo "Pós-Barreiras" foi designado por Silva & Loewenstein (1968) para caracterizar os sedimentos amarelados, inconsolidados e apresentando uma coloração amarelada, sobrepostos aos sedimentos do Grupo Barreiras, sendo constituído por sedimentos areno-argilosos, compostos principalmente por grãos de quartzo e frações de silte e argila, com leitos finos de seixos de arenitos ferruginosos (Silva & Loewenstein, *op cit.*).

Apesar de diversos autores atribuírem a idade pleistocênica para estes sedimentos, Rossetti et al. (1989), admitem também uma idade holocênica devido a concentração de resíduos de conchas inseridas neste pacote.

Segundo Alves (2001) a análise faciológica dos sedimentos do Pós-Barreiras no nordeste do Estado do Pará, sugere que sua deposição tenha ocorrido mediante um sistema de leques aluviais, planície de areia e planície de lama com possível influência marinha.

4.5.1.3.2. *Sedimentos recentes*

Estão relacionados à depósitos fluviais com acúmulos de seixos, areias de granulação fina a média, argilas escuras (ricas em húmus, de coloração cinza-marronzada) associadas à influência de maré, caracterizando as baixadas atuais de rios, mangue e praias (Ackermann, 1964; Sá, 1969).

4.5.2 - Geomorfologia Costeira

Segundo Palma (1979), a costa nordeste do Estado do Pará é do tipo estuarina, com a linha de costa altamente recortada por amplas reentrâncias (“rias”) e cobertura interna, caracterizada por faixas arenosas.

Costa et al. (1991) descreve o relevo do litoral nordeste do Pará, utilizando os termos: Planície Flúvio-marinha e Planalto Rebaixado da Amazônia (relevo de maior amplitude). Já segundo Franzinelli (1992) este litoral é constituído por uma costa de submersão contínua e transgressiva alta. Esta autora, e mais recentemente, Silva Jr. (1998), descrevem outros domínios geomorfológicos: Planalto Costeiro, Planície Costeira, Planície Estuarina e Planície Aluvial.

4.5.2.1 - Litoral de “Rias”

O litoral de rias é a característica morfológica mais marcante do litoral paraense. Esta unidade, de acordo com Barbosa & Pinto (1973), corresponde à faixa de

sedimentos recentes associados a uma série de ilhas, bacias e canais, presentes em toda a linha de costa, onde possuem uma direção preferencial NE-SW. Costa *et al.*, (1977) denominam esta unidade de Planície Aluvionar.

As principais características dessas "rias" são vales fluviais, que recortam a costa e são parciais, ou totalmente invadidas pelo mar. Para El-Robrini, *et al.* (1992), as "rias" adentram até 45 km no continente, apresentando larguras, de até 20 km (Foz do rio Pará) e profundidades inferiores a 5m. A maioria das "rias" do litoral paraense são representadas por canais (vales amplos afogados desde o início do Holoceno, construídos pelo desenvolvimento de bancos vasosos de planície de maré, perpendiculares à costa, posicionados atrás das áreas colonizadas por mangues (Barbosa e Pinto, 1973).

Segundo Santos (1996), o "Litoral de Rias" pode-se enquadrar às planícies litorânea e fluvial, formadas sobre os sedimentos holocênicos, agrupando praias, dunas, planícies de maré e planícies estuarinas, sendo separadas das demais unidades sobrejacentes por descontinuidade erosiva.

4.5.2.2 - Planalto Costeiro

De acordo com Franzinelli (1992), o Planalto Costeiro é recortado por baías ao oeste da Baía de Pirabas, constituindo assim, falésias ativas, que alcançam o Oceano Atlântico, e a leste da Baía de Pirabas, as falésias são baixas e inativas.

O Planalto Costeiro é conhecido como Planalto Rebaixado da Amazônia e corresponde aos relevos ondulados, com superfície arrasada e plana, não alcançando mais que 60 m de elevação (Costa *et al.*, 1991).

Silva Jr. (1998) mostra que o Planalto Costeiro apresenta uma superfície plana, formando tabuleiros com vertentes retilíneas e íngremes, com uma superfície suavemente ondulada, e altitudes em torno de 25 m.

4.5.2.3. Planície Costeira

A Planície Costeira é recortada por baías, e forma extensas planícies de maré e manguezais (Franzinelli, 1992). Segundo Santos (1996), a Planície Costeira pode englobar o canal estuarino, cordões praia-duna, planícies de maré, praias, dunas, pântanos e “*cheniers*”.

Silva (1999) descreve que, a Planície Costeira corresponde aos depósitos arenosos e argilosos pleistocênicos e holocênicos e é limitada a sul, pelo Planalto Costeiro e planície estuarina, e a norte, pelo Oceano Atlântico.

Segundo Alves (2001), a planície costeira, na região, ocupa uma área de cerca de 20 Km², com amplas planícies de marés e cordões duna-praia, dominadas por processos oceanográficos. De acordo com Souza Filho (1995), os subambientes de manguezais, planícies arenosas, dunas costeiras ativas e inativas, deltas de marés e praias-barreiras estão inseridos na planície costeira.

4.5.2.4. Planície Estuarina

De acordo com Silva (1999), a Planície Estuarina é limitada a norte, pela Planície Costeira, onde os processos marinhos dominam, e ao sul, pela Planície Aluvial, no limite superior da maré salina e estende-se por cerca de 180 Km.

4.5.2.5. Planície Aluvial

Segundo Silva (1999), a Planície Aluvial com uma área de 40 Km² é periodicamente inundada pelas águas do transbordamento dos rios, e está instalada sobre os sedimentos areno-argilosos do Grupo Barreiras, sendo limitada pela Planície Estuarina.

5 - METODOLOGIA

5.1 – CAMPANHAS DE CAMPO

5.1.1 - Coleta das amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas mediante o uso de um amostrador pontual do tipo “Van Veen” (figura 11), a bordo de uma embarcação de pequeno calado. Após sua emersão a draga foi aberta em uma bandeja de plástico limpa, tomando-se o cuidado para não perturbar o sedimento. Em seguida fez-se uma breve descrição do material, e com o auxílio de uma “pazinha” de plástico recolheu-se a camada mais superficial do sedimento (± 5 cm) que equivale à fração sedimentar oxidada que é identificada por sua cor mais clara em relação aos sedimentos mais profundos (Figura 12).



Figura 11: Draga de fundo do tipo “Van Veen”.



Figura 12: Amostra de sedimentos com a camada de cor castanha clara representa a camada oxidada da superfície dos sedimentos de fundo, enquanto que os sedimentos redutores sub-superficiais aparecem em cor castanha escura à preta.

As amostras para as análises geoquímicas foram imediatamente acondicionadas em recipiente de plástico limpo e livre de contaminação (lavados com uma solução de HCl a 10%), evitando assim contaminação pelo contato com outras superfícies, já as amostras para determinação textural foram acondicionadas em sacos plásticos. Em seguida, as amostras foram bem vedadas e colocadas etiquetas de identificação com escrita permanente.

Todas as informações sobre as amostras foram anotadas em planilha, junto com os dados de identificação que foram fixados nas amostras. Os dados de identificação na planilha foram: número da amostra, data, local de amostragem, profundidade, posicionamento, descrição preliminar da amostra e descrição de dados ambientais relevantes ao estudo como os dados meteorológicos.

Até a chegada no laboratório, às amostras foram refrigeradas, utilizando-se uma caixa de isopor com gelo, e no laboratório, as amostras foram congeladas em freezer até o momento da análise.

5.1.2 - Pontos de amostragem

As amostras foram coletadas nas margens dos principais furos da região totalizando 30 pontos (Figura 13), que foram georeferenciados mediante o uso de um posicionador do tipo Global Positioning system (GPS) da marca magellan (NAV 5000 PRO™).

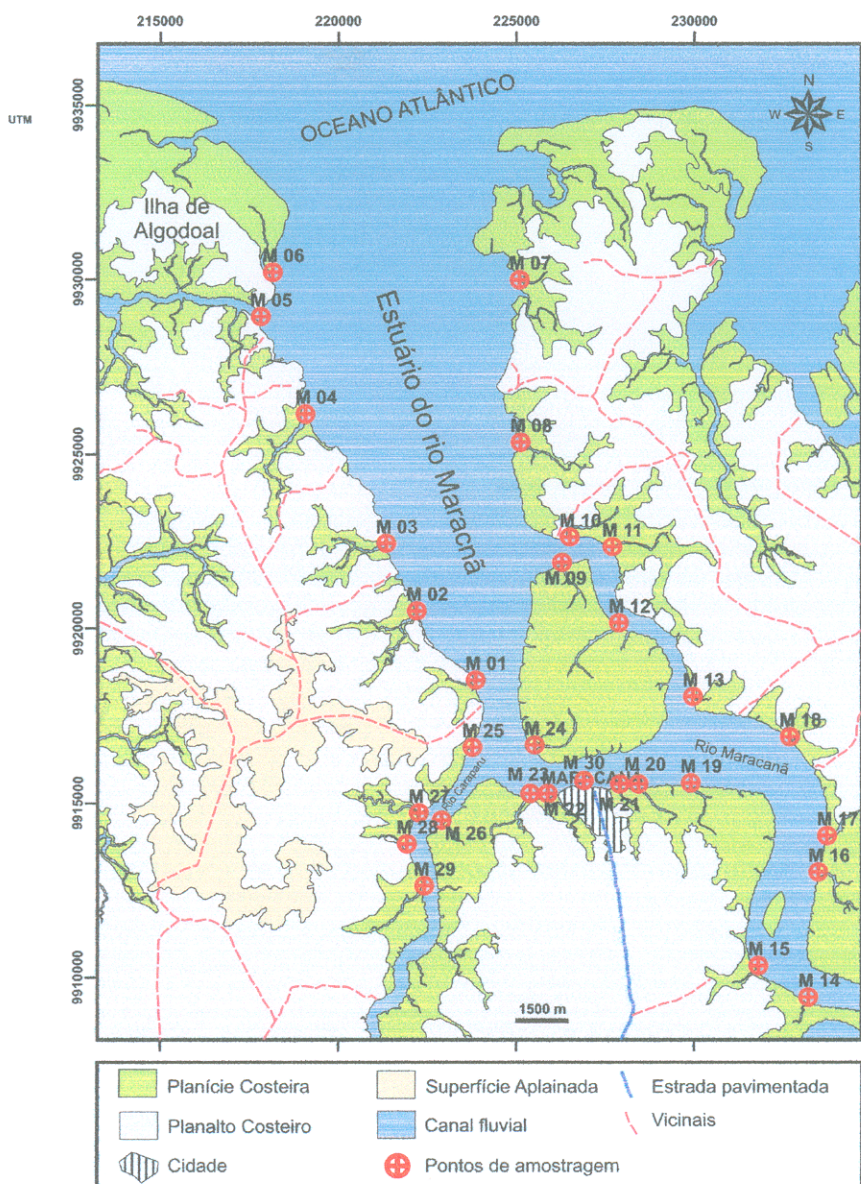


Figura 13: Mapa mostrando os 30 pontos de amostragem (de M01- M30) no estuário do rio Maracanã.

5.1.3 - Medição de pH nos sedimentos de fundo “*in situ*”

As medições de pH foram feitas imediatamente após a coleta dos sedimentos de fundo, na camada mais superficial dos sedimentos, que normalmente é aquela que possui cor mais clara. Os eletrodos foram introduzidos o mínimo possível nos sedimentos, apenas o necessário para realizar as medidas, evitando assim erros induzidos pelas mudanças geoquímicas das camadas mais profundas e mais redutoras. Essa medição foi realizada pelo método potenciométrico através de um pHmetro digital da marca HANNA modelo HI-840, com eletrodo do tipo baioneta, que são destinados a leituras em materiais sólidos e semi-sólidos. Esses eletrodos são mais resistentes e suportam durante mais tempo o atrito dos sedimentos com as partes de vidro.

Os aparelhos foram calibrados, seguindo as recomendações do fabricante, com soluções padrão tampão pH 4,0 e 7,0. Sendo a calibração verificada durante o transcorrer do trabalho de campo.

5.2 - TRABALHO DE LABORATÓRIO

5.2.1 - Extração e determinação dos elementos metálicos nos sedimentos

Para as análises dos MP foi empregada a fração fina dos sedimentos ($< 63 \mu\text{m}$) obtida por peneiramento à úmido com água deionizada em uma malha de nylon. Pois, segundo Solomons & Forstner (1984), esse procedimento tem por objetivo reduzir o “efeito granulométrico” sobre a concentração dos elementos metálicos. A utilização desta fração granulométrica do sedimento para extração de metais, segundo Förstner (1989), apresenta algumas vantagens em relação às outras frações, tais como: (1) os elementos traço estão associados principalmente às partículas silte e argila; (2) esta fração é a que mais se assemelha à granulometria do material carregado em suspensão, correspondente à forma mais importante de transporte para os sedimentos no ambiente aquático; (3) o peneiramento não altera as concentrações dos metais por remobilização, especialmente quando é empregada água do mesmo sistema.

5.2.1.1 - Fração total

Esta metodologia tem por objetivo determinar o teor total dos elementos metálicos (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) que compõem os sedimentos. Para isso, utiliza-se uma extração química através de ataque ácido concentrado à quente, em cadinho de teflon suficiente para promover a destruição completa de todos os componentes dos sedimentos, inclusive sua matriz mineralógica alumino-silicatada. Este procedimento analítico é baseado nos procedimentos descritos por Angino & Billings (1972), que será descrito abaixo:

Esta determinação foi feita através da digestão ácida da amostra com uma mistura de ácido concentrado HF + HClO₄ (10:1) em banho de areia. Após a digestão o material foi filtrado quantitativamente para balão de 25 mL. As dosagens foram realizadas através dos procedimentos tradicionais de Espectrofotometria de Absorção Atômica, no Centro de Geociências / UFPA.

5.2.1.2 – Fração móvel

Esta metodologia de extração tem por objetivo determinar a fração biodisponível dos elementos metálicos (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) que compõem os sedimentos. Sendo esta extração baseado no procedimento descrito por Loring & Rantala (1992):

Em uma balança analítica pesou-se 3g de amostra seca e pulverizada em um béquer de Teflon pré-lavado, que foi submetido a uma agitação periódica de 24 horas, utilizando-se HNO₃ 5N na razão sólido/líquido equivalente a 3:20 (g/mL).

Em seguida, essa solução foi filtrada em filtro quantitativo, com velocidade lenta à pressão ambiente. A fração filtrada foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml. As concentrações foram determinadas através dos procedimentos tradicionais de Espectrofotometria de Absorção Atômica, no Centro de Geociências / UFPA.

Para cálculos da porcentagem biodisponível utilizou-se a seguinte equação matemática (Souza et. al. 1986^{vii}, apud Hatje (1996):

$$\%BD = C_m \times 100 / C_t$$

C_m – Concentração da fase móvel do metal

C_t – Concentração total do metal na amostra

5.2.2 - Análise Granulométrica dos Sedimentos de Fundo

A análise granulométrica descrita nessa metodologia é destinada à classificação textural dos sedimentos que é baseada no método descrito por Suguio (1973), onde os sedimentos deverão estar livres de sais e umidade, para evitar todo o tipo de agregação que podem modificar os resultados dessa análise.

5.2.2.1 - Lavagem dos sedimentos

Os sedimentos foram colocados em bacias de polietileno devidamente identificadas, e em seguida, adicionou-se água destilada com a finalidade de retirar o excesso de sal presente nos sedimentos. Revolve-se a amostra para dissolver todos os sais, e deixou a amostra decantar. Após a decantação, retira-se a água com os sais dissolvidos, através de sifonação. Este procedimento foi realizado até que todo o sal da amostra tenha sido removido. Para se ter certeza de que todo o sal da amostra foi retirado, adicionaram-se algumas gotas da solução de nitrato de prata (AgNO₃) a água de lavagem. Se houver o aparecimento de um precipitado branco, ou a água apresentar uma cor turvada esbranquiçada, deve-se continuar o procedimento de lavagem.

^{vii} SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D.; LACERDA, L.D. 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three along the Rio de Janeiro Coast (Brazil). *Science of the Total Environment*. 58: 63-72.

É muito importante que a sifonação seja feita com muito cuidado para evitar a perda do sedimento mais fino, e se o sedimento for composto integralmente por granulométrica fina, é desnecessário o procedimento com o nitrato de prata.

Quando os sedimentos estiverem livres de sais, os mesmos permaneceram longo tempo em suspensão, uma vez que a ausência de sais impede a floculação e a decantação imediata.

5.2.2.2 - Secagem e quarteamento

Após a remoção dos sais, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 50°C, pois esta temperatura evita modificações nas estruturas dos argilo-minerais e o endurecimento excessivo do sedimento.

Em seguida, colocou-se o sedimento em um almofariz de porcelana e com o auxílio de um pistilo revestido com ponta de borracha desferem-se leves batidas sobre a amostra, tomando cuidado para não modificar a estrutura dos grãos, e em seguida fez-se o quarteamento das mesmas.

5.2.2.3 - Análise granulométrica das frações areia silte e argila

Depois de secas e quarteadas, foram retiradas 20g de cada amostra que foram peneiradas a úmido com uma peneira de 63 μm , para separação da fração areia da fração fina (silte e argila). O material retido na peneira (fração areia) foi levado à estufa para secagem a 80° C, enquanto que a fração fina foi separada por centrifugação a 1000 rpm durante 2 minutos. Nesta separação, a fração siltosa precipita, enquanto que a fração argilosa permanece em suspensão. O silte separado foi levado à estufa para secagem a 50° C e a fração argilosa levada novamente à centrifuga a 2500 rpm durante 10 minutos para precipitar, e em seguida ser seca em estufa a 50°c. Depois de todos esses procedimentos, as referidas frações citadas acima foram pesadas para ser determinado o percentual de cada fração na amostra.

5.2.3 – Determinação dos argilo-minerais

Para identificação dos argilominerais, foi utilizada a fração argila separada na fase anterior, ao qual recebeu tratamento químico para eliminação da matéria orgânica (MO), buscando-se para tanto seguir o método proposto por Gomes (1988), descrito a seguir:

Em um tubo de centrífuga, colocou-se 10 g de amostra e 20 mL de solução de NaOCl (hipoclorito de sódio) com pH ajustado a 9,5. Em seguida, colocou-se o tubo em banho-maria com água fervente durante 10 minutos. Depois, o tubo foi retirado e o material centrifugado a 2000 rpm durante 10 minutos. O resíduo foi lavado com 50 mL de solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ a 2% e dispersado com um bastão de vidro ou em bacia de ultra-som.

Posteriormente, o material foi aquecido em banho-maria por 15 minutos e centrifugado a 2000 rpm durante 10 minutos. O material sobrenadante foi desprezado, enquanto que o precipitado foi lavado por mais 2 vezes, com a última centrifugação a 2500 rpm por 10 minutos, para concentrar o material. Após esse procedimento o material concentrado foi lavado 3 vezes com água destilada.

Para análise difratométrica foram preparadas lâminas através do método "pipet-on-glass-slide" proposto por Thorez (1976), o qual consiste em colocar o material argiloso, sem MO, em água destilada dentro de um balão de ensaio com capacidade de 10 mL. O balão deve ser agitado e em seguida com o auxílio de uma pipeta de 2 mL, retira-se a argila em suspensão, que foi dispersada sobre uma lâmina de vidro, onde a argila fica aderida sobre a lâmina, que posteriormente será submetida a difração de raio-x para identificação dos argilo-minerais.

5.2.4 – Determinação de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO) nos sedimentos

O CO é o principal componente da MO presente nos solos e sedimentos, que influencia suas propriedades química e biológica, e segundo Esteves (1998), atua como

importante captor de metais (Cd, Cu, Co, Mn, Cr), formando complexos que são arrastados e distribuídos nos sedimentos de fundo e em suspensão.

A MO é um dos componentes mais importantes, responsável pela agregação, complexação de íons. Em sedimentos, a MO é formada principalmente por substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúvicos) que tem como uma de suas principais características, a grande capacidade em adsorver e/ou complexar MP e poluentes.

O CO foi determinado segundo o método proposto por Loring & Rantala (1992), cujo princípio baseia-se na oxidação do carbono orgânico com dicromato de potássio em meio ácido (H_2SO_4 concentrado + K_2CrO_7). O excesso de dicromato (mistura oxidante) após oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato amoniacal. Esta metodologia é descrita abaixo:

Pesou-se 0,5g da fração fina (silte-argila) do sedimento seco, que foi colocado em um Erlenmeyer de 500 ml, ao qual, foi adiciona-se exatamente 10 ml de solução 1N de $K_2Cr_2O_7$ (com bureta) e 20 ml de H_2SO_4 com Ag_2SO_4 e misturou rotacionando o frasco por aproximadamente 1 min. Após 30 minutos, adicionou-se 200 ml de água destilada e 10 ml de H_3PO_4 (85%) e 0,2 g de NaF. Em seguida adicionou-se 15 gotas (0,5ml) do indicador difenilamina. Em seguida titulou-se a amostra com a solução de sulfato ferroso amoniacal a uma gota do ponto final (até a cor verde brilhante). O cálculo do CO foi realizado através da formula abaixo:

$$\% \text{ de C.O.} = 10 (1 - T/S) \times F$$

S = Padronização do Branco (volume de solução ferrosa)

T = Titulação da amostra (volume de solução ferrosa)

F = Fator derivado como segue:

$F = (1.0 \text{ N}) \times (12 / 4000) \times 1,72 \times (100/\text{peso da amostra}) = 1.03$ quando o peso da amostra é exatamente 0.5 g . Onde $12 / 4000 = \text{meq de peso de carbono}$ e $1,72 = \text{fator para a MO do carbono}$.

O percentual do teor de MO foi calculado a partir dos valores de carbono orgânico através da equação $MO (\%) = CO (\%) \times 1,724$ (EMBRAPA, 1997).

5.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados de metais totais e biodisponíveis, pH e MO foram analisados através de métodos de estatística descritiva e da análise de componentes principais.

Os valores estatísticos característicos das variáveis foram descritos em termos de sua média, desvio padrão, valores máximos e mínimos, e representados por meio de gráficos de caixa (“box plot”), no qual a altura das caixas representa a variação do desvio padrão, o ponto central, a média e as extremidades das duas linhas, o valor máximo e o mínimo.

Na análise de componentes principais, as variáveis originais foram linearmente combinadas com o objetivo de projetar o máximo de informação no menor número de dimensões. A informação total contida no conjunto de dados de partida foi quantificada pela matriz de covariância. A primeira componente principal (PC1) é a direção de máxima variância e, portanto, de máxima informação no espaço multidimensional original. A segunda componente (PC2) é ortogonal a PC1 e corresponde ao eixo que explica o máximo possível da informação que não pôde ser representada pela primeira componente. Juntas, PC1 e PC2 definem o plano de máxima informação no espaço multidimensional. Se as variáveis apresentarem muitas correlações significativas, é possível que esse plano já contenha informação suficiente para permitir inferir os padrões de associação existentes nos dados de partida (Massart et al., 1998).

Cada eixo, numa análise de componentes principais, é caracterizado por três tipos de parâmetros: (i) a percentagem de variância/informação explicada, (ii) os pesos das variáveis originais, que indicam a sua importância relativa na definição da direção daquela componente principal, e (iii) os escores dos vetores de dados, que localizam as projeções desses vetores sobre os eixos PC.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 - COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS COLETADOS

A distribuição granulométrica dos sedimentos coletados no estuário do rio Maracanã (figura 14), mostra uma predominância das frações silte-argila em relação a fração areia na maior parte dos pontos amostrados, com exceção das amostras que estão localizadas nas proximidades da foz deste estuário (M03, M04, M05, M06, M07, M08) e aquelas que estão localizadas em regiões que estão sofrendo intensos processos hidrodinâmicos, indicando ambientes de alta energia (M13, M24) (Figura 15).

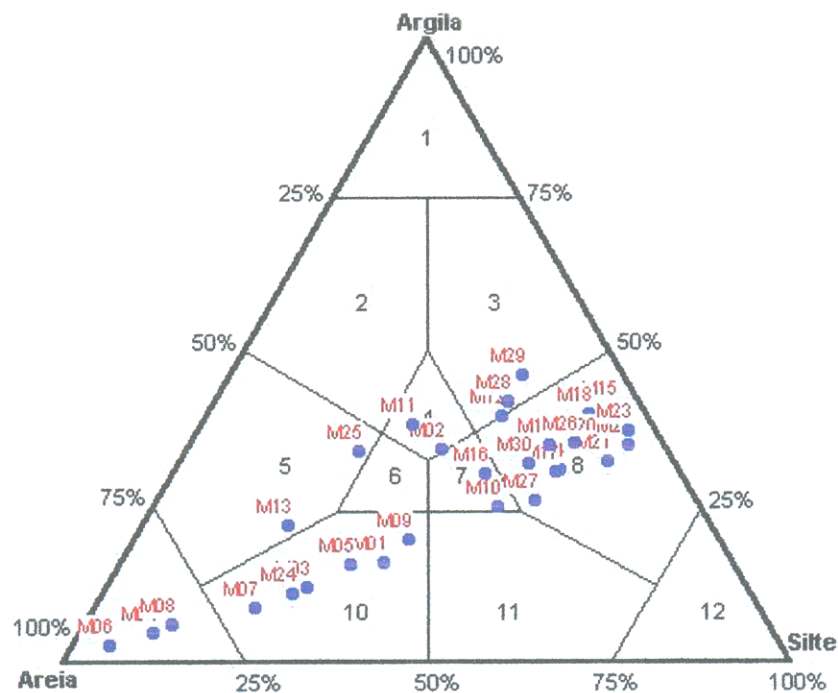


Figura 14: Distribuição granulométrica dos sedimentos superficiais de fundo nos pontos selecionados no estuário do rio Maracanã.

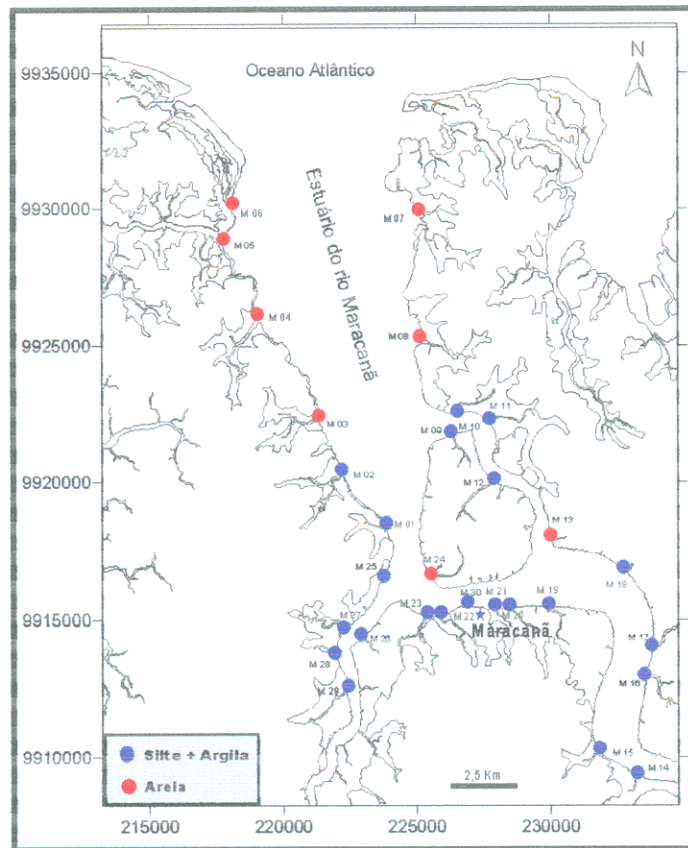


Figura 15: Distribuição espacial das frações areia e silte-argila nos sedimentos superficiais de fundo em pontos selecionados no estuário do rio Maracanã.

A análise granulométrica das amostras de sedimento demonstra que as regiões mais propícias ao acúmulo de MP são aquelas localizadas nas partes mais internas desse estuário, pois são regiões mais protegidas ao qual favorecem o acúmulo de sedimentos finos (silte+argila). De acordo com Solomons & Förstner (1984), os sedimentos finos têm mais afinidade com os MP do que a fração areia, devido a tendência da composição argilosa em adsorver metais, pois às argilas apresentam uma maior área superficial, propiciando os fenômenos de adsorção, ao contrário da fração arenosa ao qual os metais tendem à ser lixiviados através da percolação de fluidos ou de outros fatores produzidos pelo intemperismo atuante.

6.2 - COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

De uma maneira geral, o termo argila significa um material natural de textura terrosa e de baixa granulométrica, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (Santos 1989). Segundo o mesmo autor existe uma classificação internacional dos argilominerais, recomendada pela "Association International pour l'Étude des Argiles", com uma subdivisão para os argilominerais cristalinos, identificados experimentalmente por difração de raios-x. Essa subdivisão ocorre em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estruturas em camadas ou lamelar; b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos com estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorskita, este último também chamado atapulgita. Dessa forma, a maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar.

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (formas trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidos (formas dioctaédricas) (Santos, 1989).

À exceção dos argilominerais gerados em ambientes hidrotermal, os argilominerais são formados em ambientes de baixa pressão e temperatura, sendo a origem geralmente relacionada ao intemperismo, seguido de erosão, transporte (principalmente fluvial) e sedimentação. O tipo de argilomineral depende, basicamente, do tipo de cátion presente no sistema. Assim, a caulinita tende a não se formar em presença de alcalinos e alcalino-terrosos. A montmorilonita e a esmectita são formadas na presença de magnésio e metais alcalinos e a illita, a partir de soluções potássicas.

Em vista disso, produtos de alteração distintos podem resultar de uma mesma rocha mãe devido à variação de fatores como clima, tempo, topografia e vegetação (Lemes et al., 2003).

O tipo de solo (sedimento) também pode influenciar na mobilização dos metais. Em solos contendo argilominerais com diferentes capacidades de troca iônica e MO, a capacidade de troca aumenta, na ordem caulinita < ilita < esmectita < montmorilonita. Este aumento está relacionado à redução do tamanho da partícula e, conseqüentemente, ao aumento da área superficial. Segundo Gomes (1988), os intervalos gerais da capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos são apresentados na tabela 05.

Tabela 05: Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinada pelo método direto de saturação com cátion amônio.

Argila	CTC (meq/ 100g da argila)
Caulinita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Haloisita 4H ₂ O	10-40
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Sepiolita-ataulgita	20-35
Esmectita	80-150
Montmorilonita	80-200
Vermiculita	100-150

Fonte: Gomes, 1988

No estuário do rio Maracanã todas as amostras coletadas apresentaram semelhanças entre si, mostrando a mesma natureza mineralógica, apontando como espécies predominantes os minerais caulinita, ilita e esmectita. O difratograma da amostra M 22 (Figura 16) ilustra os resultados obtidos através de amostras orientadas (normais), saturadas em etileno-glicol e aquecidas (550 °C por 2 horas). As lâminas secas à temperatura ambiente (normal) apresentaram reflexões a 7 Å e 3,58 Å, o que sugere a presença da caulinita; uma reflexão basal à 14,0 Å que sugere a presença de esmectita, e reflexões a 10 Å, 5,0 Å e 3,34 Å, que sugerem a presença da ilita. Quando submetidas ao tratamento com etilenoglicol (Figura 16) observa-se um deslocamento da

reflexão a 14 Å para 17 Å, o que está em conformidade com as propriedades expansivas da esmectitas (Brow, 1972; Reynolds & Moore, 1992). As demais reflexões observadas não apresentaram mudanças, o que, de certa forma dão mais um indicativo da presença da illita e da caulinita. Os difratogramas das amostras submetidas a um aquecimento a 550°C (figura 16) mostram o desaparecimento das reflexões a 14 Å, 7 Å e 3,58Å e o aumento da intensidade das reflexões à 10 Å e 5,0 Å, o que confirma a destruição do reticulado cristalino da caulinita, intensificando os picos da illita e deslocando o pico da esmectita de 14 Å para 10 Å e consequentemente confirmam a paragênese illita, caoilita e esmectita (Brow, 1972; Reynolds & Moore, 1992).

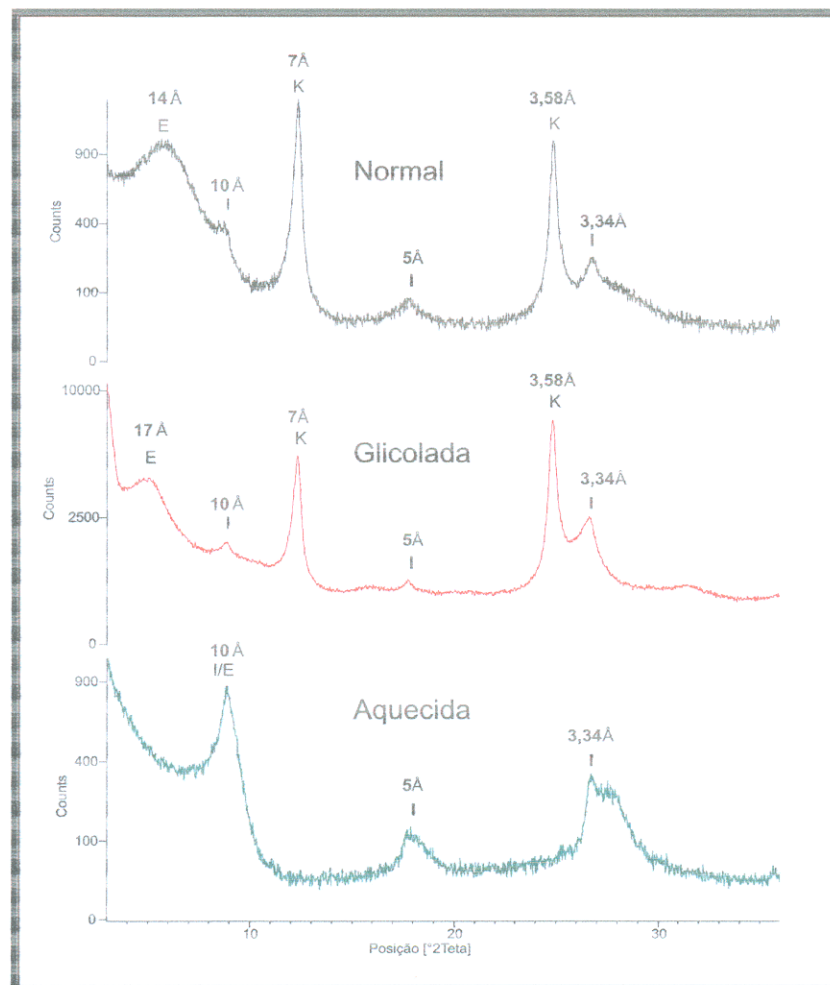


Figura 16: Difratograma de raio-x representativo das amostras analisadas (amostra 22).

6.3 - MATÉRIA ORGÂNICA (MO)

Segundo Schwendenman (1998), a MO é um dos componentes dos sedimentos e desempenha um importante papel nos processos físicos, químicos e biológicos atuantes neste ambiente.

A MO é geralmente dividida em dois grupos: as substâncias não-húmicas e húmicas. Sendo que uma das mais importantes propriedades das substâncias húmicas é a capacidade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais. As substâncias húmicas são formadas por reações de síntese secundária (humificação), durante os processos de degradação e transformação de biomoléculas originadas de organismos mortos e de atividade microbiana (Schnitzer & Khan, 1978).

O conteúdo de MO contribui para a formação de sedimentos escuros ou cinzas, especialmente de condições redutoras. Os sedimentos que contêm MO e compostos ferrosos geralmente são escuros, cinza-azulados ou esverdeados. No ambiente dos manguezais, é importante a concentração de sulfetos e de MO, pois compostos de enxofre com S^{2-} e HS^- e várias substâncias orgânicas, como fenóis, polifenóis e ácidos tânico (taninos), reduzem compostos férricos (Fe^{+3}) para várias formas de sulfetos ferrosos (Fe^{+2}). Neste processo o ferro atua como catalisador para a oxidação da MO (Quiñones, 2000).

A MO tem uma boa capacidade para adsorver MP, e esta afinidade pode tanto concentrar metais no ambiente, impactando-o, quanto pode atuar na remoção de metais em ambientes impactados. Uma importante propriedade física da MO está associada à textura fina dos sedimentos, que contem geralmente uma porcentagem natural de material húmico derivado de transformações biológicas de plantas e detritos de animais. O material húmico pode estar presente como uma discreta partícula ou como uma camada em partículas de argila, aumentando a afinidade do sedimento com os metais (Förstner & Wittmann, 1981).

A determinação de carbono (orgânico, inorgânico e total) em amostras de sedimento permite estimar os processos de mineralização e de imobilização da MO e com isso avaliar o grau que estes processos possam estar ocorrendo. Conhecendo-se

os níveis de carbono em sedimentos, podem-se estabelecer importantes correlações, como por exemplo, MO e sua interação com MP (Bevilacqua, 1996).

Segundo Santos (1989), a MO tem grande influência sobre a capacidade de troca de íons, uma vez que 100g de MO apresenta uma capacidade de 150 a 200 meq.

No estuário do rio Maracanã a dispersão dos valores de MO, apresentaram-se de forma assimétrica, com seu valor médio ($5,4 \pm 0,70\%$) deslocando-se no sentido do maior valor e com cauda inferior alongada indicando alguns valores destacados abaixo da média (Figura 17). A distribuição da concentração de MO na maioria dos pontos analisados foi centrada dentro do valor da média, com os menores valores observados nas estações M07, M08, M09, M10, M11 localizadas na margem direita, próximo à foz deste estuário, que está sofrendo intenso processo erosivo, ao contrário da margem esquerda que apresentou os maiores percentuais (M01, M02, M03, M04, M05) de MO, porém sem variações significativas (Figura 18):

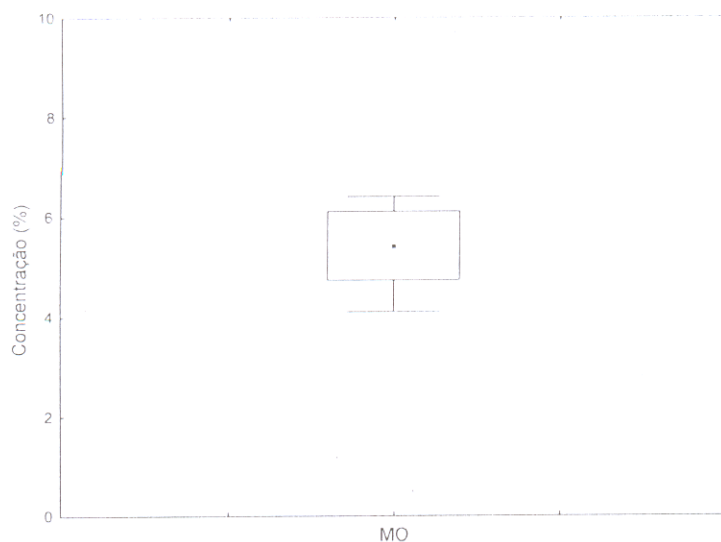


Figura 17: Variação da MO nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

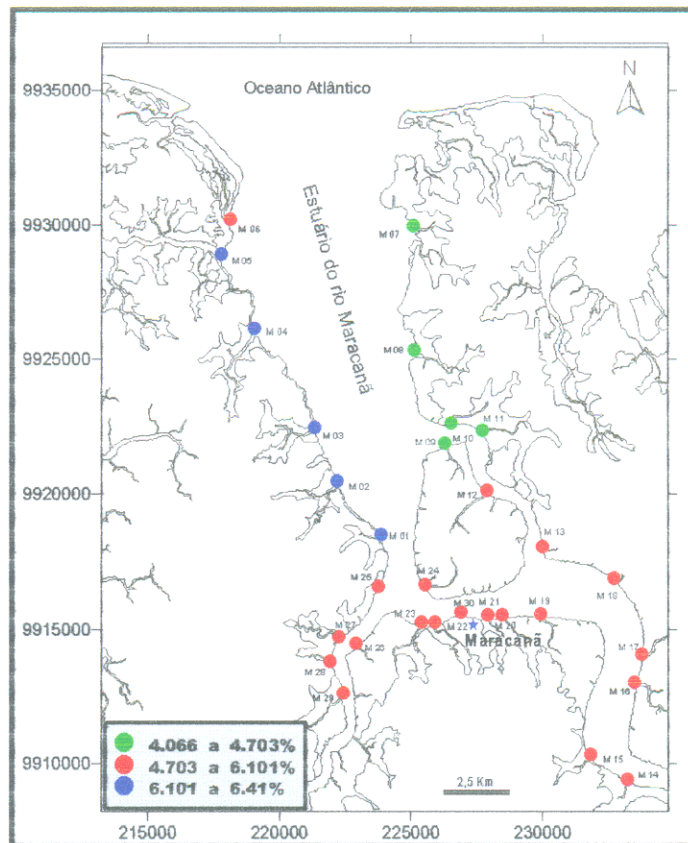


Figura 18: Distribuição da MO em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

6.4. pH

A distribuição do pH nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã, apresentou-se de forma praticamente simétrica, com seu valor médio ($6,82 \pm 0,18$), próximo aos valores mínimos (6,48), e máximos (7,13) (Figura 19), mostrando que os sedimentos do estuário do rio Maracanã oscilam entre fracamente alcalinos e fracamente ácidos

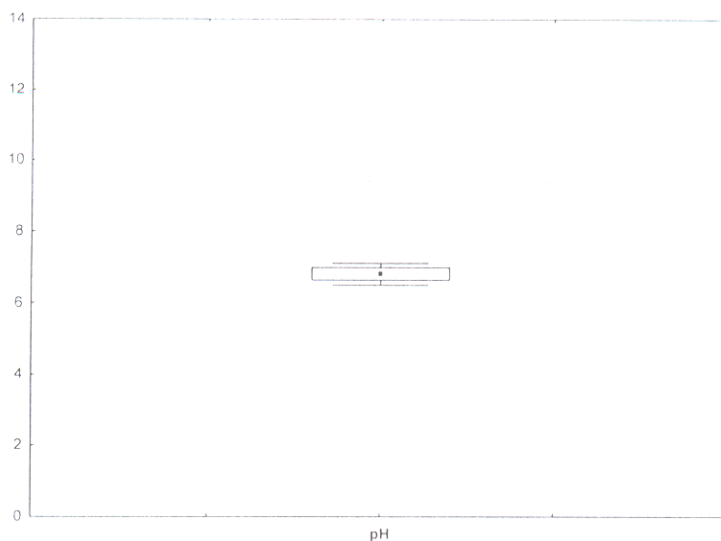


Figura 19: Variação do pH nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

6.5 - METAIS PESADOS (MP)

6.5.1 - Cádmio (Cd)

Elemento químico representado por Cd, pertence ao grupo IIB da tabela periódica juntamente com o Zn e o Hg. Quando puro é raramente encontrado na natureza ocorrendo como minerais de Greenockita (CdS) e Otavita (CdCO_3). De coloração branca prateada, elástico e dúctil, encontra-se no ambiente associado ao oxigênio, cloro ou enxofre. Metal de transição como o Zn e o Hg, apresenta número atômico 48, peso atômico 112,4, densidade de $8,642 \text{ g/cm}^3$ (Malavolta 1994; WHO, 1992).

O Cd é um elemento relativamente raro não encontrado na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu (Greenwood & Earnshaw, 1989). Ele apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minerais e minérios, o Cd e Zn são encontrados geralmente em uma relação 1:100 a

1:1000, sendo sua ocorrência principalmente sob a forma de sulfetos. Na natureza, o Cd apresenta estado de oxidação +2 (WHO, 1992).

O Cd é encontrado em traços, 2–3 ppm, na maioria dos minérios de Zn, e destes é extraído. O minério é tratado para formar uma solução de $ZnSO_4$, contendo pequena quantidade de $CdSO_4$. O Cd é recuperado adicionando-se um metal mais eletropositivo, isto é, situado acima na série eletroquímica, que o desloca da solução. Para isso, adiciona-se Zn metálico em pó à solução de $ZnSO_4/CdSO_4$. Assim, o Zn dissolve-se e o Cd precipita-se. O concentrado de Cd assim obtido é redissolvido em H_2SO_4 e purificado por eletrólise (Lee, 1991).

Segundo Del Rio (2004), em 2001, o Cd foi o 7^o classificado na lista “de Substâncias mais Perigosas” da CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act), juntamente com a EPA (Environmental Protection Agency) e ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), onde as substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e exposição destes aos organismos vivos. Entre as primeiras substâncias também se encontram o As, Pb e Hg.

O uso industrial do Cd é função de seu baixo ponto de fusão. É utilizado na fabricação de ligas metálicas de baixo ponto de fusão, com baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga. Estima-se que 40% a 60% do Cd produzido seja utilizados em galvanoplastia na indústria automobilística, e 35% na construção de baterias juntamente com o Ni. Sulfeto de Cd é usado como estabilizador na indústria de plásticos polivinílicos (16%) e como pigmento amarelo em tintas e vidros (Lee, 1991).

Nas últimas cinco décadas, foram liberadas na biosfera 22.000 t de Cd como produto da industrialização global (Singh et al., 2003). O Cd pode adentrar sistemas aquáticos devido ao intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha viva, descargas atmosférica direta devido às operações industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura (WHO, 1992). Na água doce, o cádmio está presente na forma de Cd (+2), hidróxido de Cd ou complexos de carbonato de Cd, e em águas com alto teor de MO, mais da metade do

Cd está na forma de complexos orgânicos (McComish & Ong^{viii}, apud AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1999). Alguns compostos de Cd, tais como sulfito, carbonato e óxido, são praticamente insolúveis em água, porém podem ser transformados em sais solúveis devido à interação com ácidos, luz ou oxigênio.

Na água do mar o cádmio encontra-se praticamente em diversas formas de cloreto (CdCl^+ , CdCl^{2-} , CdCl^{3-}) e, em menor proporção, como Cd^{2+} , sendo que em ambientes redutores, o cádmio precipita na forma de sulfito de Cd. A fotólise e a metilação de Cd e seus compostos não são importantes fatores nos mecanismos de degradação do Cd no meio aquático (ATSDR, 1999).

Os processos de transformação do Cd ocorrem mediante a adsorção pelo solo e dessorção por água, e incluem precipitação, dissolução, complexação e troca iônica, que são afetadas por fatores que interferem nessa transformação, como a capacidade de troca iônica, pH, conteúdo de argilas, carbonatos minerais, óxidos, MO e oxigênio (McComish & Ong^{ix}).

O Cd é mais móvel no ambiente aquático do que a maioria dos outros MP. Na maioria das águas superficiais naturais, a afinidade de complexos ligantes com o Cd geralmente segue a ordem de ácidos húmicos $> \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- \geq \text{Cl}^- \geq \text{SO}_4^{2-}$. Em águas naturais não poluídas, a maioria do Cd transportado na coluna d' água está no estado dissolvido como íon hidratado $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, e uma menor quantidade é transportada como partícula grosseira e coloidal. Em águas não poluídas o Cd pode ser removido da água pela troca do Cd com o cálcio nos espaços entre camadas das estruturas dos carbonatos. Em águas poluídas ricas em substâncias orgânicas, a adsorção do Cd se dá preferencialmente às substâncias húmicas e outros complexos orgânicos, que são dominantes no transporte, transferência e remobilização do Cd. O Cd só existe no

^{viii}McComish MF, Ong JH. 1988. Trace metals. In: Bodek I, Lyman WJ, Reehl WF, et al., eds. Environmental inorganic chemistry: Properties, processes, and estimation methods. New York: Pergamon Press, 7.5-1-7.5-12

^{ix} McComish & Ong (1998) apud ATSDR, op.cit.

estado de oxidação +2 na água, o Cd dissolvido não é freqüentemente influenciado pelo potencial oxi-redução da água (Callahan et al., 1979^x apud ATSDR, 1999).

A remoção do Cd na água aumenta com pH variando de 6 a 9. Com pH abaixo de 6 pouco ou nenhum Cd é removido. A sorção do Cd está muitas vezes correlacionada com a capacidade de troca catiônica de minerais argilosos, carbonatados, óxidos e MO de solos e sedimentos (Smith et al., 1995).

A concentração de Cd na água é inversamente proporcional ao pH e a concentração de MO na água. Entretanto sob condições redutoras, o Cd pode formar sulfeto de Cd, que é menos solúvel e tende a precipitar (McComish & Ong^{xi}). O tempo de residência do Cd é relativamente longo no ecossistema aquático, no Lago Michigan, o tempo médio de residência do cádmio foi de 4 à 10 anos enquanto o do mercúrio foi de 22 anos (Wester et al., 1992).

A incorporação do Cd aos sedimentos de fundo ocorre basicamente por adsorção às superfícies minerais, aos óxidos hidratados e a MO. O ácido húmico é o principal componente do sedimento responsável pela adsorção do metal que aumenta de acordo com o aumento do pH (Callahan et al.^{xii}).

As bactérias presentes nos sedimentos captam o cádmio da água, tendo, portanto um papel importante na partição água/sedimento. Tanto aquelas bactérias consideradas cádmio-resistentes como as sensíveis reduzem o Cd do meio aquoso na mesma proporção. Em experimento que simulou a situação ambiental demonstrou-se que ambas as categorias de bactéria foram capazes de reduzir a concentração da água de 1 ppm para 0,2 e 0,6 ppm com o correspondente aumento da concentração no sedimento (Bunk & Pfister^{xiii}, apud ATSDR, 1999). Estudos indicam que a concentração de Cd no sedimento é muito maior em ordem de magnitude do que na água (Callahan et al.^{xii}).

^xCallahan MA, Slimak MW, Gable NW, et al. 1979. Water-related fate of 129 priority pollutants. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Planning and Standards. EPA-440/4-79-029a.

^{xi}McComish & Ong (1998) apud ATSDR, op.cit

^{xii}Callahan et al., 1979 apud ATSDR, op.cit

^{xiii}Burke BE, Pfister RM. 1988. The removal of cadmium from lake water by lake sediment bacteria. In: Proceedings of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology, Miami Beach, Florida, USA, May 8-13, 1988. 88:312.

O modo como o Cd encontra-se no sedimento é muito importante para que se determine sua disponibilidade e remobilização: o Cd associado a carbonatos, precipitado como compostos sólidos estáveis, ou co-precipitado com óxido de ferro hidratado são menos passíveis de ser mobilizado por ressuspensão dos sedimentos ou atividade biológica. Por outro lado, o Cd adsorvido a superfícies minerais como argila, ou a MO é mais facilmente bioacumulado ou liberado, quando há distúrbios ambientais. O Cd pode ser mobilizado do sedimento em várias condições ambientais, como modificação de pH, salinidade e potencial redox, porém não apresenta compostos voláteis no ambiente aquático, por isso não pode ser transferido para a atmosfera (Callahan et al.^{xii}).

O Cd é um metal que não tem função bioquímica ou nutricional, e é altamente tóxico para plantas e animais (Alloway, 1990). Tem meia-vida de aproximadamente dez anos, o que essencialmente o torna uma toxina cumulativa, e não há tratamentos efetivos comprovados contra a intoxicação crônica (Waalkes, 2000). Em humanos e animais, há fortes evidências de que o rim é o principal alvo da toxicidade do cádmio, após exposição por tempo prolongado (Jarup et al., 1997). Os danos renais incluem proteinúria (excreção de proteínas de baixo peso molecular) e um decréscimo na taxa de filtração glomerular. O último resulta em uma diminuição na reabsorção de enzimas, aminoácidos, glicose, Ca, Cu, e fosfato inorgânico. Além disso, estudos mostraram que mesmo quando a exposição ao Cd é interrompida a proteinúria não diminui e a disfunção tubular renal e a filtração glomerular reduzida pioram (Jarup et al., 1997). Outras disfunções são a desmineralização dos ossos (Ghoshroy et al., 1998), enfisemas pulmonares, destruição de eritrócitos, danos nos testículos, hipersensibilidade a doenças cardíacas (Lee et al., 1976), gastroenterite, câncer e hipertensão (Rossi et al., 1998).

Ao longo dos 30 pontos de amostragem realizados no estuário do rio Maracanã todas as amostras analisadas para a determinação do metal Cd ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho (0,009 ppm).

6.5.2 - Cobalto (Co)

O Co (número atômico 27) é um elemento natural que tem propriedades similares as do Fe e do Ni. É um metal duro, ferromagnético, de coloração branca azulada.

O Co apresenta efeitos benéficos e prejudiciais à saúde humana. É amplamente distribuído no meio ambiente sendo essencial para os seres humanos, pois é um componente da vitamina B-12. As fontes do Co para o meio ambiente são tanto de origem natural como antropogênica. Traços deste metal ocorrem nas rochas, poeira, solos, sedimentos, água, plantas, fluido e tecido animal, e são mobilizadas em erupções vulcânicas, emissões biogênicas e florestais (queimadas). As fontes artificiais são os subprodutos da queima do carvão e óleo, processos industriais, escapamento de veículos e de esgoto. O Co e seus compostos são usados na fabricação de aço e ligas (aço magnético e inoxidável, implantes ortopédicos), na metalurgia, galvanização, tecnologia nuclear, fertilizantes, medicina (como a vitamina B12; fontes de radiação), secante para pintura, estabilizador da espuma na fermentação de cerveja, na esmaltagem de porcelana e pigmentos coloridos (Tsalev & Zaprianov, 1985^{xiv} apud Moreira et al., 2002).

O Co foi usado como um tratamento para anemia. Entretanto, efeitos prejudiciais à saúde podem ocorrer quando ingerido em excesso pelo corpo humano, tais como doenças pulmonares (asma, pneumonia), alergias na pele e efeitos nos sistemas cardiovasculares e hematológicos e na glândula da tireóide. A agência internacional para a pesquisa sobre o câncer determinou que o Co seja possivelmente carcinogênico aos seres humanos baseados nos dados com animais (Saryan & Zenz, 1994^{xv} apud Moreira et al., 2002).

O tempo de residência do Co varia de alguns dias no ar há muitos anos na água e no solo, sendo assim a exposição da população em geral ao Co, ocorre através da inalação e ingestão de ar, comida e água de ambientes contaminados. Assim como

^{xiv}Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K. 1985. Lead, Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, vol. 1, CRC Press, FL, p. 137.

^{xv}Saryan, L.A.; Zenz, C. 1994. Lead and its compounds, in: Zenz, O.C.; Dickerson, B.; Horvath E.P. (Eds.), Occupational Medicine, Mosby-Year Book Inc, MO. p. 506.

para outros metais, os sedimentos e solos são os depósitos finais para o Co que é lançado no meio ambiente, e a maioria do Co liberado para água alcança lagos e zonas costeiras através dos rios (Tsalev & Zaprianov, 1985^{xvi} apud Moreira et al., 2002, ATSDR, 2004 a).

A especiação do Co no solo ou sedimento depende da origem do solo ou sedimento, concentração de agentes de quelação/ complexação, pH, e potencial redox (Eh) do solo. O Co dissolvido pode ser absorvido pela troca iônica dentre outros mecanismos, ou pode formar complexos com ácidos flúvicos, ácidos húmicos, ou outros ligantes orgânicos presentes do solo. Os complexos do Co não são muito estáveis se comparado com os de Cu, Pb, Fe e Ni (ATSDR, 2004 a).

A redução do Eh no solo, que pode ocorrer quando o solo é inundado ou nas camadas mais profundas deste solo, que estejam esgotadas de oxigênio, podem mudar a especiação do Co. Isto talvez resulte na redução do Fe e do Mn no solo e na liberação subsequente do Co adsorvido nos óxidos minerais. Similarmente, uma diminuição no pH do solo pode resultar na solubilização de Co precipitado e desorção de Co sorvido, resultando no aumento de sua mobilidade (Smith & Carson 1981^{xvii} apud ATSDR, 2004 a). Co^{2+} pode também ser oxidado para Co^{3+} pelos óxidos de Mn, um componente comum de solos e material de aquíferos, com subsequente precipitação superficial. Estes processos podem afetar o transporte do Co no ambiente subsuperficial (ATSDR, 2004 a).

Na área em estudo os valores médios da concentração do total e biodisponível apresentaram uma distribuição assimétrica (figura 20). O Co total apresentou uma pequena variação (valor mínimo de 46 ppm e máximo de 55 ppm), com o valor médio de $50,97 \pm 2,31$ ppm deslocado em direção ao valor máximo. Por outro lado, o Co biodisponível teve o valor médio de $6 \pm 0,37$ ppm deslocado no sentido do menor valor, sem grandes variações (mínimo de 5 ppm e máximo de 7 ppm).

^{xvii}SMITH, I.C., CARSON, B.L. 1981. Trace metals in the environment. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers.

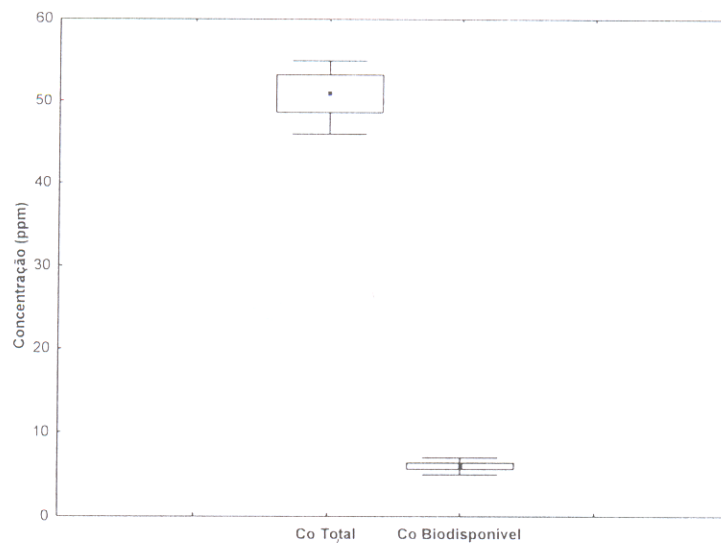


Figura 20: Variação do Co total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

A figura 21-a mostra que na maioria dos pontos de amostragem a distribuição do Co total foi centrada dentro do valor da média, com o menor valor observado na estação M25 e o maior na estação M23, porém sem apresentar uma distribuição regular. Fato, também observado para o Co biodisponível (figura 21-b), que teve seu valor mínimo nas estações M05 e M25, e máximo nas estações M18 e M23.

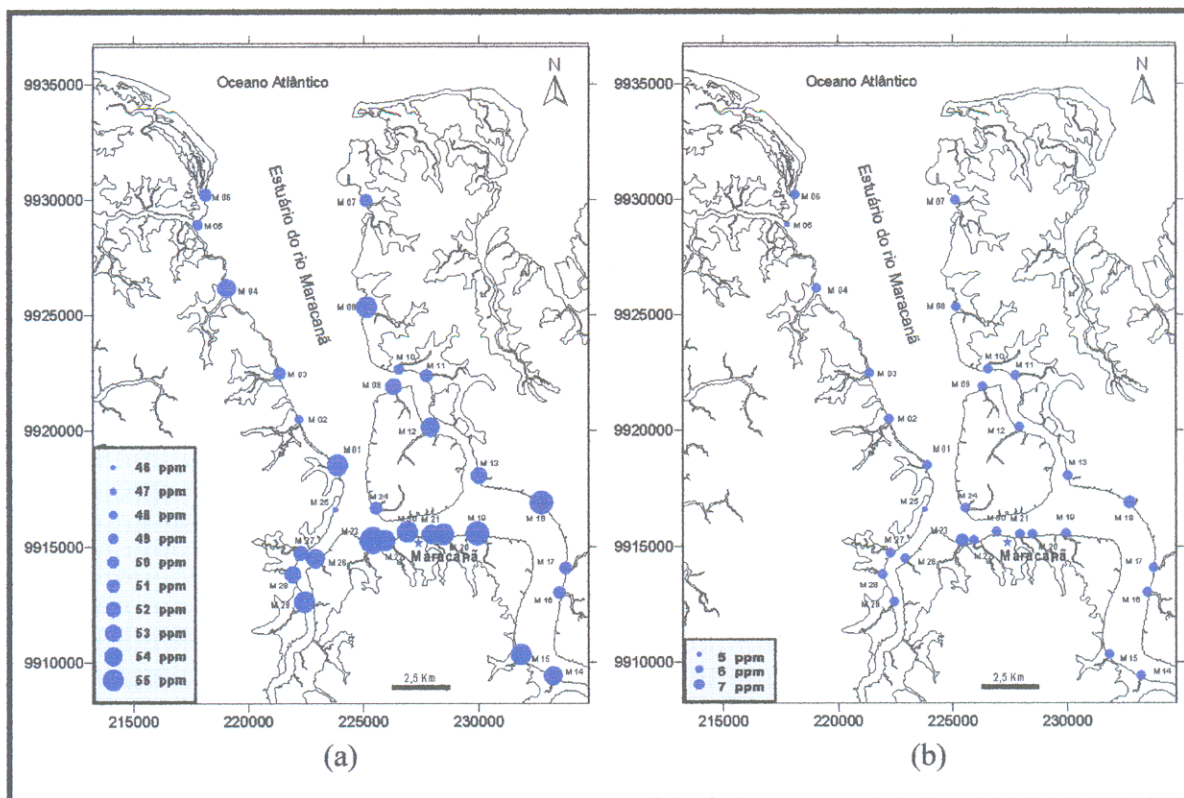


Figura 21: Distribuição do Co total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

No estuário do rio Maracanã a concentração média do Co total ($50,97 \pm 2,31$) foi similar ao valor médio ($44,31 \pm 13,10$) encontrado em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), porém, superior à média do valor de referência (19,2 ppm) encontrado nos sedimentos da bacia do rio Ganges na Índia (Singh et. al., 2003), assim como superior aos valores de referência encontrados por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Alto (18 ± 2 ppm), Médio (24 ± 9 ppm), Médio-Baixo (29 ± 8 ppm) e Baixo Tiete (24 ± 6 ppm) e para as represas Ponta Nova (20 ± 2 ppm) e Ribeirão do Campo (20 ± 2 ppm) localizadas em área de proteção ambiental no estado de São Paulo, ao valor de referência (30 ppm) encontrado em amostras de sedimentos da época pré-industrial para Lagos da Europa,

USA e Canadá por Hakanson (1980), ao valor médio de “background” (23 ppm) encontrado para sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico (Siegel & Kravitz, 2001), ao valor de background do cobalto (19 ppm) estabelecido para os folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961).

Com relação à fração biodisponível, o valor médio do cobalto obtido para região ($6 \pm 0,37$ ppm) foi semelhante ao valor médio (8,3 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região consideradas não impactadas do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001), assim como ao valor médio ($5,5 \pm 0,97$) encontrado para sedimentos da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004).

O Co dentre todos os metais analisados foi o que apresentou o menor percentual de biodisponibilidade ($11,78 \pm 0,59$ %), apresentando uma distribuição simétrica e sem grandes variações (mínimo de 10,42% e máximo de 12,96%) (Figura 36).

Na área em estudo não foram encontradas evidências de contaminação antrópica associadas ao metal Co nas duas frações geoquímicas analisadas, apesar das concentrações deste metal em sua fração total ser superior a maioria dos valores de “background” apresentados para várias regiões do Brasil e do mundo. Desta forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal em todos os pontos analisados e a mesma estar localizada dentro de uma área de proteção ambiental é possível considerar que os dados obtidos em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao “background” característico da região em estudo.

6.5.3 - Cromo (Cr)

O Cr é um metal branco, duro e lustroso com ponto de fusão de 1860°C , número atômico 24 e massa atômica relativa 51.996. Ocorre nos estados de oxidação de -2 à +6, mas somente os estados de oxidação 0 (elementar), +2, +3, e +6 são comuns. O Cr divalente é instável na maioria dos compostos, porque é muito facilmente oxidado à forma trivalente pelo ar. Somente os estados de oxidação trivalente e hexavalente são importantes para a saúde humana (WHO, 1988).

O Cr é um elemento traço essencial (mas também tóxico) para os seres humanos. Este elemento químico se encontra naturalmente no solo, na poeira e gases de vulcões e pode ser detectado em toda a matéria nas concentrações que variam de menos de $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no ar a $4 \text{ g}/\text{kg}$ nos solos. No meio ambiente, são três os números de oxidação do metal: Cr(0), Cr(III) e Cr(VI). O Cr (III) tem ocorrência natural no meio ambiente, enquanto Cr (VI) e Cr (0) são geralmente produzidos por processos industriais (WHO, 1988; Giannetti et al., 2001).

As principais emissões de Cr em águas superficiais são provindas de processos de finalização metálica, como por exemplo, a cromagem e galvanoplastia. Emissões descontroladas têm grande potencial para contaminação de ambientes de água doce com o Cr (+6), a forma mais tóxica do Cr. Outras descargas menores de Cr (+6) são provindas de recirculação de águas de resfriamento e produtos químicos de lavanderia. Fontes de Cr (+3) incluem descargas líquidas de curtimento de couro e tingimento têxtil (Gusmão, 2004).

No ambiente aquático, o Cr apresenta-se de diversas formas, sendo que as duas principais são o Cr (IV) e o Cr (III), ocorrendo interconversões entre estas duas formas. O Cr (VI) está presente predominantemente em forma solúvel. Essas formas solúveis podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre meios; no entanto, o Cr (VI) eventualmente será convertido em Cr (III), por meio de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito (ATSDR, 2000). Essa forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, ela é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio Cr (III)-Cr (VI) (Richard & Bourg, 1991).

Segundo Saleh et al., 1989^{xviii} apud ATSDR (2000), a redução do Cr (VI) pelos íons sulfeto e Fe (II), sob condições anaeróbicas, demonstrou ser rápida, apresentando uma meia-vida variando de instantes a poucos dias. A redução do Cr (VI) pela MO presente em sedimentos e solos foi muito lenta e dependente do tipo e quantidade do

^{xviii}Saleh FY, Parkerton TF, Lewis RV, et al. 1989. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Sci Total Environ.* 86:25-41.

material orgânico e das condições de oxi-redução da água. A reação foi geralmente mais rápida sob condições anaeróbicas do que em condições aeróbicas. Nestas condições, a meia-vida de redução do Cr (VI) variou de 4 a 140 dias. Mostrou também que o oxigênio dissolvido em águas naturais não causa praticamente oxidação do Cr (III) para Cr (VI) em 128 dias.

O Cr é transportado em rios primariamente em fase sólida (Moore & Ramamoorthy, 1984), conferindo aos seus compostos uma alta persistência no ambiente (Lu, 1996). Parte do Cr pode se manter como material em suspensão e acabar sendo depositado, permanecendo na forma particulada no sedimento em águas superficiais, podendo, sob certas condições ambientais, ser solubilizado e retornar ao meio.

A toxicologia aquática do Cr também depende da espécie química, uma vez que o Cr (III) é biologicamente muito menos disponível e tóxico do que o Cr (VI) (Bryan e Langston 1992). Segundo Moore & Ramamoorthy (1984), a toxicidade do Cr (Cr III e IV) para organismos aquáticos é geralmente baixa. Na maioria das condições o Hg, Cd, Cu, Pb, Ni e Zn são mais tóxicos que o Cr. Porém, efeitos tóxicos agudos do Cr para invertebrados de água doce são altamente variados. A toxicidade deste metal sofre grande alteração quando certas características como a dureza da água é alterada. O Cr é menos tóxico em água salgada, devido à inibição competitiva por cátions, podendo também alterar seu efeito tóxico final pela variação de salinidade. Efeitos sub-letais (crônicos) por exposição ao Cr incluem decréscimo no crescimento e tamanho do corpo. Pode ser significativa também na redução das taxas de reprodução e sobrevivência da prole (Moore & Ramamoorthy, op. cit.).

No estuário do rio Maracanã, a distribuição das concentrações de Cr total e biodisponível apresentaram-se de forma simétrica (Figura 22). Tendo as concentrações de Cr total um valor médio de $140,33 \pm 6,56$ ppm bem centralizado, demonstrando que a maioria dos dados encontra-se nesta faixa de concentração. Em relação ao Cr biodisponível observa-se que o mesmo não apresentou variações significativas, apresentando valor médio de $20,73 \pm 1,7$ ppm, com mínimo de 17 e máximo de 24 ppm.

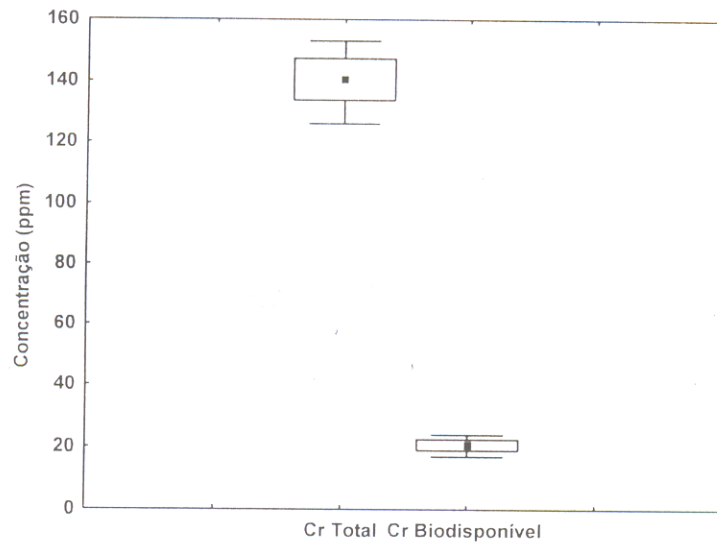


Figura 22: Variação do Cr total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

A distribuição do Cr total foi centrada dentro do valor da média ($140,47 \pm 6,8$ ppm), com valor mínimo observado na estação M25 e máximo na estação M23, sem apresentar uma distribuição regular (Figura 23-a). Fato, também observado para o Cr biodisponível, que teve seu valor mínimo na estação M03 e máximo na estação M18 (Figura 23-b).

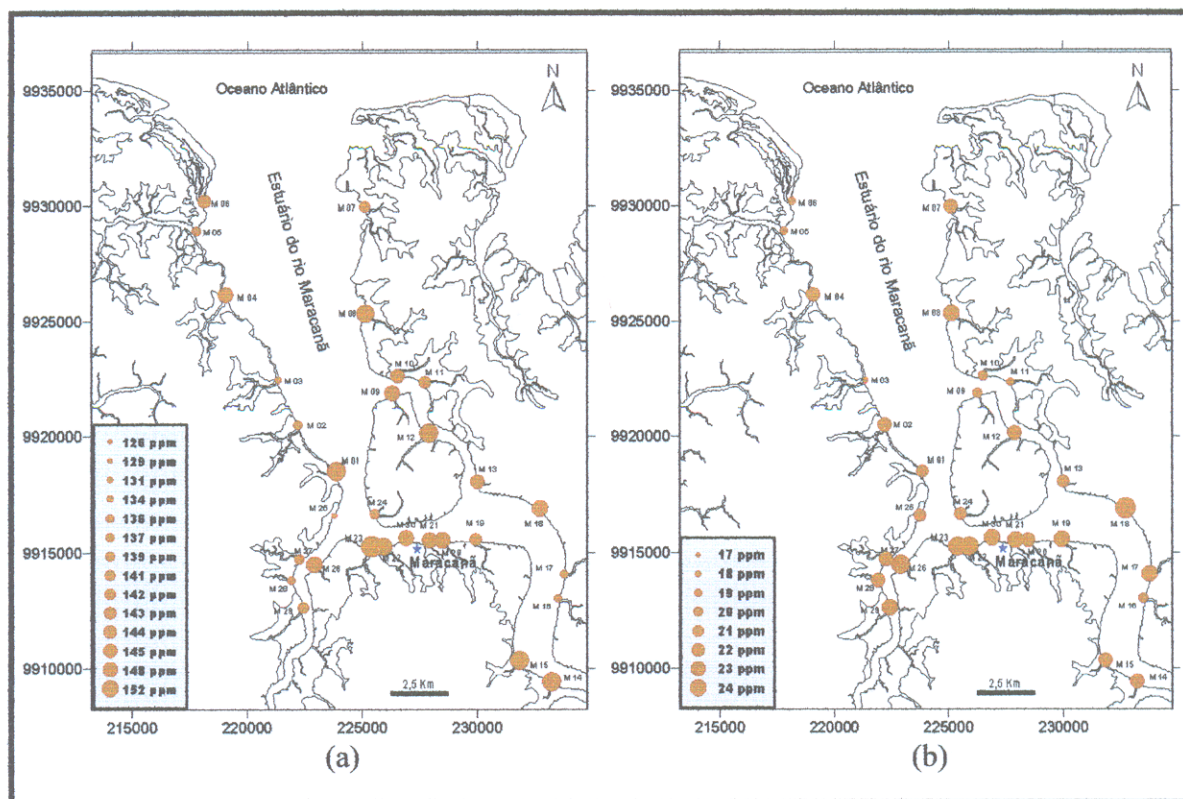


Figura 23: Distribuição do Cr total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

No estuário do rio Maracanã a concentração média do Cr total ($140,33 \pm 6,56 \text{ ppm}$) foi similar à média do valor de referência (147 ppm) encontrado nos sedimentos da bacia do rio Ganges na Índia (Singh et al., 2003), aos valores de referência encontrados por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Médio-Baixo Tiete ($117 \pm 42 \text{ ppm}$) e Baixo Tiete ($189 \pm 49 \text{ ppm}$) em São Paulo.

Porém foi superior ao valor de referência (90 ppm) encontrado em amostras de sedimentos da época pré-industrial para Lagos da Europa, USA e Canadá por Hakanson (1980), assim como superior ao valor médio de "background" (112 ppm) encontrado para sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico (Siegel & Kravitz, 2001), aos níveis de referência de ambientes fluviais das regiões do Alto ($30 \pm 4 \text{ ppm}$) e Médio ($44 \pm 14 \text{ ppm}$) Tiete em São Paulo (Nascimento op. cit.), as concentrações naturais

obtidas nas represas Ponta Nova (38 ± 8 ppm) e Ribeirão do Campo (38 ± 7 ppm) localizadas em área de proteção ambiental (Nascimento, op. cit.), ao valor médio (36 ppm) encontrado por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu- PA, ao valor médio ($54,94 \pm 16,58$) encontrado em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), ao valor de background do cromo (90 ppm) estabelecido para os folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961), assim como inferior ao teor Cr (72 ppm) definido como a média dos sedimentos mundiais (Bowen, 1979).

Com relação à fração biodisponível, o valor médio do Cr obtido para região ($20,73 \pm 1,7$ ppm) foi inferior ao valor médio (12,1 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região consideradas não impactadas do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001), assim como inferior aos níveis de “background” encontrados no estuário do rio Joanes-BA (14,14 ppm) por Santos et al. (1997). Porém abaixo dos níveis de “background” (40 ppm) em sedimentos da época pré-industriais em áreas litorâneas e no mar suecos (Swedish EPA, 2005).

O Cr apresentou um baixo potencial de biodisponibilidade para biota ($14,81 \pm 1,12$ %), com uma distribuição simétrica sem grandes variações (mínimo de 12,77% e máximo de 16,67%) (Figura 36).

Comparando o teor de Cr biodisponível nas amostras (Tabela 06), com os valores estabelecidos nos VGQS/NOAA, VGQS/AAC, observou-se que todos os valores encontrados de Cr biodisponível encontram-se abaixo do Er-L (81 ppm) e Er-M (370 ppm) estabelecidos pela NOAA, assim como abaixo do TEL (52,3 ppm) e PEL (160 ppm) estabelecidos AAC. Neste caso pode-se considerar que raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para vida aquática da região.

Na área em estudo como era de se esperar não foram observadas evidências de contaminação antrópica associadas ao cromo nas duas frações geoquímicas analisadas, apesar de suas concentrações na fração total serem superiores a maioria dos valores de “background” apresentados para várias regiões do Brasil e do mundo.

Desta forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal entre os pontos de amostragem, e, a mesma esta localizada dentro de uma área de proteção ambiental, é possível considerar que os dados obtidos

para o cromo na área selecionada do estuário do rio Maracanã em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao "background" característico da região.

6.5.4 - Cobre (Cu)

O Cu é um elemento de transição do Grupo 11 da Tabela Periódica, sendo o segundo metal com mais alta condutividade térmica e elétrica. Funde-se a 1082 °C, e é detentor do número atômico 29, com peso atômico 63,546 e densidade de 8,96 g/cm³. A utilização do Cu é conhecida na manufatura de artefatos desde as antigas civilizações. Na Natureza, o Cu é bem distribuído ocorrendo em dois estados de oxidação (I e II). No estado de oxidação II, o Cu é isomórfico com o Zn, Mg e Fe, ocorrendo em minerais como a cuprita (Cu₂O), malaquita [Cu₂(CO₃)(OH)₂], azurita [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂], calcopirita (CuFeS₂), e bornita (Cu₅FeS₄). De todas estas ocorrências é na calcopirita que o Cu ocorre em maior quantidade (Malavolta, 1994; Batista, 2003).

O Cu é amplamente utilizado como fungicida na agricultura ou como pigmento para a fabricação de tintas, estando sempre presente em efluentes industriais e domésticos. Devido suas propriedades como maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão, o Cu é um metal universalmente utilizado na indústria elétrica, de construção, encanamento e automotiva. Sendo a indústria elétrica a maior utilizadora deste metal, seja para transmissão energética ou para utilização em equipamentos elétricos e eletrônicos, ao qual consomem mais de 50% de toda a produção deste metal, sendo, portanto, uma das maiores fontes poluidoras de origem industrial do mesmo (Moore & Ramammorthy, 1984).

Em águas naturais, somente uma pequena porcentagem do Cu está presente como o íon aquoso "livre" (Cu²⁺); a maioria do cobre está adsorvida ao material em suspensão ou complexado com vários ligantes. Os ligantes inorgânicos de maior importância são os hidróxidos e carbonatos, e em águas salgadas os cloretos (Bodek et al., 1988^{xix} apud WHO,1998). O Cu pode se ligar fortemente com ácidos flúvicos e húmicos e outros compostos orgânicos, de modo que a maior parte do Cu dissolvido

^{xix}Bodek I, Lyman WJ, Reehl WF, & Rosenblatt DH (1988) Environmental inorganic chemistry: Properties, processes and estimation methods. New York, Pergamon Press, 9 pp (SETAC Special Publications Series).

está freqüentemente complexado organicamente (Allen & Hansen 1996^{xx} apud WHO, op. cit.).

Nos solos e sedimentos, a maioria do Cu também ocorre sobre ou em forma de partículas, como um constituinte da fase mineral ou adsorvido às superfícies dos óxidos ou à MO; a formação do sulfeto de Cu pode ser particularmente importante em sedimentos anóxicos (Di Toro et al., 1990^{xxi} apud WHO, 1998).

Em sedimentos estuarinos, o Cu liga-se primariamente à MO, a menos que o sedimento seja pobre neste tipo de material. A afinidade de ligação, segundo Davies-Colley et al. 1984^{xxii}, apud ATSDR (2004 b), varia por um fator superior a 10.000 na seguinte ordem: hidratos de óxido de Mn > MO > óxidos de Fe hidratados > aluminossilicatos > argila. Os coeficientes de partição, em pH 7, para as fases de maior força de ligação (óxido de Mn, óxido de Fe e material estuário húmico) foram de 6.300, 1.300 e 2.500, respectivamente. A afinidade aumentou com o pH, não variando apreciavelmente com a redução da salinidade. Considerando as características dos sedimentos estuarinos, os resultados indicam que o Cu se liga predominantemente à MO (material húmico) e óxidos de Fe, uma vez que as concentrações de óxidos de Mn são baixas nestes sedimentos, contribuindo com menos de 1%.

A biodisponibilidade do Cu em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos, comuns nas águas doces e salgadas. Esses sulfetos solúveis em solução ácida fraca, denominados sulfetos ácidos voláteis (SAV), são um fator-chave no controle da toxicidade de vários metais, entre eles o Cu. A toxicidade desses metais não é observada quando estes se ligam aos sedimentos e quando a concentração de SVA é maior do que a soma da concentração molar dos metais ali presentes (WHO, 1998).

Segundo WHO op. cit., uma revisão da literatura mostra que a disponibilidade de Cu é geralmente pequena para as concentrações totais de metais em água. Vários processos influenciam a disponibilidade do Cu no sistema aquático, incluindo a

^{xx}Allen HE & Hansen DJ (1996) The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ Res*, 68(1): 42-54.

^{xxi}Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, & Redmond MS (1990) Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ Toxicol Chem*, 9: 1487-1502.

^{xxii}Davies-Colley RJ, Nelson PO, Williamson KJ. 1984. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ Sci Technol* 18:491-499.

complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e MPS, bioacumulação e troca entre sedimento e água.

O Cu é altamente tóxico a invertebrados marinhos e de água doce. No entanto, a toxicidade é geralmente maior para organismos de água doce do que para organismos marinhos, refletindo a relativa proporção de íons de Cu tóxicos livres na solução. A concentração de Cu em invertebrados marinhos é freqüentemente maior que em organismos de água doce. Isto reflete a presença de Cu biodisponível que é seqüestrado nos tecidos. O Cu pode ser acumulado em níveis tróficos mais elevados, no entanto, os autores salientam ainda que poucos estudos relativos à transferência de Cu pela cadeia trófica foram feitos (Moore & Ramamoorthy, 1984).

No estuário do rio Maracanã os valores de concentração obtidos para o Cu total apresentaram-se de forma simétrica ao contrário do Cu biodisponível que apresentou uma distribuição assimétrica. A dispersão dos valores da concentração de Cu total teve um valor médio de $18,97 \pm 1,19$ ppm bem centralizado, demonstrando que a maioria dos dados encontra-se nesta faixa de concentração. Por outro lado, o Cu biodisponível teve seu valor médio de $(7,0 \pm 0,69)$ ppm deslocado no sentido do menor valor, porém sem grandes variações (mínimo de 6 ppm e máximo de 9 ppm) (Figura 24).

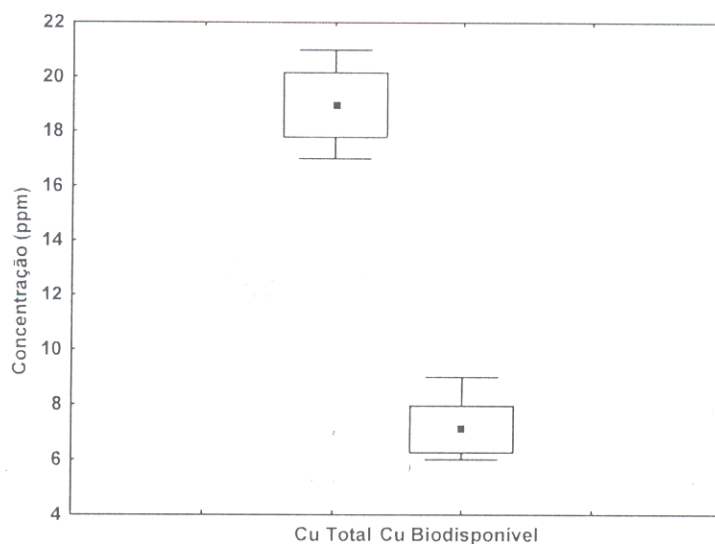


Figura 24: Variação do Cu total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

A figura 25-a mostra que na maioria dos pontos a distribuição do Cu total foi centrada dentro do valor da média, com menor valor observado nas estações M06, M16, M24 e M25 e o maior nas estações M01, M04 e M05, porém sem apresentar uma distribuição regular. Fato, também observado para o Cu biodisponível (figura 25-b), que teve seu valor mínimo nas estações M09, M16, M24, M27 e M28, e máximo na estação M01.

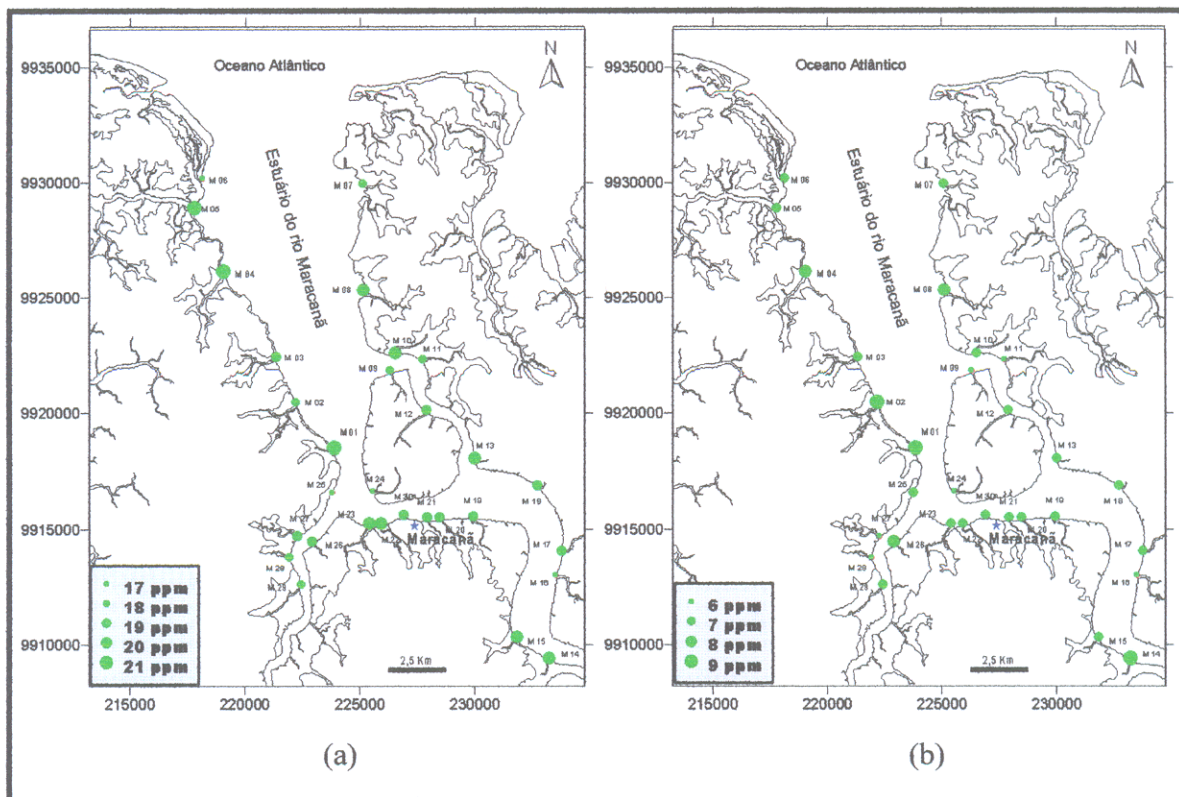


Figura 25: Distribuição do Cu total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Comparando os valores de Cu total com valores encontrados em outras regiões do mundo observou-se que o valor médio ($19 \pm 1,46$ ppm) deste metal no estuário do rio Maracanã, foi similar ao valor médio de referência encontrado por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Alto Tiete (18 ± 7 ppm), assim como similar aos valores médios das concentrações naturais obtidas pelo mesmo autor para as represas de Ponta Nova (17 ± 2 ppm) e Ribeirão do Campo (20 ± 4 ppm), localizadas em área de proteção ambiental no estado de São Paulo.

Superior ao valor médio encontrado por Carvalho (2002), 12 ppm para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da Iha do Cumbu - PA. Porém inferior ao valor médio de referência (50 ppm) encontrado em amostras de sedimentos da época pré-industrial em Lagos da Europa, USA e Canadá por Hakanson

(1980), assim como inferior ao valor médio de "background" (30 ppm) encontrado para sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico (Siegel & Kravitz, 2001), aos níveis médios de referência para sedimentos fluviais localizados em regiões do Médio (61 ± 13 ppm), Medio-Baixo (135 ± 43 ppm) e Baixo (33 ± 8 ppm) Tiete no estado de São Paulo (Nascimento op. cit.), ao valor médio ($31,63 \pm 15,43$) encontrado em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), a média mundial deste metal (33 ppm) encontrada em sedimentos (Bowen, 1979) e ao valor médio do background mundial (45 ppm) dos folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961).

Em se tratando de sua fração biodisponível, o metal Cu apresentou valor médio para região ($7,06 \pm 0,78$ ppm) semelhante ao valor médio (6,4 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região considerada não impactada do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001). Inferior ao nível de "background" (11,8 ppm) encontrado no estuário do rio Joanes-BA (Santos et al., 1997) e em sedimentos da época pré-industriais em áreas litorâneas e no mar suecos (15 ppm) (Swedish EPA, 2005).

Com relação ao percentual de biodisponibilidade o Cu apresentou uma distribuição assimétrica com seu valor médio ($37,45 \pm 3,93$ %) deslocado no sentido do menor valor, porém sem grandes variações (mínimo de 31,58% e máximo de 50,00%) (Figura 36). Este valor médio está de acordo com o percentual médio de 41% encontrado por Carvalho (2002) em sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA, assim como ao percentual de $28,25 \pm 5,13$ % de biodisponibilidade encontrado por Lima (2004) para sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas.

Fazendo uma comparação do Cu biodisponível nas amostras da área em estudo (Tabela 06), com os valores estabelecidos nos VGQS/NOAA e VGQS/AAC, observou-se que todos os valores encontrados para o Cu biodisponível encontram-se abaixo do Er-L (34 ppm) e Er-M (270 ppm) estabelecidos pela NOAA, e do TEL (18,7 ppm) e PEL (108 ppm) estabelecidos pela AAC. Desta forma podemos considerar que raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para vida aquática da região.

No estuário do rio Maracanã não foi encontrado evidências de contaminação antrópica associadas ao metal Cu nas duas frações geoquímicas analisadas, desta

forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal ao longo dos 30 pontos analisados, e a mesma está localizada dentro de uma área de proteção ambiental é possível considerar que os dados obtidos para este metal na área selecionada do estuário do rio Maracanã em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao “background” característico deste estuário.

6.5.5 - Ferro e Manganês

As características químicas do Fe e do Mn são muito semelhantes, e em soluções com baixo pH e baixo potencial de oxi-redução os dois são estáveis na forma de íons bivalentes. O Mn apresenta estados de oxidação, +3 e +4, enquanto que o Fe apresenta somente o estado de oxidação +3. Ambos formam carbonatos, sulfatos e silicatos que são facilmente oxidados nas condições superficiais, formando óxidos e hidróxidos insolúveis. A oxidação dos compostos de Mn exige maiores potenciais do que os de Fe e o MnS é mais solúvel que o FeS (Krauskopf, 1972).

O Fe é principalmente utilizado pela indústria siderúrgica na fabricação de ligas metálicas, utilizado também na fabricação de ímãs, tintas, pigmentos, na soldagem de metais entre outras. Já o Mn é usado principalmente como aditivo no aço; sendo utilizado em ligas metálicas, pilhas e baterias secas além de em fertilizantes (micronutrientes), em compostos orgânicos para secagem de tintas e reagentes químicos.

Segundo Esteves (1998), o Fe e Mn presentes na água podem estar sob a forma oxidada e/ou reduzida. As concentrações destas duas formas, no meio, dependem de vários fatores físico-químicos, sendo o pH, a temperatura e o potencial redox os mais importantes. Em pH abaixo de 7,5 e a baixas concentrações de oxigênio (baixo potencial redox), ocorre uma redução completa de Fe^{3+} para Fe^{2+} . A forma reduzida de Fe torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), ou como íons Fe^{3+} em equilíbrio com hidróxido de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) após sua oxidação. Pode também estar suspensa, adsorvida a partículas e complexada a substâncias orgânicas. Por outro lado, a forma reduzida do Fe precipita-se sob a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCO_3 e

FeS. O Mn reage de maneira semelhante ao Fe (precipita-se como $MnCO_3$, $Mn(OH)_2$ e se solubiliza principalmente como $Mn(HCO_3)_2$).

Os óxidos de Fe e Mn apresentam elevada capacidade adsorptiva de elementos traços e regulam a mobilidade e o transporte de íons em diversos compartimentos do ecossistema (biota, solo, rios, lagos e oceanos) (Cornell & Schwetmann, 1996).

Segundo Förstner & Wittmann (1981), as formas mais comuns dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn em sistemas aquáticos são $Fe(OH)_3$, Fe_3O_4 (magnetita), $FeOOH$ (amorfo), e α - $FeOOH$ (goethita). As espécies de Mn são geralmente formadas por misturas de compostos de Mn (II), Mn (III) e Mn (IV), sejam na forma de óxidos ou sais principalmente os de sódio.

Na zona de contato água-sedimento, a liberação do Fe e Mn ocorre principalmente sob condições anaeróbicas, porém, pode ocorrer de forma limitada sob condições aeróbicas. A mobilização dos íons metálicos de Fe e Mn, pode também ocorrer induzida por agentes orgânicos complexantes e através de atividades metabólicas de organismos, principalmente de bactérias (Förstner & Wittmann, op.cit.).

Cátions que apresentam dimensões físicas semelhantes ao Fe^{2+} e Fe^{3+} ou Mn^{2+} e Mn^{3+} , tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , são retidos nos óxidos com diferentes graus de afinidade (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

A adsorção específica de MP nos óxidos de Mn segue a ordem: $Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni$ (Gilkes & McKenzie, 1988).

Cornell & Schwertmann (1996) sugeriram que a afinidade da goethita em reter metais pode ser descrita como: $Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn$. Para a hematita, segue-se a mesma seqüência, porém o Pb apresenta como o metal adsorvido com maior intensidade, seguido do Cu. O Pb, o Cu e o Zn são adsorvidos preferencialmente em óxidos e frações orgânicas do solo em relação a Cd, Ni e Co (Ross, 1994).

Ao longo dos pontos selecionados do estuário do rio Maracanã os valores médios da concentração do Fe total e biodisponível apresentaram uma distribuição assimétrica (figura 26). O Fe total apresentou uma pequena variação (valor mínimo de 3,43 % e máximo de 4,56%), com o valor médio de $4,14 \pm 0,24$ % deslocado em direção ao valor máximo e com cauda inferior alongada indicando valores um pouco abaixo da média, porém sem variações significativas. Com relação a sua fração biodisponível este

metal sofreu pequenas variações com seu valor médio ($1,66 \pm 0,1$ %) próximo aos valores mínimo (1,48 %) e máximo (1,90 %).

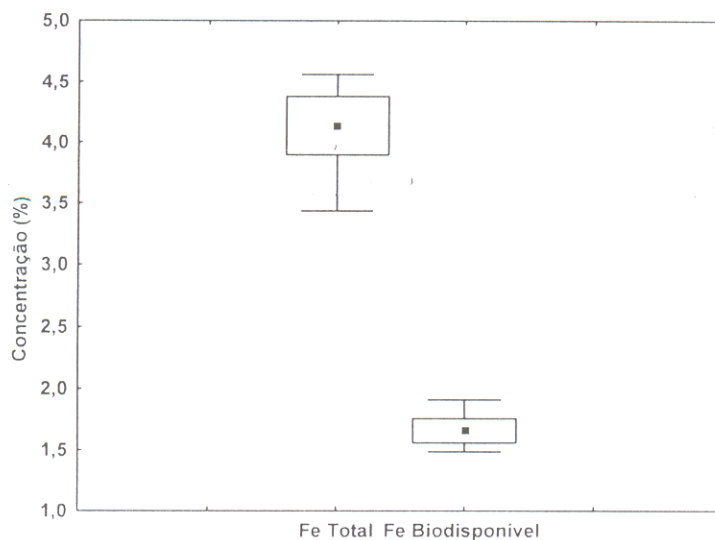


Figura 26: Variação do Fe total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

As figuras 27-a e 27-b mostram a distribuição do Fe total e biodisponível ao longo dos pontos selecionados no estuário do rio Maracanã, onde se pode observar que para estas duas formas geoquímicas analisadas o ferro não apresentou uma distribuição regular, com o menor valor de Fe total observados na estação M25 e o maior na estação M12, porém sem grandes variações. Já o Fe biodisponível apresentou o menor valor nas estações M03, M05, M08, M25, M27, M28, e o maior na estação M18, também sem variações significativas entre os pontos de amostragem.

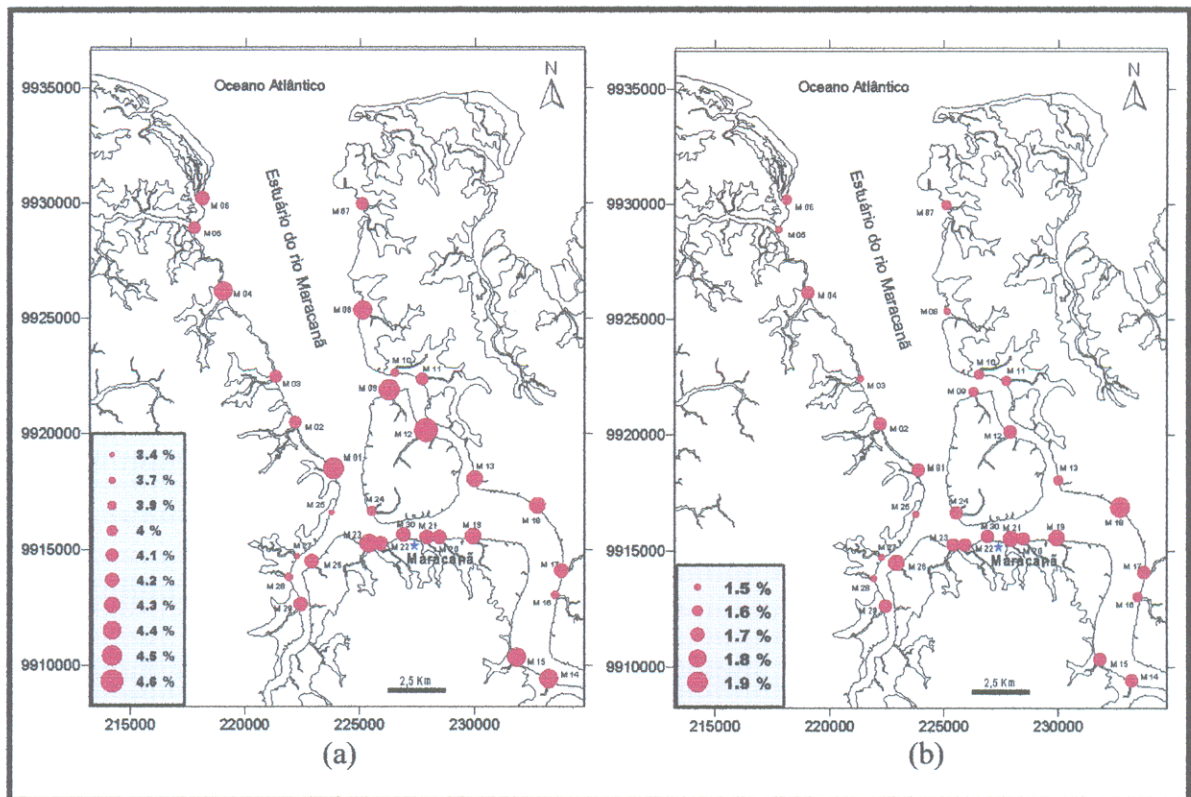


Figura 27: Distribuição do Fe total (a) e biodisponível (b) em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Comparando o valor médio ($4,14 \pm 0,24$ %) da fração total deste metal com a média dos valores de concentração de outras áreas de Brasil e do mundo, observou-se que a mesma é inferior os valor médio (1,74 %) encontrado em sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA (Carvalho, 2002). Porém semelhante ao valor médio ($3,7 \pm 1,29$ %) encontrado em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), assim como semelhante ao valor de referência (4,03%) determinado para sedimentos do rio Ganges na Índia (Singh et al., 2003), a média mundial deste metal (4,10 ppm) encontrada em sedimentos (Bowen, 1979), e um pouco abaixo do valor de background mundial deste elemento (4,67%) para folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961).

Com relação à fração biodisponível, o Fe apresentou um valor médio de $1,66 \pm 0,1$ %, valor este semelhante ao valor médio ($1,45$ %) encontrado na camada superficial ($41,5-0$ cm) de um testemunho localizado em uma região consideradas não impactadas do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001).

Com relação ao percentual de biodisponibilidade, o Fe apresentou uma distribuição assimétrica com seu valor médio ($39,94 \pm 2,53$ %) deslocado no sentido do maior valor, porém sem variações significativas (mínimo de $34,88\%$ e máximo de $44,19\%$) (Figura 36). Sendo este valor médio inferior ao valor médio de 70% de biodisponibilidade encontrada por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA.

A dispersão dos valores de concentração de Mn total e biodisponível no estuário do rio Maracanã apresentaram uma distribuição simétrica, com caixa alongada indicando um elevado desvio padrão (figura 28). O Mn total apresentou uma grande variação (valor mínimo de 293 ppm e máximo de 545 ppm) com o valor médio de $423,53 \pm 74,63$ ppm. Semelhante a sua fração biodisponível que apresentou valor médio de $335,1 \pm 91,3$ ppm (valor mínimo de 168 ppm e máximo de 449).

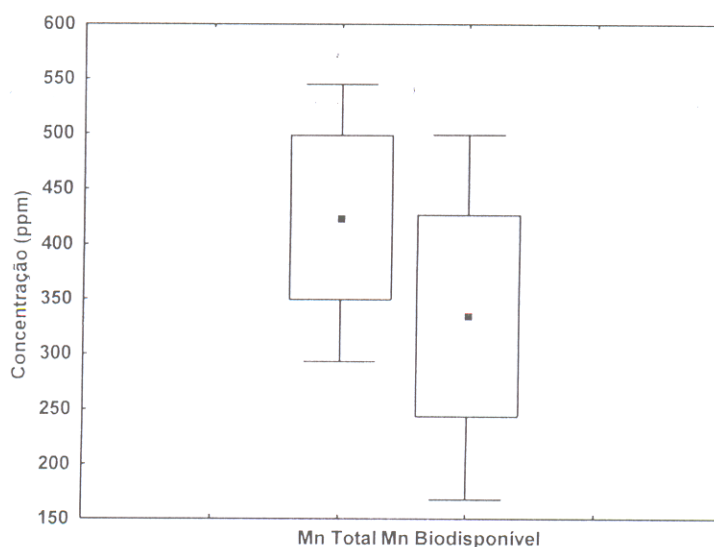


Figura 28: Variação do Mn total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

As figuras 29-a e 29-b mostram a distribuição do Mn total e biodisponível no estuário do rio Maracanã, onde se pode observar que para estas duas formas geoquímicas analisadas o Mn não apresentou uma distribuição regular, com os menores valores de Mn total observados nas estações M07, M08, M25, e os maiores nas estações M04, M12 e M26, porém sem grandes variações. Já Mn biodisponível apresentou os menores valores nas estações M07, M08, M25, M28, e os maiores nas estações, M18 e M23, também sem variações significativas entre os pontos de amostragem.

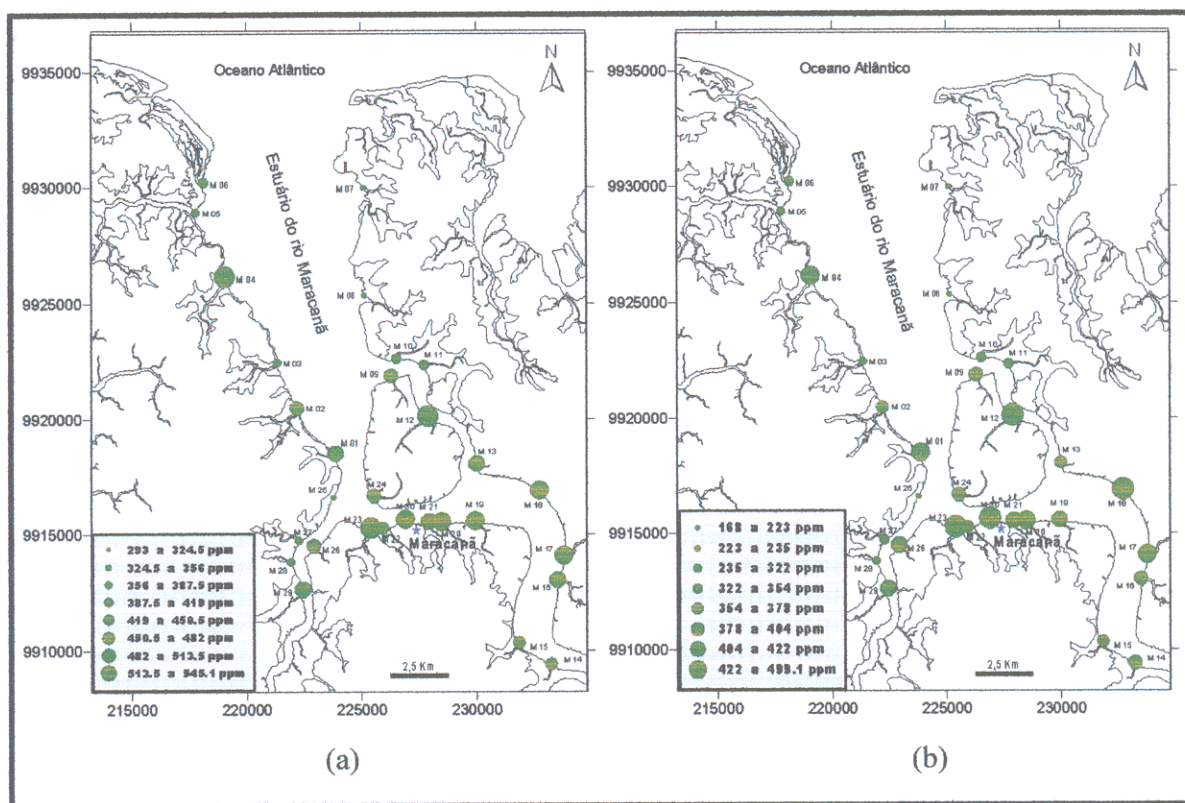


Figura 29: Distribuição do Mn total (a) e biodisponível (b) em pontos selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

O valor médio da fração total deste metal ($423,53 \pm 74,63$ ppm) foi superior ao valor médio (1740 ppm) encontrado em sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA (Carvalho, 2002). Porém inferior aos valores

médios encontrado por Singh et al. (2003), 1764 ppm para valores de referência em sedimentos do rio Ganges na Índia. Lima (2004), $612,28 \pm 234,37$ ppm para sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas. Turekian & Wedepohl (1961), 850 ppm para o valor médio mundial de background do manganês para folhelhos e argilas. Bowen (1979) para o valor médio encontrado para os sedimentos mundiais (770 ppm).

Em relação à fração biodisponível, o manganês apresentou um valor médio de $335,1 \pm 91,3$ ppm, valor este semelhante ao valor médio (438,1 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região consideradas não impactadas do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001). Assim como aos $360,75 \pm 197,91$ ppm encontrados em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004).

O manganês apresentou o maior percentual de biodisponibilidade dentre todos os metais analisados, apresentando uma distribuição assimétrica com seu valor médio ($77,73 \pm 9,72$ %) deslocado no sentido do maior valor, com valor mínimo de 57,29 e máximo de 91,56 (Figura 36). Este elevado percentual de biodisponibilidade é sugerido, pois este metal possui uma grande mobilidade no seu transporte devido sua dinâmica e oxi-redução. Este percentual elevado é similar ao percentual médio de 67% encontrado por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA, assim como ao percentual médio ($56,7 \pm 14,35$ %) encontrado nos sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004).

No estuário do rio Maracanã não foram encontradas evidências de contaminação antrópica associadas aos metais ferro e manganês nas duas frações geoquímicas analisadas, desta forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal, e a mesma esta localizada dentro de uma área de proteção ambiental é possível considerar que os dados obtidos para estes metais no estuário do rio Maracanã em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao "background" característico desta região.

6.5.6 - Níquel

O Ni pertence ao Grupo VIII B e é um metal razoavelmente duro com um fraco brilho amarelado, em parte devido à camada de óxido autoprotetora. É maleável e dúctil, possuindo ainda boa condutividade térmica e elétrica. Seus estados de oxidação variam de -1 a +4, mas no estado natural aparece como +2 (Mahan, 1995).

O Ni tem como principal origem geoquímica as rochas magmáticas (máficas e ultramáficas) que contêm até 3600 ppm do elemento. As rochas alcalinas e sedimentares apresentam baixos teores do metal. As emissões atmosféricas variam de 2 a 80 kg.km⁻².ano⁻¹, provenientes de combustão de petróleo. O Ni pode também ser incorporado ao solo através do uso de calcários e de fertilizantes fosfatados, que podem conter até 300 ppm do metal. Nos biossólidos, sua presença deve-se aos esgotos de indústrias que o utilizam em ligas metálicas, em baterias e compostos eletrônicos, cosméticos e catalisadores (McGrath, 1995).

Nos sedimentos este metal pode ser depositado pelos processos de precipitação, complexação, adsorção sobre as argilas e também agregado a biota. Parte do Ni é transportado pelos rios e estuários até os oceanos. Partículas suspensas fornecem cerca de 135 x 10⁷ Kg/ano. Lixo Industrial e municipal, e partículas radioativas atmosféricas, contribuem com 0,38 x 10⁷ e 2,5 x 10⁷ Kg/ano, respectivamente (WHO, 1991).

A utilização do Ni e de seus compostos na indústria é muito diversificada. A aplicação mais importante é na fabricação do aço inoxidável, pois o Ni é um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, sais e álcalis (Sunderman Jr. et al., 1989^{xxiii} apud Oliveira, 2003).

O Ni é utilizado como uma das camadas base na galvanoplastia do Cr, para que o Cr possa ficar aderido ao Fe, a peça de Fe é inicialmente recoberta com Cu, em seguida, com Ni e finalmente com o Cr. O metal Ni é também utilizado como catalisador

^{xxiii}SUNDERMAN Jr. F.W.; HOPFER, S.M.; SWEENEY, K.R.; MARCUS, A.H.; MOST, B.M.; CREASON, J. Níquel absorption and kinetics in human volunteers. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Washington, v. 191, p.5-11, 1989.

em reações de hidrogenação para a fabricação de margarina, a partir de gorduras vegetais líquidas (Schaker et al., 1987^{xxiv} apud Ortiz, 2000), entre outros.

No ambiente aquático, a toxicidade pelo Ni indica tolerâncias que variam amplamente e são influenciados por vários fatores, entre eles o pH e o efeito sinérgico. Segundo a CETESB (1996) a toxicidade crônica para peixes varia de 380 a 730 µg Ni/L, sendo que, em concentrações de 0,51 µg Ni/L, pode causar danos a uma série de vegetais, como tomate e frutas cítricas.

Nos pontos selecionados do estuário do rio Maracanã os valores médios da concentração do Ni total e biodisponível apresentaram uma distribuição assimétrica (figura 30). O Ni total apresentou uma pequena variação (valor mínimo de 44 ppm e máximo de 53 ppm), com o valor médio de $48,77 \pm 2,27$ ppm deslocado em direção ao valor máximo. Assim como, o Ni biodisponível que teve seu valor médio ($8,03 \pm 0,56$ ppm) próximo ao valor mínimo (7 ppm) e máximo (9 ppm).

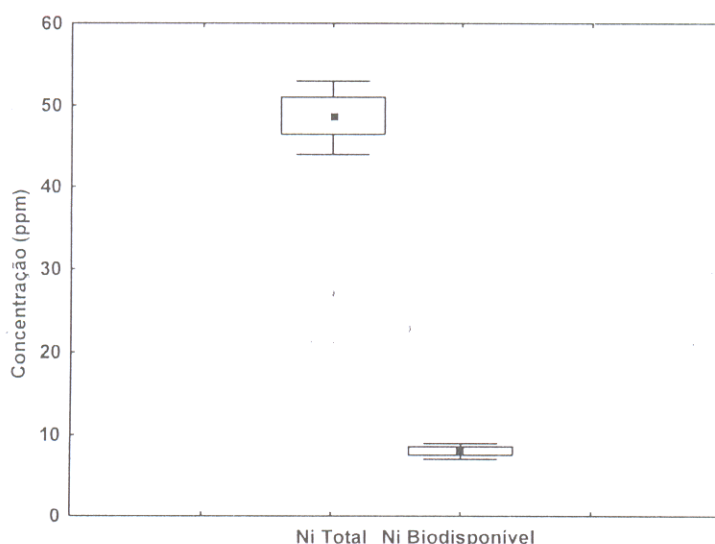


Figura 30: Variação do Ni total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

^{xxiv}SCHAKER, A.R.; AVENS, L.R.; PADILHA, D.D.; ROMERO, D.A.; WORL, L.A. Magnetic separation for environmental metals remediation. In: Separation of elements. K.L. Nash, 1987. 157-169.

A figura 31-a apresentada abaixo mostra que na maioria dos pontos de amostragem a distribuição do Ni total foi centrada dentro do valor da média, com o menor valor observado na estação M25 e o maior nas estações M27 e M30, porém sem apresentar uma distribuição regular nem variações significativas. Fato, também observado para o Ni biodisponível, que teve o valor mínimo nas estações M03, M05 e M25, e máximo nas estações M08, M18, M21, M22 e M23 (figura 31-b).

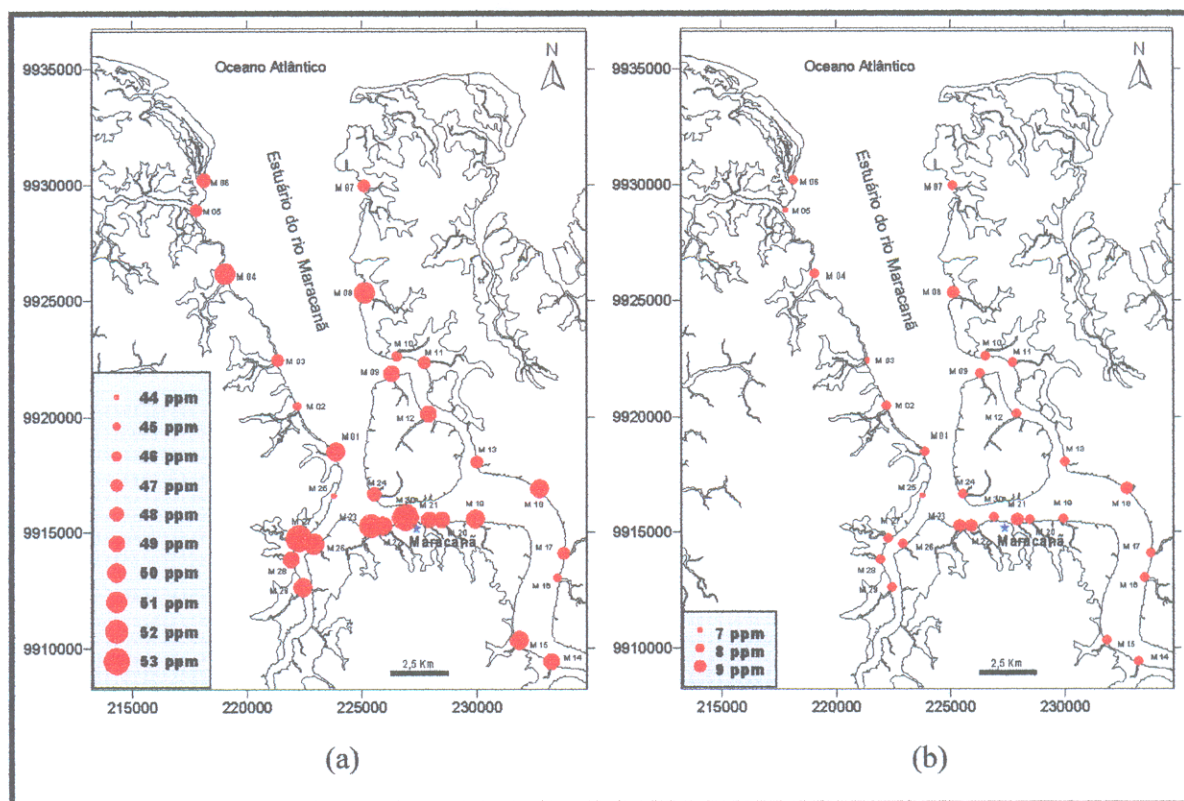


Figura 31: Distribuição do Ni total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Comparando o valor médio ($48,77 \pm 2,27$ ppm) da fração total deste metal com as concentrações médias encontradas em outras áreas do mundo, observou-se que a mesma é similar ao valor encontrado por Siegel & Kravitz (2001), 51 ppm em amostras de “background para sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico, assim como a média do valor de referência (47 ppm) encontrado nos sedimentos da bacia do rio Ganges na

Índia (Singh et al., 2003), e aos valores médios de referência encontrados por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Médio (41 ± 8 ppm), Médio-Baixo (65 ± 10) e Baixo rio Tiete (52 ± 10) no estado de São Paulo.

Superior ao valor médio (35 ppm) encontrado para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da Iha do Cumbu – PA (Carvalho, 2002), e aos valores médios de referência encontrados para sedimentos fluviais das regiões do Alto rio Tiete (20 ± 6) e da represa Ponta Nova (26 ± 6 ppm) e Ribeirão do Campo (25 ± 7 ppm) localizada em área de proteção ambiental no estado de São Paulo (Nascimento op. cit.).

Porém inferior ao valor de referência (70 ppm) encontrado em amostras de sedimentos da época pré-industrial para Lagos da Europa, USA e Canadá (Hakanson, 1980) e ao valor de background do níquel (68 ppm) estabelecido para os folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961).

Em relação à fração biodisponível, a concentração média deste metal obtido para região ($8,03 \pm 0,56$ ppm) foi similar ao valor médio (7,2 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região considerada não impactada do lago Água Preta-PA (Carvalho, 2001), e inferior ao nível de “background” (30 ppm) encontrado em sedimentos da época pré-industrial em áreas litorâneas e no mar sueco (Swedish EPA, 2005).

O Ni apresentou um baixo potencial de biodisponibilidade, com seu valor médio ($16,55 \pm 0,97\%$) deslocado no sentido do menor valor, porém sem grandes variações (mínimo de 14,89% e máximo 18,37%) (Figura 36). Este valor médio foi inferior aos 32 % de biodisponibilidade encontrado por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA.

Comparando às concentrações de Ni biodisponível (Tabela 06), com os valores estabelecidos nos VGQS/NOAA observou-se que todos os valores encontram-se abaixo do Er-L (20,90 ppm) e Er-M (51,60 ppm) estabelecidos por esta agência ambiental. Neste caso pode-se considerar que raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para vida aquática deste estuário.

Ao longo dos pontos selecionados no estuário do rio Maracanã não foi encontrado evidências de contaminação antrópica associadas a este metal nas duas

frações geoquímicas analisadas, assim como, variações significativas em sua concentração total e biodisponível, sendo assim, considerando que esta região faz parte de uma área de proteção ambiental é possível considerar que os dados obtidos para metal no estuário do rio Maracanã em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao “background” característico desta região.

6.5.7 - Chumbo

O Pb juntamente com o carbono, o silício, o germânio e o estanho formam o grupo 14 da tabela periódica. É encontrado no seu estado natural em depósitos minerais, de onde são extraídos de 3 a 10 % de Pb. É um MP de cor cinza prateada, macio, flexível e maleável, funde-se a 327,5 °C, tem número atômico 82, peso atômico 207,19 e densidade de 11,35 g/cm³ (Malavolta, 1994; Ohweiler, 1971).

Todas as rochas da crosta terrestre contêm Pb. A concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia de 10 a 40 ppm, ao passo que nas rochas ultramáficas e sedimentos calcários variam de 0,1 a 10 ppm. As fontes naturais de Pb (erosão e emissão vulcânica) produzem em torno de 19.000t/ano e as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em 400.000t/ano (Malavolta, 1994).

As características geoquímicas do Pb, em alguns casos, assemelham-se ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca em minerais e sítios de sorção (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

O Pb é um elemento calcofílico e sua forma geológica primária na natureza é a galena, PbS (Kabata-Pendias & Pendias, 2000), cuja mineração visa também o aproveitamento de outros metais a ela associados, como Ag, Au, Zn, Cd, Bi, As e Sb. Outros minérios de Pb são: anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃), piromorfita [Pb₅(PO₄)₃Cl] e mimetesita [Pb₅(AsO₄)₃Cl]. Como os principais minérios de Pb, galena, cerussita e anglesita, são de composição extremamente variável, existem diversas técnicas de mineração (Greenwood & Earnshaw, 1989).

Quando o Pb é lançado no meio ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a se

acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (Sauve et al., 1997).

Segundo Florence, 1982^{xxv} apud Bruno 2000, na água doce o Pb forma compostos de baixa solubilidade com muitos ânions, como hidróxidos, carbonatos, sulfetos e muito pouco com sulfatos; também forma complexos moderadamente estáveis com ácidos húmicos e flúvicos. Na água salgada, há tendência para formar complexos com cloretos e hidróxidos. O Pb pode sofrer metilação nos sedimentos aquáticos naturais, onde forma diversos derivados orgânicos, resultando em sérias implicações de toxicidade aos seres humanos, pois estes compostos são mais tóxicos do que os sais inorgânicos de Pb.

No ambiente aquático (lagos, rios e oceanos), a deposição de Pb é proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de Fe e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 1999). Neste ambiente, a concentração de Pb dissolvido é baixa, porque o Pb tende a formar compostos com ânions (hidróxidos, carbonatos, sulfatos, e fosfatos) que apresentam baixa solubilidade e tendem a precipitar (Mundell et al., 1989^{xxvi} apud ATSDR, 1999).

A quantidade de Pb que fica em solução nas águas superficiais, depende do pH e do conteúdo de sais dissolvidos na água. Cálculos de equilíbrio mostram que em pH >5.4, a solubilidade total do Pb é aproximadamente 30 µg/L em águas ricas em Ca e Mg e aproximadamente 500 µg/L em águas pobres em Ca e Mg. Íons sulfatos, se presentes em água doce, limitam a concentração de Pb na solução através da formação de sulfato de Pb. Em pH acima de 5.4, o carbonato de Pb, $PbCO_3$ e $Pb_2(OH)_2CO_3$, limitam sua concentração, sendo que a concentração de carbonato é

^{xxv} Florence, T.M. 1982. The especiation of trace elements in water. *Talanta*. 29:3445

^{xxvi} Mundell JA, Hill KR, Weaver JW II. 1989. In situ case history: Leachable lead required precipitation immobilization. *Hazardous Waste Management* 23-27.

dependente da pressão parcial do dióxido de carbono, pH e temperatura (EPA, 1986^{xxvii} apud ATSDR, 1999).

Uma fração significativa de Pb carregado pelas águas dos rios é transportada na forma de partículas como carbonato, óxidos, ou hidróxidos Pb, e outros compostos adsorvidos ao material particulado. O Pb talvez ocorra também como íons sorvidos (absorvidos e adsorvidos), a cobertura de sedimento superficial, ou pode ser transportada como parte de MO viva ou não-viva (Getz et al., 1977^{xxviii} apud ATSDR, 1999).

A química do Pb em soluções aquosas é altamente complexa porque este elemento pode ser encontrado em uma multiplicidade de formas. O Pb tem uma tendência a formar composto de baixa solubilidade com os ânions maiores encontrados nas águas superficiais naturais, e sua solubilidade nessas águas é dependente do pH e da quantidade de sais dissolvidos, que em seqüência, é dependente do pH, da pressão parcial de CO₂ e da temperatura da água. No meio ambiente, a forma divalente do Pb (Pb²⁺) é a espécie iônica estável. Hidróxidos carbonatos, Sulfetos, e muito raramente sulfato podem atuar no controle da solubilidade e precipitação do Pb da água. A um pH <5.4, o sulfato de Pb limita a concentração de Pb (EPA 1979^{xxix} apud ATSDR, 1999).

Segundo Malavolta (1994), os principais parâmetros que influenciam a disponibilidade do Pb no ambiente são: a textura do solo (sedimento) com o aumento do teor de argila e, conseqüentemente, uma maior capacidade de troca catiônica; o pH baixo influencia nos mecanismos de solubilidade e disponibilidade; e a M.O. é eficaz na fixação do Pb.

O Pb é um dos metais tóxicos mais presentes entre os existentes. Ele não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica conhecida, e visto que não há necessidade biológica demonstrada, e que ele é tóxico para a maioria dos organismos vivos, a

^{xxvii}EPA. 1986. Air quality criteria for lead. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA 600/8-83-028F.

^{xxviii}Getz LL, Haney AW, Larimore RW, et al. 1977. Transport and distribution in a watershed ecosystem. In: Boggess WR, ed. Lead in the environment: Chapter 6. Washington, DC: National Science Foundation. Report No. NSF/RA-770214, 105-133.

^{xxix}EPA. 1979. The environmental lead problem: An assessment of lead in drinking water from a multimedia perspective. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA 570/9-79-003, NTIS PB-296556

principal preocupação no momento é em que dose o Pb pode se tornar tóxico (Goyer 1996).

O Pb é também tóxico para toda a biota aquática, e, embora não seja considerado um dos metais de maior mobilidade no meio ambiente, ainda há evidências consideráveis mostrando a biodisponibilidade de Pb associado a sedimentos para espécies que se alimentam nesse compartimento (Bryan & Langston, 1992). Além disso, o Pb pode ser acumulado diretamente de águas salgadas e doces, especialmente em organismos filtradores que utilizam as brânquias como a principal rota de ingestão de nutrientes (Sadiq, 1992).

No estuário do rio Maracanã os valores de concentração encontrados para o Pb total e biodisponível apresentaram uma distribuição assimétrica (figura 32). O Pb total apresentou uma pequena variação (valor mínimo de 42 ppm e máximo de 48 ppm), com o valor médio de $45,63 \pm 1,69$ ppm deslocado em direção ao valor máximo. Por outro lado, o Pb biodisponível teve o valor médio de $15,13 \pm 0,78$ ppm deslocado no sentido do menor valor, sem variações acentuadas (mínimo de 14 ppm e máximo de 17 ppm).

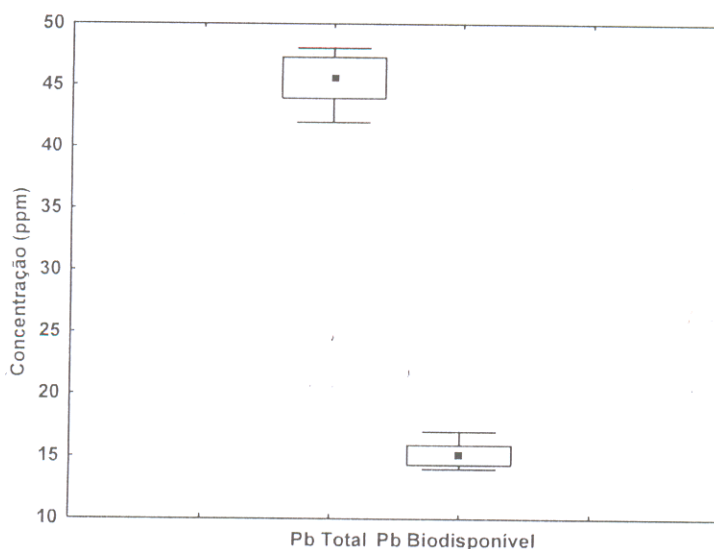


Figura 32: Variação do Pb total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

A distribuição do Pb total e biodisponível mostrou-se de forma não regular. Com o menor valor de Pb total, observado na estação M09 e o maior nas estações M04, M08, M17, M19, mais sem grandes variações. Para o Pb biodisponível o menor valor foi verificado nas estações M02, M03, M05, M11, M25, M27, e o maior na estação M18 também sem variações significativas entre os pontos de amostragem (figura 33-a e 33-b).

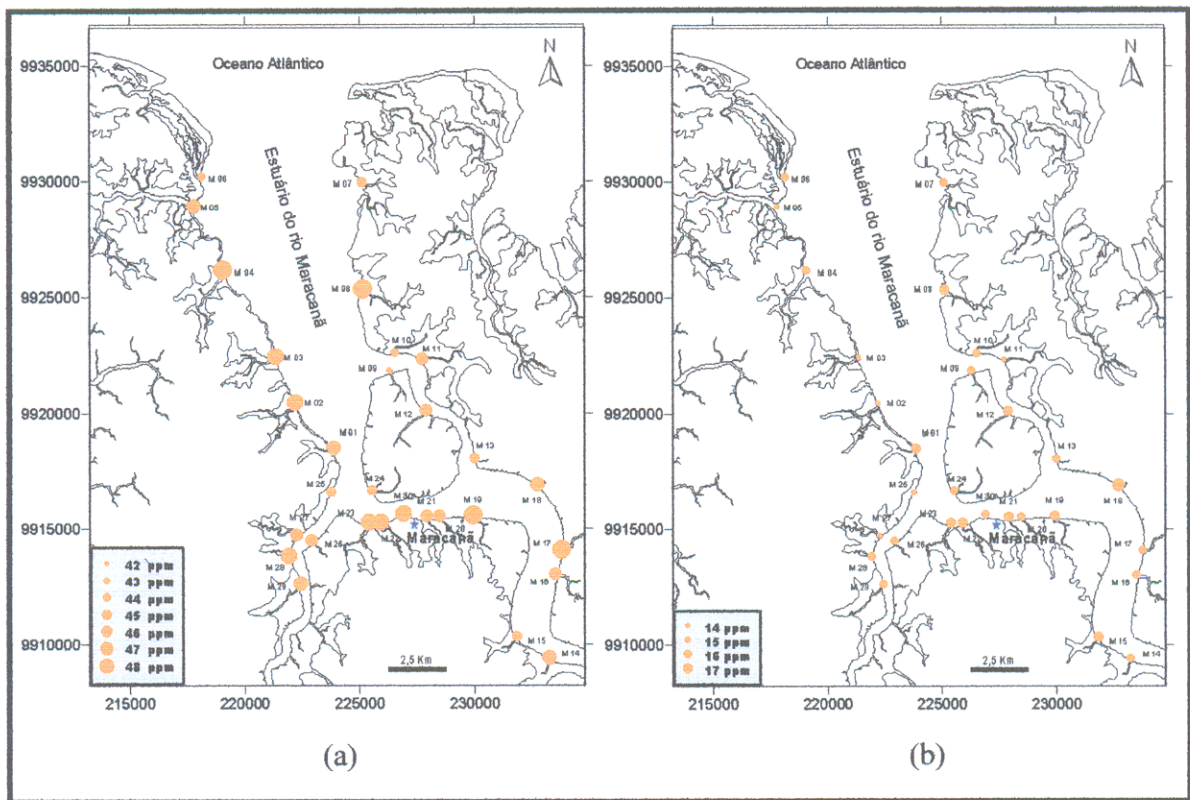


Figura 33: Distribuição do Pb total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Comparando o valor médio ($45,63 \pm 1,69$ ppm) da fração total deste metal com a concentração média encontrada em outras áreas do mundo, observou-se que a mesma foi similar aos valores de referência encontrados por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Médio-Baixo Tiete (117 ± 42 ppm) e Baixo Tiete (189 ± 49 ppm) no estado de São Paulo.

Superior aos valores ao valor médio de “background” (17 ppm) encontrado para sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico (Siegel & Kravitz, 2001), assim como ao valor médio referência (22 ppm) encontrado nos sedimentos da bacia do rio Ganges na Índia (Singh et al., 2003), a média mundial deste metal (19 ppm) encontrada em sedimentos (Bowen, 1979) e no valor médio do background mundial (20 ppm) dos folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961), ao nível médio de referência para sedimentos fluviais das regiões do Médio (44±14 ppm) Tiete em São Paulo (Nascimento op. cit.).

Porém inferior ao valor de referência (70 ppm) encontrado em amostras de sedimentos da época pré-industrial para Lagos da Europa, USA e Canadá (Hakanson, 1980), assim como inferior ao valor médio (54 ppm) encontrado por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo nas proximidades da ilha do Cumbu- PA, aos níveis médios de referencia para sedimentos fluviais das regiões do Alto Tiete (61±9 ppm) (Nascimento op. cit.), a média das concentrações naturais obtidas nas represas de Ponta Nova (64±5 ppm) e de Ribeirão do Campo (58±6 ppm) localizadas em área de proteção ambiental no estado de São Paulo (Nascimento op. cit.).

Com relação à fração biodisponível deste metal, o valor médio obtido para região (15,13±0,78 ppm) foi semelhante ao valor médio (17,7 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região considerada não impactada do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001), assim como ao nível de “background” do estuário do rio Joanes-BA (18,73 ppm) por Santos et. al. 1997. Porém encontra-se abaixo dos níveis de “background” (25 ppm) de sedimentos da época pré-industriais em áreas litorâneas e no mar sueco (Swedish EPA, 2005).

O Pb apresentou um percentual de biodisponibilidade com valor médio (33,22±1,90%) bem centralizado, e sem grandes variações (mínimo 29,79% e máximo 36,96%) (Figura 36). Valor este próximo ao percentual médio de 32% encontrado por Carvalho (2002) para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA.

Fazendo uma comparação do Pb biodisponível nas amostras (Tabela 06), com os valores estabelecidos nos VGQS/NOAA, VGQS/AAC, observou-se que todos os

valores encontrados de Pb biodisponível encontram-se abaixo do Er-L (46,7 ppm) e Er-M (218 ppm) estabelecidos pela NOAA, e do TEL (30,2 ppm) e PEL (112 ppm) estabelecido pela AAC. Neste caso pode-se considerar que raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para vida aquática da região.

No estuário do rio Maracanã como o esperado, não foi encontrado evidências de contaminação antrópica associadas ao metal chumbo nas duas frações geoquímicas analisadas, desta forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal, e a mesma estar localizada dentro de uma área de proteção ambiental é possível considerar que os dados obtidos para metal chumbo no estuário do rio Maracanã em sua fração total e biodisponível representam o valor próximo ao “background” característico desta região.

6.5.8 - Zinco

O Zn é um dos elementos mais comuns encontrados na Terra. Pode ser encontrado no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos. O Zn distribui-se pelo ar, água e solo como resultado de processos naturais e atividades humanas. Pertence ao grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Cd e o Hg, apresenta ponto de fusão de 419,5°C e de ebulição 908°C. Quando aquecido a 100-150°C, torna-se maleável, a 210°C torna-se quebradiço e pulverizável. Ao ser queimado ao ar, gera chama verde azulada. É lentamente atacado por ácido sulfúrico e clorídrico, e agentes oxidantes ou íons metálicos como Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} aceleram o processo. Reage lentamente com amônia e ácido acético, e rapidamente com ácido nítrico. Reage com hidróxidos alcalinos formando zincatos, que são geralmente hidroxicomplexos como $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ATSDR, 2003; Mattiazzo-Prezotto, 1994).

O Zn não mostra valência variável, ou seja, apresenta apenas o estado de oxidação II (Lee, 1991). Assim, como o Cd e Hg, o Zn tem grande afinidade por ligantes contendo S (Greenwood & Earnshaw, 1989). Ocorre na forma livre e combinado na forma de ZnS (Blenda), ZnCO_3 (Smithsonita), ZnO (Zincita) e Calamina, sendo que a principal ocorrência de Zn no mundo vem da mineralização de sulfetos de Zn (ZnS),

muitas vezes associado a sulfetos de outros metais, principalmente Pb, Cd, Cu e Fe (Smith et al., 1995).

Segundo Mattiazzo-Prezotto (1994), entre os metais mais usados pela indústria, o Zn ocupa o quarto lugar, atrás de Fe, Al e Cu. Esse uso intensivo é função, principalmente, de suas características de superplasticidade. A maior parte do Zn produzido é utilizada na confecção de fôrmas para a indústria automobilística, elétrica e de ferramentas. Uma liga consistindo de 78% Zn e 22% Al é tão forte quanto aço, mas de fácil moldagem como plástico, por isso o Zn metálico tem muitas aplicações na indústria.

O Zn é usado como revestimento de Fe e outros metais para prevenir a corrosão. O Zn metálico é também misturado com outros metais para formar ligas, como, por exemplo, latão e bronze. A liga de Zn e de Cu é usada para produzir moedas (Goodwin, 1998).

Óxido de Zn é um material único na civilização moderna, sendo muito usado na confecção de tintas, produtos de borracha, cosméticos, e indústria farmacêutica. Devido às suas propriedades óticas, ZnS é utilizado na confecção de mostradores luminosos, aparelhos de raios-x, telas de televisão e lâmpadas fluorescentes. Zn também é usado como endurecedor para cimento e concreto (Mattiazzo-Prezotto, 1994).

O Zn ocorre nas águas superficiais como íons divalente Zn^{2+} onde forma hidretos iônicos, carbonatos e complexos orgânicos (Kadlec & Knight, 1996), e pode ocorrer na forma dissolvida ou particulada. Na forma dissolvida, o Zn pode ocorrer como íon livre (hidratado), como complexo dissolvido, ou como compostos com vários graus de estabilidade. O Zn em suspensão (insolúvel) pode ser dissolvido com mudanças nas condições da água (pH, Eh, especiação da solução) ou possivelmente no material em suspensão (ATSDR, 2003).

Em águas ricas em oxigênio, o Zn é transferido para os sedimentos através da adsorção a hidróxidos de Fe, óxidos de Mn, argilo-minerais e MO. A eficiência desses materiais na remoção do Zn da água varia de acordo com a concentração do pH, potencial redox (Eh), salinidade, concentração natural de complexos ligantes, capacidade de troca catiônica e a concentração do Zn. A precipitação de compostos de Zn solúvel mostra-se ser importante somente sob condições redutoras em águas

altamente poluídas. Geralmente, a baixos valores de pH, o Zn ficara na forma de íon livre. O íon livre (Zn^{2+}) tende a ser adsorvido e transportado pelo material em suspensão em águas não poluídas. Em águas poluídas, nas quais as concentrações de Zn são elevadas, a remoção do Zn pela precipitação de hidróxidos é possível, especialmente quando o pH é maior que 8. Em ambientes anaeróbicos e na presença de íons sulfito, há precipitação do sulfito de Zn (EPA 1979^{xxx} apud ATSDR op.cit.).

O transporte do Zn no ambiente aquático é controlado por espécies aniônicas. Nas águas naturais, agentes complexantes, assim como ácidos húmicos, podem liga-se ao Zn, e a estabilidade destes complexos é dependente do pH da água e da natureza do complexo. A dissociação do complexo pode determinar o total de íon Zn livre na solução. Os complexos de Zn com ácidos húmicos pode ser 50% dissociado em pH 5.5 e a taxa de dissociação pode ser maior com uma diminuição no pH. Então, à medida que o pH da água diminui, a concentração de íons Zn aumenta na água na mesma proporção em que o Zn é liberado do sedimento (Guy & Chakrabarti, 1976^{xxxi} apud ATSDR, 2003).

Nos solos e sedimentos, em condições de pH igual a 7,7, o zinco se hidroliza e é facilmente adsorvido pela argila, carbonatos ou óxidos. Em condições aeróbicas o Zn^{+2} é predominante para pH ácido e nas condições anaeróbicas forma ZnS entre pH 1 a 14 (Quináglia 2001).

No estuário do rio Maracanã, a distribuição das concentrações de Zn total e biodisponível apresentaram-se de forma assimétrica (Figura 34). Com a dispersão dos valores médios do Zn total ($78,83 \pm 3,44$ ppm) e biodisponível ($29,43 \pm 1,65$ ppm) deslocando-se no sentido do maior valor, porém sem variações significativas.

^{xxx}EPA. 1979. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Planning and Standards. EPA 440/4-79-029a

^{xxxi}Guy R.D. & Chakrabarti C.L. 1976. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*.54:2600-2611.

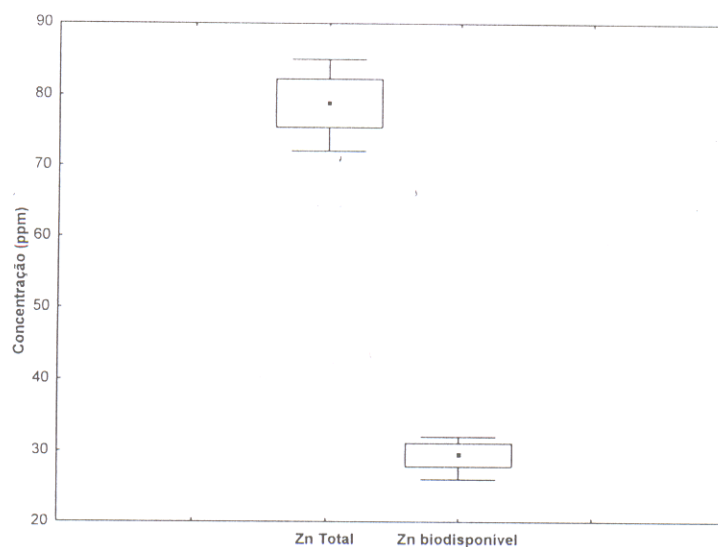


Figura 34: Variação do Zn total e biodisponível nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

Na maioria dos pontos de amostragem a distribuição do Zn total foi centrada dentro do valor da média, com o menor valor observado na estação M24, e o maior nas estações M30, porém sem apresentar uma distribuição regular (figura 35-a). Fato, também observado para o Zn biodisponível, que teve seu valor mínimo na estação M02 e máximo nas estações M18, M22, M23, M26 (figura 35-b).

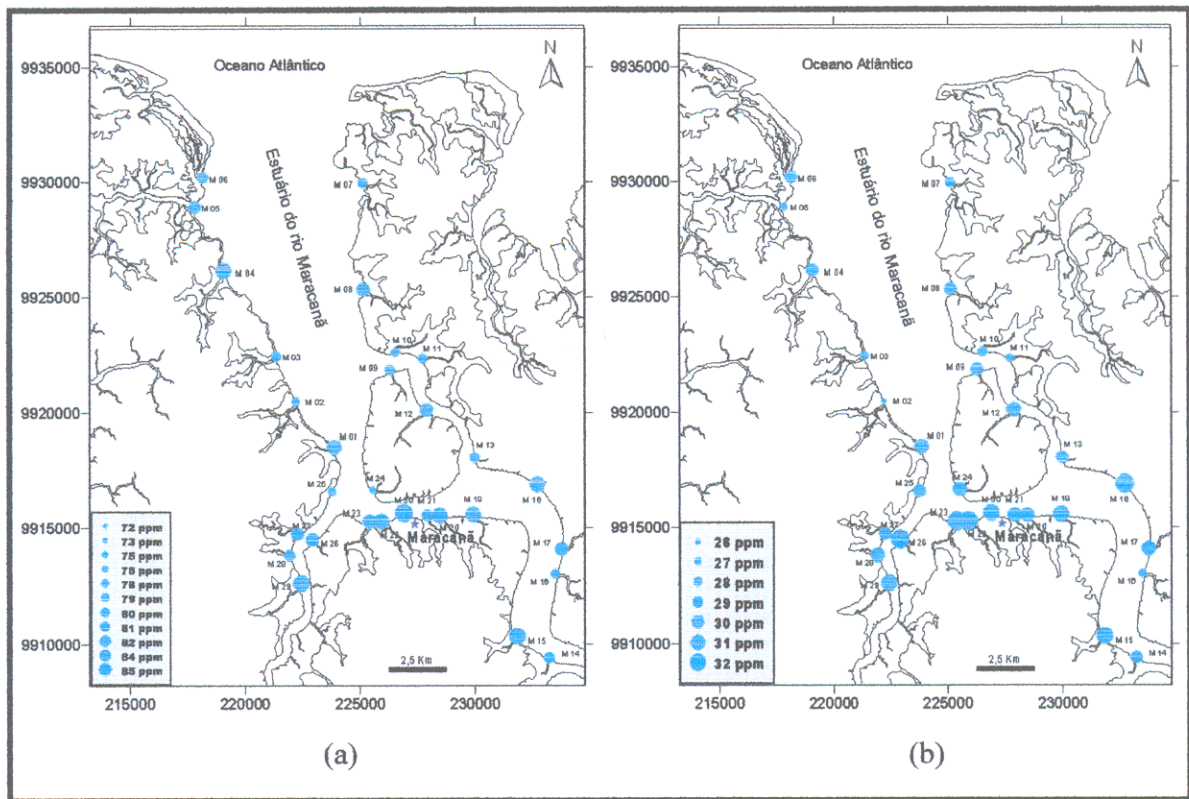


Figura 35: Distribuição do Zn total (a) e biodisponível (b) nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Comparando o valor médio ($78,83 \pm 3,44$ ppm) da fração total deste metal com a concentração média encontrada em outras áreas do mundo, observou-se que a mesma foi similar aos valores de referência encontrados por Nascimento (2003) para sedimentos fluviais das regiões do Alto Tiete (82 ± 16 ppm) e Baixo Tiete (73 ± 9 ppm) assim como similar aos valores médios das concentrações naturais obtidas pelo mesmo autor para nas represas de Ponta Nova (74 ± 7 ppm) e de Ribeirão do Campo (90 ± 14 ppm) localizadas em área de proteção ambiental no estado de São Paulo.

Superior ao valor médio (32 ppm) encontrados para sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da Ilha do Cumbu-PA (Carvalho, 2002). Porém, inferior ao valor de referência (175 ppm) para amostras de sedimentos da época pré-industrial para Lagos da Europa, USA e Canadá (Hakanson, 1980), assim como inferior ao valor médio de "background" (96 ppm) de sedimentos do mar Kara no Oceano Ártico

(Siegel & Kravitz, 2001), aos níveis de referência de ambientes fluviais das regiões do Médio (104 ± 10 ppm) e Baixo-Médio (126 ± 31 ppm) Tiete em São Paulo (Nascimento op. cit.), ao valor médio ($112,4 \pm 35,84$) encontrado em sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), ao valor de background do Zn (95 ppm) estabelecido para os folhelhos e argilas (Turekian & Wedepohl, 1961), e para a média (95 ppm) de sua concentração nos sedimentos mundiais (Bowen, 1979).

Com relação à fração biodisponível, o valor médio do Zn obtido para região ($29,43 \pm 1,65$ ppm) foi semelhante ao valor médio (29,6 ppm) encontrado na camada superficial (41,5-0 cm) de um testemunho localizado em uma região considerada não impactada do lago Água Preta-PA (Pereira, 2001). Superior aos níveis de "background" (23,57 ppm) encontrados no estuário do rio Joanes-BA (Santos et al., 1997), porém encontra-se abaixo dos níveis de "background" (85 ppm) encontrados em sedimentos da época pré-industriais em áreas litorâneas e no mar sueco (Swedish EPA, 2005).

Com relação ao percentual de biodisponibilidade o Zn apresentou uma distribuição assimétrica com seu valor médio ($37,41 \pm 1,62$ %) deslocado no sentido do menor valor, porém sem grandes variações (mínimo de 34,18 e máximo de 41,67) (Figura 37). Este valor médio é superior ao percentual de $18,62 \pm 3,89$ % encontrado para sedimentos superficiais da Plataforma Continental do Amazonas (Lima, 2004), porém inferior ao percentual médio de 73% encontrado em sedimentos superficiais de fundo localizados nas proximidades da ilha do Cumbu-PA (Carvalho, 2002).

Comparando os valores das concentrações de Zn biodisponível de todas as amostras (Tabela 06), com os valores estabelecidos nos VGQS/NOAA e VGQS/AAC observou-se que todos os valores encontrados, encontram-se abaixo do Er-L (150 ppm) e Er-M (410 ppm) estabelecidos pela NOAA e do TEL (124 ppm) e PEL (271 ppm) estabelecido pela AAC. Neste caso pode-se considerar que raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para vida aquática da região.

No estuário do rio Maracanã, não foram encontradas evidências de contaminação antrópica associadas ao metal zinco nas duas frações geoquímicas analisadas, desta forma, devido à região não apresentar variações significativas na concentração deste metal, e a mesma está localizada dentro de uma área de proteção

ambiental é possível considerar que os dados obtidos para este metal representam o valor próximo ao "background" característico desta região.

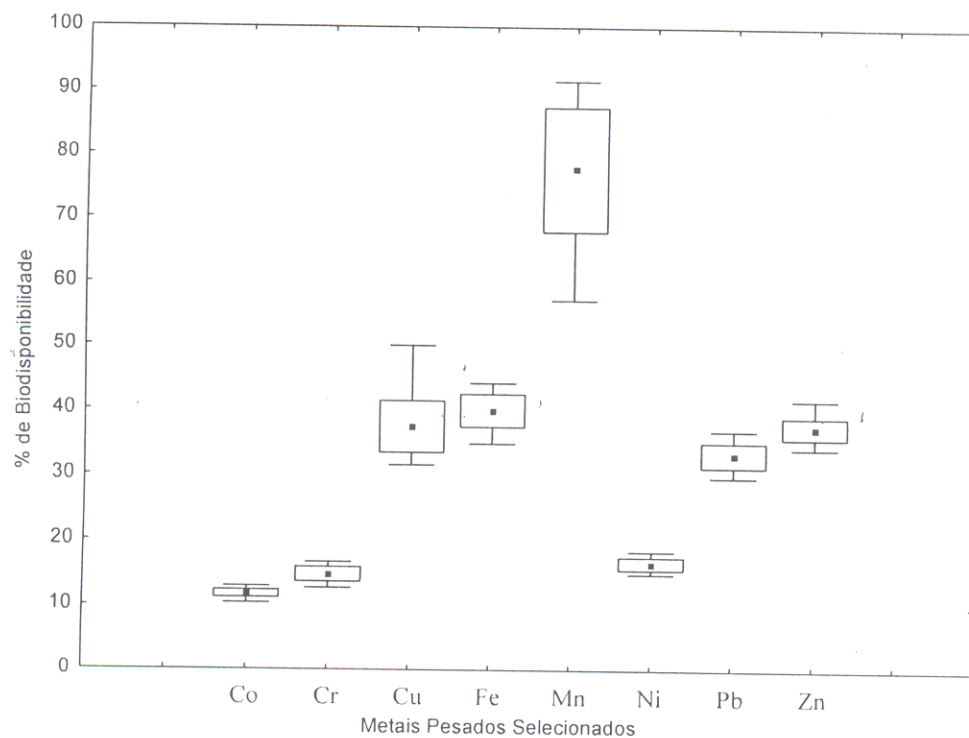


Figura 36: Variação do percentual de biodisponibilidade de metais pesados selecionados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã.

Tabela 06: Concentração da MO, pH e MP (Fração Total e Móvel)

Amostra	MO (%)	pH	Cd Total (ppm)	Cd Móvel (ppm)	Co Total (ppm)	Co Móvel (ppm)	Cr Total (ppm)	Cr Móvel (ppm)	Cu Total (ppm)	Cu Móvel (ppm)	Fe Total (%)	Fe Móvel (%)	Mn Total (ppm)	Mn Móvel (ppm)	Ni Total (ppm)	Ni Móvel (ppm)	Pb Total (ppm)	Pb Móvel (ppm)	Zn Total (ppm)	Zn Móvel (ppm)
M 01	6,2	6,8	ND	ND	53,0	6,0	148,0	20,0	21,0	9,0	4,5	1,7	470,0	415,0	50,0	8,0	47,0	16,0	81,0	30,0
M 02	6,4	6,9	ND	ND	47,0	6,0	134,0	21,0	18,0	9,0	4,1	1,7	430,0	331,0	45,0	8,0	47,0	14,0	74,0	26,0
M 03	6,2	6,8	ND	ND	49,0	6,0	129,0	17,0	19,0	7,0	4,1	1,5	333,0	232,0	47,0	7,0	47,0	14,0	76,0	27,0
M 04	6,3	7,1	ND	ND	52,0	6,0	143,0	21,0	21,0	8,0	4,4	1,7	515,0	406,0	51,0	8,0	48,0	15,0	82,0	29,0
M 05	6,2	6,8	ND	ND	48,0	5,0	134,0	18,0	21,0	7,0	4,0	1,5	333,0	225,0	47,0	7,0	46,0	14,0	79,0	27,0
M 06	5,5	6,6	ND	ND	49,0	6,0	141,0	18,0	17,0	7,0	4,1	1,6	357,0	235,0	48,0	8,0	43,0	15,0	78,0	29,0
M 07	4,2	7,0	ND	ND	49,0	6,0	137,0	21,0	18,0	7,0	4,1	1,6	301,0	184,0	47,0	8,0	44,0	15,0	76,0	28,0
M 08	4,5	6,9	ND	ND	53,0	6,0	146,0	22,0	20,0	8,0	4,3	1,5	293,0	168,0	51,0	9,0	48,0	16,0	80,0	29,0
M 09	4,2	6,8	ND	ND	51,0	6,0	143,0	19,0	18,0	6,0	4,5	1,6	449,0	374,0	49,0	8,0	42,0	15,0	76,0	29,0
M 10	4,2	6,7	ND	ND	48,0	6,0	142,0	19,0	20,0	7,0	3,9	1,6	363,0	309,0	46,0	8,0	43,0	15,0	75,0	28,0
M 11	4,1	6,9	ND	ND	49,0	6,0	139,0	18,0	18,0	6,0	4,1	1,6	358,0	240,0	47,0	8,0	45,0	14,0	75,0	27,0
M 12	4,7	6,8	ND	ND	52,0	6,0	149,0	21,0	19,0	7,0	4,6	1,7	524,0	450,0	49,0	8,0	45,0	16,0	80,0	30,0
M 13	5,4	6,7	ND	ND	51,0	6,0	142,0	20,0	20,0	7,0	4,2	1,6	454,0	352,0	47,0	8,0	44,0	15,0	76,0	29,0
M 14	4,8	6,5	ND	ND	52,0	6,0	149,0	21,0	20,0	9,0	4,4	1,7	413,0	354,0	49,0	8,0	46,0	15,0	78,0	29,0
M 15	5,8	6,6	ND	ND	53,0	6,0	149,0	21,0	20,0	7,0	4,4	1,7	413,0	340,0	50,0	8,0	44,0	16,0	84,0	31,0
M 16	5,4	6,6	ND	ND	49,0	6,0	131,0	19,0	17,0	6,0	3,9	1,6	451,0	354,0	45,0	8,0	45,0	15,0	75,0	27,0
M 17	5,5	6,5	ND	ND	49,0	6,0	133,0	22,0	19,0	7,0	4,2	1,7	499,0	408,0	47,0	8,0	48,0	15,0	80,0	30,0
M 18	4,9	6,8	ND	ND	54,0	7,0	144,0	24,0	19,0	7,0	4,3	1,9	502,0	456,0	50,0	9,0	46,0	17,0	82,0	32,0
M 19	5,6	7,1	ND	ND	54,0	6,0	139,0	22,0	19,0	7,0	4,2	1,8	501,0	403,0	50,0	8,0	48,0	16,0	82,0	31,0
M 20	5,8	6,8	ND	ND	53,0	6,0	144,0	21,0	19,0	7,0	4,1	1,7	494,0	404,0	49,0	8,0	45,0	15,0	83,0	30,0
M 21	5,8	7,0	ND	ND	52,0	6,0	143,0	22,0	19,0	7,0	4,1	1,8	468,0	378,0	49,0	9,0	45,0	16,0	78,0	30,0
M 22	6,0	6,9	ND	ND	53,0	6,0	145,0	23,0	20,0	7,0	4,2	1,7	416,0	322,0	50,0	9,0	47,0	16,0	82,0	32,0
M 23	5,6	7,1	ND	ND	55,0	7,0	152,0	23,0	20,0	7,0	4,4	1,7	545,0	499,0	52,0	9,0	47,0	16,0	81,0	32,0
M 24	4,9	7,0	ND	ND	49,0	6,0	136,0	20,0	17,0	6,0	4,0	1,7	433,0	376,0	48,0	8,0	44,0	15,0	72,0	30,0
M 25	5,7	7,1	ND	ND	46,0	5,0	126,0	20,0	17,0	7,0	3,4	1,5	295,0	169,0	44,0	7,0	44,0	14,0	73,0	29,0
M 26	5,5	6,7	ND	ND	52,0	6,0	144,0	23,0	19,0	8,0	4,1	1,8	444,0	393,0	51,0	8,0	45,0	15,0	80,0	32,0
M 27	5,3	6,8	ND	ND	50,0	6,0	136,0	21,0	19,0	6,0	3,7	1,5	351,0	246,0	53,0	8,0	45,0	14,0	79,0	29,0
M 28	6,0	6,7	ND	ND	51,0	6,0	131,0	21,0	18,0	6,0	3,9	1,5	334,0	223,0	49,0	8,0	47,0	15,0	78,0	30,0
M 29	5,8	6,6	ND	ND	53,0	6,0	138,0	22,0	18,0	7,0	4,1	1,7	470,0	385,0	50,0	8,0	46,0	15,0	84,0	31,0
M 30	6,0	6,8	ND	ND	53,0	6,0	143,0	22,0	19,0	7,0	4,1	1,7	497,0	422,0	53,0	8,0	47,0	15,0	85,0	31,0
Média	5,40	6,82	-	-	50,97	6,00	140,33	20,73	18,97	7,10	4,15	1,65	423,53	335,10	48,77	8,07	45,60	15,13	78,80	29,47
Mínimo	4,06	6,48	-	-	46,00	5,00	126,00	17,00	17,00	6,00	3,40	1,50	293,00	168,00	44,00	7,00	42,00	14,00	72,00	26,00
Máximo	6,41	7,13	-	-	55,00	7,00	152,00	24,00	21,00	9,00	4,60	1,90	545,00	499,00	53,00	9,00	48,00	17,00	85,00	32,06
D. Padrão	0,70	0,18	-	-	2,31	0,37	6,56	1,70	1,19	0,84	0,25	0,10	74,63	91,30	2,27	0,52	1,65	0,78	3,45	1,66

ND - Não Detectado

6.6 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Com os resultados obtidos no estuário do rio Maracanã, foram realizadas duas análises de componentes principais, uma para avaliar a correlação entre os metais totais e outra para verificar a correlação entre os metais biodisponíveis, pH e MO.

Na análise dos componentes principais entre os metais totais observou-se que as duas primeiras componentes (PC1 e PC2) explicaram juntas cerca de 58% da variância original (tabela 07 e figura 37). A primeira componente (PC1) explicou 46% da variância total destacando-se o Cu (-0,66), Ni (-0,81), Co (-0,92), Cr (-0,82), Zn (-0,83), Pb (-0,47), Fe (-0,76), Mn (-0,65). Os sinais iguais que indicam uma correlação positiva ao longo da PC1 para esses elementos, que são a principal fonte de variação no conjunto de amostras. Essas fortes correlações positivas entre todos os metais analisados indicam provavelmente que os mesmos são oriundos da mesma matriz mineralógica.

A segunda componente (PC2) explicou cerca de 12% da variância total e apresentou como principais elementos o Pb (0,77) em contraste com o Cr (-0,46), mostrando no estuário do rio Maracanã houve um aumento na concentração de Pb com a diminuição dos valores de Cr.

Tabela 07: Pesos e variância explicada pelas duas primeiras componentes principais da análise da concentração de metais totais nos sedimentos superficiais do estuário do rio Maracanã. Os valores mais significativos estão em negrito.

<i>Variável</i>	<i>PC1</i>	<i>PC2</i>
<i>Cu</i>	-0,66	0,23
<i>Ni</i>	-0,81	0,13
<i>Co</i>	-0,92	-0,05
<i>Cr</i>	-0,82	-0,46
<i>Zn</i>	-0,83	0,27
<i>Pb</i>	-0,47	0,77
<i>Fe</i>	-0,76	-0,35
<i>Mn</i>	-0,65	-0,24
<i>Variância (%)</i>	46%	12%

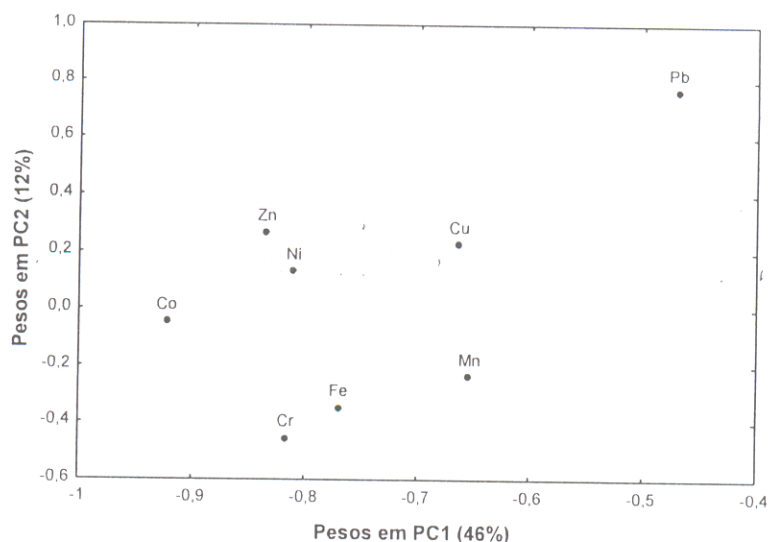


Figura 37: Pesos das variáveis nas duas primeiras componentes principais dos dados de metais totais nos sedimentos do estuário do rio Maracanã.

A análise de componentes principais com os dados de metais biodisponíveis, pH e MO nas duas primeiras componentes (PC1 e PC2) juntas explicaram cerca de 64% da variância original (tabela 08 e figura 39). A primeira componente (PC1) explicou 46% da variância total, destacando-se Ni (-0,74), Co (-0,75), Cr (-0,85), Zn (-0,82), Pb (-0,83), Fe (-0,88) e o Mn (-0,75). Os sinais iguais que indicam uma correlação positiva ao longo da PC1 para esses elementos, que são a principal fonte de variação no conjunto de amostras, porém não apresentando nenhuma correlação significativa com o Cu, o pH e MO. A MO e o Cu não apresentaram uma forte influência na primeira componente, mas destacaram-se na segunda (PC2), que explicou 18% da variância total, com pesos de 0,87 e 0,79 respectivamente, indicando uma forte correlação entre este metal e a MO. Segundo Förstner & Wittmann (1981), a redução de sulfetos durante a mineralização da MO leva a produção de HS^- . Com isso sulfetos metálicos insolúveis podem se formar quando traços do íon HS^- estão presentes nas água intersticiais dos sedimentos, o que reduziria significativamente a mobilidade do cobre, fazendo com que este fique adsorvido ao sedimento.

Tabela 08: Pesos e variância explicada pelas duas primeiras componentes principais da análise de MO, pH e metais potencialmente biodisponíveis nos sedimentos no estuário do rio Maracanã. Os valores mais significativos estão em negrito.

<i>Variável</i>	<i>PC1</i>	<i>PC2</i>
M. O.	0,01	0,87
pH	-0,08	0,31
Cu	-0,18	0,79
Ni	-0,74	-0,36
Co	-0,75	-0,23
Cr	-0,85	0,10
Zn	-0,82	-0,09
Pb	-0,85	-0,09
Fé	-0,88	0,22
Mn	-0,75	0,20
Variância (%)	46%	18%

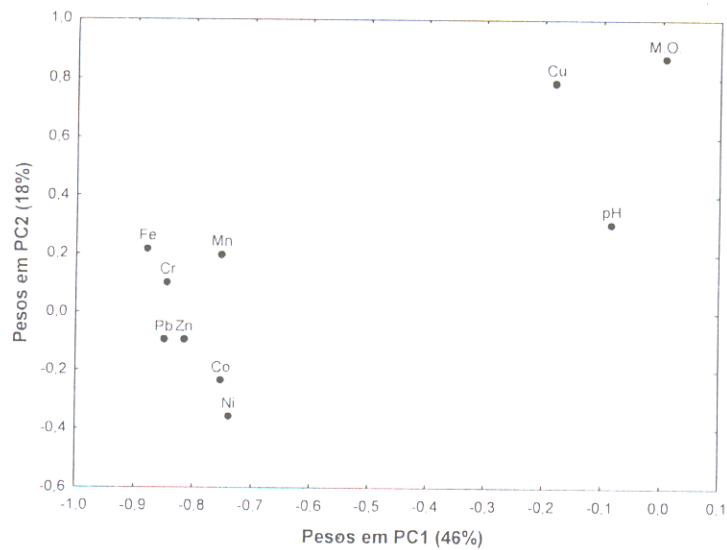


Figura 38: Pesos das variáveis nas duas primeiras componentes principais dos dados de metais biodisponíveis, pH e MO nos sedimentos superficiais de fundo no estuário do rio Maracanã.

7. CONCLUSÕES

- 1) Registrou-se nesse estudo a predominância das frações silte-argila em relação à fração areia, com exceção das amostras localizadas nas proximidades da foz deste estuário ou aquelas que estão sofrendo intensos processos hidrodinâmicos (ambientes de alta energia). Assim, conclui-se que as regiões mais propícias ao acúmulo de MP estão localizadas nas partes mais internas desse estuário, por serem mais protegidas, e com isso, favorecerem o acúmulo de sedimentos finos (silte+argila), que apresentam maior afinidade com os MP.
- 2) Os argilominerais identificados por difração de raio-x na fração sedimentar menor que 2 μm foi semelhante em todos os pontos de amostragem caracterizando a presença de caulinita, illita e esmectita.
- 3) De um modo geral o teor de MO nos sedimentos foram distribuídas de forma homogênea, porém com menores valores na margem direita, próximo à foz deste estuário, local este que está sofrendo intenso processo erosivo. Na análise de componentes principais ao longo da PC2 (18% da variância total) observou-se que a MO obteve uma forte correlação com o Cu biodisponível, indicando a influência da MO na dinâmica deste metal.
- 4) O pH não apresentou variações significativas, oscilando entre fracamente alcalino e fracamente ácido, assim como, nenhuma correlação significativa com os metais biodisponíveis analisados para região, demonstrando desta forma que o mesmo não está influenciando na dinâmica dos mesmos nos sedimentos de fundo deste estuário.
- 5) A concentração dos MP biodisponíveis analisados para a região encontram-se abaixo dos VGQS estabelecidos pela Agência Ambiental do Canadá (AAC), e pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) indicando que raramente deve ocorrer algum efeito adverso para biota da região.

- 6) Segundo a análise de componentes principais realizada para os metais totais, ao longo da PC1 (46% da variância total) os mesmos apresentam uma forte correlação entre si, indicando que são originários da mesma matriz mineralógica.
- 7) Com relação aos metais biodisponíveis observou-se que a dinâmica de todos os metais analisados, com exceção do Cu ao longo da PC1 (46% da variância total) é influenciada pela matriz mineralógica, não sofrendo nenhuma influência do pH e da MO. Diferente do Cu que como apresentado acima ao longo da PC2 sofre influência direta da MO.
- 8) Considerando que a região é uma Reserva Extrativista e que não foram encontradas evidências de contaminação antrópica associadas aos MP selecionados nas suas frações total e biodisponível no estuário do rio Maracanã, é possível considerar que os dados obtidos para as concentrações de MP selecionada nas duas frações geoquímicas analisadas, representam o valor próximo ao "background" característico desta região.
- 9) Desta forma o estuário do rio Maracanã torna-se um sítio de referência para estudos biogeoquímicos e de ecotoxicologia de sedimentos de ambientes similares na costa paraense, além do mais, os dados apresentados nesta dissertação poderão servir como subsídio para futuras investigações geoquímicas e ambientais na região, uma vez que estabeleceu faixas de concentração e relações de referências para vários MP presentes nos sedimentos de fundo deste estuário.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMANN, F. L. 1964. *Esboço para a geologia entre a cidade de Belém- rio Gurupi e Atlântico – rio Guamá*. Belém, Universidade Federal do Pará. Imprensa Universitária, 79 p., 26 fotos, 1 mapa.
- ACKERMANN, F. L. 1969. *Geologia e fisiografia da região Bragantina – Estado do Pará*. Manaus. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). p.1-90. (*Cadernos da Amazônica*, 2).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 1999. *Toxicological profile for lead*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 587p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2000. *Toxicological profile for chromium*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 461p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2003. *Draft toxicological profile for zinc*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 309p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2004 a. *Toxicological Profile for cobalt*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 486p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2004 b. *Toxicological profile for copper*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 272p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 1999. *Toxicological profile for cadmium*. Atlanta, Department of Health and Human Services, 390p. (Public Health Service).

- ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. 1996. *Chemical Principles of environmental pollution*. 2 ed. New York. Chapman & Hall. 395p.
- ALLOWAY, B.J. 1990. *Heavy metals in soils*. New York. John Wiley and Sons. 319p.
- ALMARAZ, J.S.U. 1979. *Aspectos geoquímicos e ambientais dos calcários da Formação Pirabas - Estado do Pará*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências, 198 p. (Tese de Doutorado).
- ALMEIDA, S.S. 1995. Ecossistemas de manguezal na Amazônia: Uma abordagem ecológica sobre a presença humana, a flora e a fauna. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, 1: 1-15.
- ALVES, M.A.M.S. 2001. *Morfodinâmica e sedimentologia da Praia de Ajuruteua - NE do Pará*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 104 p. (Dissertação de Mestrado).
- ANGINO & BILLINGS. 1972. *Atomic absorption spectroscopy in geology*. Amsterdam, Elsevier Publishing. 191p.
- ARAI, M., TRUCKENBRODT, W., NOGUEIRA A.C.R., GOES, A.M., ROSSETI, D.F. 1994. Novos dados sobre a estratigrafia e ambiente deposicional dos sedimentos Barreiras, NE do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 4., Belém 1994. *Anais...* Belém, SBG, p-185-187.
- ARAÍ, M., UESEGUI, N., ROSSETTI, D.F., GÓES, A.M. 1988. Considerações sobre a idade do Grupo Barreiras, no Nordeste do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 35., Belém, 1998. *Anais...* Belém, SBG. v.2, p. 738-750.
- BAIRD, C. 1995. *Environmental chemistry*. New York, W. H. Ferman and Company. 484p.

- BARBOSA, G.V. & PINTO, M.N. 1973. Geomorfologia In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL. *Folha SA-23 São Luís e parte da folha SA-24 Fortaleza: Geologia, geomorfologia, vegetação e uso potencial da terra*. Rio de Janeiro-RJ, DNPM. p. 24-26.
- BATISTA, M.J.A.F. 2003. *Comportamento de Elementos Químicos no Sistema Rocha-solo-sedimento-planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. Aveiro. Universidade de Aveiro. (Tese de Doutorado). Disponível em: <http://www.igm.ineti.pt/edicoes_online/teses/teses/mjb/mjb.htm>. Acesso em: 17 mar. 2005.
- BEVILACQUA, J.E. 1996. *Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do rio Tietê-SP*. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto de Química. 171p. (Tese de Doutorado).
- BEZERRA, P.E.L. 1991. Geologia. In: FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Geografia do Brasil (Região Norte)*. Rio de Janeiro. Diretoria de Geociências. v. 3, 307 p.
- BIRCH, G.F., TAYLOR, S.E., MATTHAI, C. 2001. Small-Scale Spatial and Temporal variance in the concentration of heavy metal in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental pollution*, 113: 357-372.
- BIRCH, G.F. & TAYLOR, S.E. 2002. Assessment of possible sediment toxicity of contaminated sediments in Port Jackson, Sydney, Australia. *Hydrobiology*, 472:19-27.
- BORG, H. 1995. Trace elements in lakes. In: SALBY, B. & STEINNES, E. (ed.) *Trace elements in natural water*. USA, CRC press, Boca Raton. p.177-201.
- BOURG, A.C.M. & LOCH, J.P.G. 1995. Mobilization of heavy metal as effected pH and redox conditions. In: SOLOMONS, W. & STIGLIANI, W.M. (Ed.) *Biogeochemistry of pollution in soils and sediments: risk assessment of delayed and nonlinear responses*. Berlin, Springer. p. 87-100.

- BROWN, G. 1979. *The X-ray identification and crystal structures clay minerals mineralogical*. London, Society Clay Mineralogical. 544p. (Society Clay mineral groups).
- BROWN, J., COLLING, A., PARK, D., PHILLIPS, J., ROTHERY, D., WRIGHT, J. 1989. *Waves, Tides and Shallow: Water Processes*. Oxford. Pergamon Press. 187 p.
- BRUNO, V.R.M. 2000. *Especiação de cobre e do chumbo em águas naturais: efeitos do material particulado e da matéria orgânica dissolvida*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 86p. (Tese de doutorado).
- BRYAN, G.W. & LANGSTON, W.J. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76: 89-131.
- CARVALHO, M.C. 2001. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no lago Água Preta, região metropolitana de Belém - Pará*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 84p. (Dissertação de mestrado).
- CARVALHO, Z.L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci-PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 75p. (Dissertação de mestrado).
- CHAPMAN, P.M., WANG, F., ADAMS, W.J., GREEN, A. 1999. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science & Thechnology*. 33 (22): 3937-3941.
- CLARK, J. 1996. *Coastal Zone Management Handbook*. New York, Lewis Publisher/CRC Press. 694 p.

- COMISSÃO INTERNACIONAL PARA OS RECURSOS DO MAR (CIRM). 1981. *III Plano Básico de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. I Plano Setorial para os Recursos do Mar (1982-1985)*. Brasília. 105 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). 1996. *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 251p. (Série Relatórios).
- CORNELL, R.M., SCHWETMANN, U. 1996. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. Weinheim, VCH. 573p.
- COSTA, J.B.S., BORGES, M.S., BEMERGUY, R.L., FERNANDES, J.M.G., COSTA JÚNIOR, P.S., COSTA, M.L., 1992. Geologia da folha Salinópolis, NE do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 37., São Paulo, 1982. *Anais...* São Paulo, SBG. p.148-149.
- COSTA, J.B.S., BORGES, M.S., IGREJA, H.L.S., PIHEIRO, R.V.L. 1991. Aspectos da Tectônica Cenozóica da Região do Salgado, Litoral nordeste do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3. Belém, 1991. *Anais...* Belém, SBG (Núcleo Norte).v.3, p.156-165.
- COSTA, J.L., VILLAS BOAS, J. M., PESTANA, J. M.N, WANDERLEY, V.J.R., ARAÚJO, A.A.F., FRIZZO, J.S. 1977. *Projeto Gurupi: relatório final de etapa*. Belém, Ministério das Minas e Energia (MME). Departamento Nacional da Produção Mineral (Convênio DNPM/CPRM), v. 2, 258 p.
- DALRYMPLE, R.W., ZAITLIN, B.B., BOYD, R. 1992. A Conceptual Model of Estuarine Sedimentation". *Journal of Sedimentary Petrology*, 62:1130-1146.
- DAVIES, J.L. 1997. *Geographical variation in coastal development*. New York, Hafner Publishing Company. 204p.
- DEL RIO, D.T. 2004. *Biossorção de cádmio por leveduras Saccharomyces cerevisiae*. Piracicaba, Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 54 p. (Dissertação de mestrado).

- DEPARTAMENTO DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). 1994. *Tábuas de Maré (Pará). Costa do Brasil e alguns portos estrangeiros*. Rio de Janeiro. p: 1-6.
- DIONNE, J. C. 1963. Towards a more Adequate Definition of the St. Lawrence Estuary. *Geomorphology*, 7: 36-44.
- D'ITRI, F.M. 1990. The biomethylation and cycling of selected metals and metalloids in aquatic sediment. In: BAUDO, R., GIESY, P., MUNTAU, H. (Ed.). *Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants*. Lewis Publishers. p. 163-214.
- DOS SANTOS, V.F. 1996. *Estratigrafia holocênica e morfodinâmica atual da planície costeira da ilha de Algodão e Marudá*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 139p. (Dissertação de Mestrado).
- DYER, K.R. 1997. *Estuaries: A physical Introduction*, 2 ed. Chichester, Wiley. 195p.
- EL-ROBRINI, M., TUMA, L.S.R., SILVA, C.A. 1992. Estudo sedimentológico das areias litorâneas do NE do Pará e NW do Maranhão. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO QUATERNÁRIO, 4., São Paulo. *Resumos*. São Paulo: SBG. V.1, p.89.
- ELEUTÉRIO, L. 1997. *Diagnostico da situação ambiental da cabeceira da Baía do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. 137p. (Dissertação de Mestrado).
- EMBRAPA. 1997. *Manual de métodos de análises de solo*. 2º ed. rev. atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 212p.
- ESTEVES, F.A. 1998. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência, FINEP. 575p.

- FERREIRA, C.S. 1966. Caracterização lito-paleontologica da Formação Pirabas, Estado do Pará. In: CONF. GEOL. GUIANAS, 6, Rio de Janeiro, 1996. *Anais...* Rio de Janeiro, DGM. v.4, p.101-111,(Avulso).
- FERREIRA, C.S. 1977. Fáceis da Formação Pirabas (Mioceno Inferior): Novos Conceitos e aplicações. *Academia Brasileira de Ciências*, 49 (2): 353.
- FERREIRA, C.S. 1982. Notas estratigráficas sobre o cenozóico marinho do estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., Belém, 1982. *Anais...* Belém, SBG. v.1, p.84-88.
- FERREIRA, C.S & CUNHA, O.R. 1957. Contribuição à paleontologia do Estado do Pará. Notas sobre a Formação Pirabas com descrição de novos invertebrados fósseis (Mollusca-Gastropoda). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, 2: 1-61.
- FONZAR, B.C. 1994. A Circulação atmosférica na América do Sul: os grandes sistemas planetários e subsistemas regionais que atingem os continentes: localização e trajetória. *Caderno Geociências*, 11: 11-33.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2 ed. Berlin, Springer Verlag. 486p.
- FÖRSTNER, U. 1989. *Contaminated Sediments*. London, Springer-Verlag, 122p.
- FOSTER, I.D.L. & CHARLESWORTH, S.M. 1996. Heavy metal in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological Processes*, 10: 227-261.
- FRANZINELLI, E. 1991. Evolução e origem da costa Atlântica do Estado do Pará. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 3. Belo Horizonte, 1991. *Publicação especial...* Belo Horizonte, ABEQUA. v.1, p.117-118.

- FRANZINELLI, E. 1992. Evolution of the geomorphology of the coast of the state of Pará, Brazil. In: PROST, M.T. (Ed.) *Évolution des littoraux de Guyane et de la Zone Caraïbe Méridionale pendant le Quaternaire*. Paris, ORSTOM. p. 203-230.
- GEYER, W.R., BEARDSLEY, R.C., LENTZ, S.J., CANDELA, J., LIMEBURNER, R., JOHNS, W.E., CASTRO, B.M., SOARES, I.D. 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. *Continental Shelf Research*, 16: 575-616.
- GIANNETTI, B.F., ALMEIDA, C.M.V.B., BONILLA, S.H., VENDRAMETO, O. 2001. Nosso cromó de cada dia: Benefícios e riscos. *Revista de Graduação da Engenharia Química*, 4(8):10-17.
- GILKES, R.J. & MCKENZIE, R.M. 1988. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In: GRAHAM, R.D., HANNAM, R.J., UREN, N.C. (Ed.) *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, kluwer Academic. p.23-35.
- GÓES, A.M. & TRUCKENBRODT, W. 1980. Caracterização faciológica e interpretação ambiental dos sedimentos Barreiras na Região Bragantina, Nordeste do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Camboriú-SC, 1980. *Anais...* Camboriú-SC, SBG. v.2, p. 766-771.
- GÓES, A.M., ROSSETTI, D.F., NOGUEIRA, A.C.R., TOLEDO, P.M. 1990. Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no Nordeste do estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi (série Ciências da Terra)*. Belém. 2: 3-15.
- GÓES FILHO, L., VELOSO, H.P., JAPIASSU, A.M.S., LEITE, P.F. 1973. Vegetação. In: BRASIL. Projeto RADAM. *Folha SA – 23 (São Luis) e parte da Folha SA – 24 (Fortaleza)*. Rio de Janeiro, DNPM. v.3, p.71-72.
- GOLDWATER, L.J. 1971. Mercury in the environment. *Scientific American*, 224 (5):15-21.

- GOMES, C.F. 1988. *Argilas. O que são e para que servem*. Lisboa, Calouste Gulbenkian. 205p.
- GOODWIN, F.E. 1998. Zinc compounds. In: KROSCWITZ J. & HOWE-GRANT M., (Ed). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. New York. John Wiley & Sons Inc. p.840-853.
- GOYER, R.A. 1996. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, H.C. (Ed). *Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, 5th edition*. McGraw-Hill. p.582-588.
- GREENWOOD, N.N. & EARNSHAW, A. 1989. *Chemistry of the elements*. Leed. University of Leed. Departament of inorganic and estrutural Chemistry. 1542p.
- GROSHROY, S., FREEDMAN, K., LARTEY, R., CITOUSKY, U. 1998. Inhibition of plant viral systemic infection by non-toxic concentrations of cadmium. *The Plant Journal*, 13(5): 591-602.
- GUSMÃO, L.F.M. 2004. *Efeitos do Cobre e Cromo na Comunidade Zooplanctônica: Um Estudo Experimental em Mesocosmos*. São Carlos, Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. 268p. (Dissertação de Mestrado).
- HAKANSON, L.1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Resource*, 14: 975-1001.
- HATJE, U. 1996. *Contaminação por metais pesados no rio dos Sinos – RS: Uma abordagem dinâmica a partir de balanço de massa*. Rio de Janeiro, Universidade Federal Fluminense. 110p. (Disertação de Mestrado).
- INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONOMICO E SOCIAL (IPARDES). 1989. *Zoneamento do litoral parnaense*. Curitiba, Ed. Fundação Edison Vieira. 175p.

- JARUP, L., PERSSON, B., ELINDER, C.G. 1997. Blood cadmium as an indicator of dose in a long-term follow-up of workers previously exposed to cadmium. *Scandinavian Journal of Work Environment and Health*. 23(1): 31- 36.
- JIMENEZ, J.A. & LUGO, A.E. 1988a. *Avicennia germinas*: black mangrove Rio Piedras. Institute of Tropical Forestry (UNESCO). 6p.
- JIMENEZ, J.A. 1988. *Laguncularia racemosa*: White mangrove Rio Piedras. Institute of Tropical Forestry (UNESCO). 4p.
- JIMENEZ, J.A. 1985. *Rhizophora mangle* (L.) red mangrove. *Rhizophoraceae. Mangrove family*. UNESCO. SO – ITF – SM, 2: 7p.
- JIMENEZ, J.A., LUGO, A.E. 1988b. *Rizophora mangle*: black mangrove. Rio Piedras. Institute of Tropical Forestry (UNESCO). 7p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 2000. *Trace elements in soils and Plants*, 4thed. Boca Raton: CRC Press. p.311.
- KADLEC, R.H. & KNIGHT, R.L. 1996. *Treatment Wetlands*. Florida, CRC Press/Lewis Publisher. Boca Roton. 893p.
- KETCHUM, B.H. 1983. *Estuaries and Enclosed Seas*. Amsterdam, Elsevier. 500p.
- KJERFVE, B. 1990. *Manual for Investigation of Hydrological Processes in Mangrove Ecosystems*. New Delhi, UNESCO-UNDP. 79 p.
- KRAUSKOPF, K.B. 1972. *Introdução à geoquímica*. São Paulo, USP-EDUSP. 311p.
- LACERDA, L.D. 1984. Manguezais: Florestas de Beira-Mar. *Revista Ciência Hoje*, 3(13): 63-70.
- LACERDA, L.D. 1999. Os manguezais do Brasil. In: VANNUCCI, M. (Ed.). *Os manguezais e nós: Uma síntese de percepções*. Edusp/ Cnpq. 276 p.

- LAPEDES, D.N. 1974. *Dictionary of scientific and technical terms*, 2.ed. New York, Mc Graw-Hill.1634p.
- LEE, J.D. 1991. *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo, Edgard Blücher. 452p.
- LEE, K. C., CUNNINGHAM, B. A., PAULSEN, G. M., LIANG, G. H., MOORE, R. B. 1976. Effects of cadmium on respiration rates and activities of several enzymes in soybean seedling . *Physiologia Plantarum*, 36: 4-6.
- LEMES, M.J.L., FIGUEIREDO FILHO, P.M., PIRES, M.A.F. 2003. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. *Química Nova*, 26 (1): 13-20.
- LIMA, E.A.R. 2004. *Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da Plataforma Continental do Amazonas no trecho entre a foz do rio Pará e Cabo Orange*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de mestrado). 110p.
- LINDE, A.R., ARRIBAS, P., SANCHEZ-GALAN, S., GARCIA-VAZQUEZ, E. 1996. Eel (*Anguilla anguilla*) and brown trout (*Salmo trutta*) target species to assess the biological impact of trace metal pollution in freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and toxicology*, 31: 297-302.
- LONG, E.R. & MCDONALD, D.D. 1998. Perspective: Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk assessment*, 4(5):1019-1039.
- LONG, E.R. & MORGAN, L.G. 1990. *The potential for biological effects of sediment – sorbed contaminants tested in the National status and trends Program*. Washington, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National oceanic and atmospheric Administration. Seattle, 346p.

- LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particule matter. *Earth Science*, 32: 235-283.
- LU, F.C. 1996. *Basic toxicology. Fundamental, target organs and risk assessment*. 3^oed. Washigton. Taylor & Francis. 358p. Toxicology, occupational medicine and environmental series.
- MAHAN, B.H. 1995. *Química: Um curso universitário*. 4ed. São Paulo, Edgard Blucher. 452p.
- MALAVOLTA, E. 1994. *Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados: mitos mistificações e fatos*. São Paulo, Produquímica. 153p.
- MANTOVANELLI, A. 1999. *Caracterização da dinâmica hidrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem*. Curitiba, Universidade Federal do Paraná. Departamento de Geologia. 152p. (Dissertação de Mestrado).
- MARQUES, M.O., DE MELO, W.J., MARQUES, T.A. 2002. Metais pesados e o uso de bio sólidos na agricultura. In: TSUTIYA, M.T. et. al. (Ed.) *Biossólidos na agricultura*. São Paulo, SABESP. p.365-403.
- MARTIN, R.B. & SINGEL, H. 1980. Bioinorganic chemistry of metal ion toxicity. In: SINGEL, H. (ed.) *Metal in ions biological systems*. New York, Marcel Dekker. 18: 21-65.
- MARTORANO, L.G., PERREIRA, L.C., CEZAR, E.G.M., PERREIRA, I.C.B. 1993. *Estudos climáticos do estado do Pará, classificação climática (KÖPPEN) e deficiência hídrica (THORNTHWHITE, MATHER)*. Belém, SUDAM / EMBRAPA, SNLCS. 53p.

- MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., BUYDENS, L.M.C. DE JONG, S. LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE, J. 1998. *Handbook of chemometrics and qualimetrics*. part A. Amsterdam, Elsevier. 302p.
- MATTIAZZO-PREZZOTO, M. E. 1994. *Comportamento do cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH*. Piracicaba, Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 197p. (Dissertação de Mestrado).
- MAURY C.J. 1925. *Fósseis terciários do Brasil com descrição de novas Formas Cretáceas*. Rio de Janeiro, Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. 665p. (Monografia 4).
- McGRATH, S.P. 1995. Chromium and nickel. In: ALLOWAY, B.J. (Ed). *Heavy metals in soils*. London, Blackwell Academic. p.152-178.
- MELO, W.J., MARQUES, M.O., SILVA, F.C., BOARETTO, A.E. 1997. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. SBCS. CD ROOM.
- MIRANDA, L.B., DE CASTRO, B.M., KJERFVE, B. 2002. *Princípios de oceanografia física de estuário*. São Paulo, USP-EDUSP. 414p.
- MOLISANI, M.M. 1999. *Geoquímica de metais pesados associados ao sedimento de fundo da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul, R.J.* Rio de Janeiro. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 64p. (Dissertação de Mestrado).
- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. *heavy metals in natural Water: Applied monitoring and impact assessment*. New York, Springer-Varlag. 268p.

- MORA, S., SHEIKHOESLAMI, M.R., WYSE, E., AZEMARD, S., CASSI, R. 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediment, Clark Fork River, Montana. *Environmental Geology and Water Research*, 14: 107-115.
- MORALES, G.P. 2002. *Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito de resíduos sólidos do Aurá*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 240p. (Tese de Doutorado).
- MOREIRA, F.R., MAIA, C.B., ÁVILA, A.K. 2002. Titanium as a chemical modifier for the determination of cobalt in marine sediments. *Spectrochimica Acta*, B57: 2141-2149.
- MUNIZ, P., DANULAT, E., YANNICELLI, B., GARCIA-ALONSO, J., MEDINA, G., BÍCEGO, M.C. 2004. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montivedeo Harbour (Uruguay). *Environment International*, 29:1019-1028.
- MURRAY, K. S. 1996. Statistical Comparisons of Heavy Metal Concentrations in River Sediments. *Environmental Geology*, 27: 54-58.
- NASCIMENTO, M.R.L. 2003. *Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos limnóticos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê-SP*. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. 111 p (Tese de Doutorado).
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). 1999. *Sediment quality guidelines developed for the national status and trends Program*. Disponível em: <<http://archive.orr.noaa.gov/cpr/sediment/SQGs.html>>. Acessado em: 07 de out. 2005.
- NOVOTNY, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. (eds.) *Heavy metals: Problems and solutions*. Springer. p.33-52.

- NRIAGU, J.A.O. 1996. A history of global metal pollution. *Science*, 272: 223-224.
- ODUM, E.P. 1986. *Ecologia*. Rio de Janeiro, Interamericana. 434 p
- ODUM, W.E. 1971. *Fundamentals of ecology* Philadelphia, W.B.Saunders Comp.. 574p.
- OHWEILER, O: A.1971. *Química Inorgânica*. São Paulo, Ed. Blucher. v.1. 250p.
- OLIVEIRA, A.H.P.1997. *Metais pesados nos arredores do depósito de lixo de Belém-PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de mestrado). 111p.
- OLIVEIRA, J.P. 2003. Níquel. In: AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A.A.M. *Metais Gerenciamento e Toxicidade*. São Paulo, Editora Atheneu. p.127-142.
- ORTIZ, N. 2000. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução*. São Paulo, Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 176p. (Tese de Doutorado).
- PALMA, J.J.C. 1979. *Geomorfologia da plataforma continental Norte brasileira*. Rio de Janeiro, Projeto REMAC. v.7. 177p. (Levantamento de Recursos Naturais).
- PASSOS, E.A. 2005. *Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do rio Sergipe*. São Cristóvão, Universidade Federal de Sergipe. Núcleo de pós graduação em Química. (Dissertação de Mestrado). 141p.
- PEREIRA, K.R. 2001. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém-PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.(Dissertação de Mestrado). 86p.

- PERILLO, G.M.E., 1995. Definition and geomorphologic classifications of estuaries. In: PERILLO, G.M.E. (Ed.) *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*. Elsevier Science BV. p.17-47. (Developments in Sedimentology).
- PETRI, S. & FULFARO, V.J. 1983. *Geologia do Brasil (Fanerozóico)*. São Paulo, Editora T. A. Queiroz & Editora da USP. 613 p.
- PINHEIRO, R.V.L. 1987. *Estudo Hidrodinâmico e Sedimentológico estuarino Guajará - Belém (PA)*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 164 p. (Dissertação de Mestrado).
- PRITCHARD, D.W. 1967. What is an Estuary: Physical View Point. In: LAUFF G.H. (Ed.). *Estuaries*. Washington, American Association For the Advance of Science. p. 3-5.
- PRITCHARD, D.W. 1955. Estuarine Circulation Patterns. *Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 81(717): 1-11.
- PRITCHARD, D.W. 1952. *Estuarine Hydrography. Advances in Geophysics*. New York, Academic Press. V1, p. 243-280.
- QUEVAUVILLER, P.H., RAURET, G., LÓPES-SÁNCHEZ, J.F., RUBIO, R., URE, A., MUTAU, H. 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment referente material (CRM 601) following a three-step sequential xetratio procedure. *The Science of the Total Environmental*, 205:223-234.
- QUINÁGLIA, G.A. 2001. *Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso*. São Paulo. Universidade de São Paulo. Faculdade de Saude Publica. 164p. (Dissertação de Mestrado).
- QUIÑONES, E. M. 2000. *Relações água-solo no sistema ambiental do estuário de Itanhaém (sp)*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. 185p. (Tese de Doutorado).

- REYNOLDS, R.C.JR. & MOORE, D.M. 1992. *X-ray Diffraction and the analysis of clays minerals*. New York, Oxford University Press. 332p.
- RICHARD, F.C. & BOURG, A.C.M. 1991. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Resources*, 25: 807- 816.
- ROSS, S.M. 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soil-plant systems. In: ROSS, S.M. (Ed.). *Toxic metals in soil-plant system*. Chichester, John Wiley. p.63-152.
- ROSSETTI, D.F., GÓES, A.M., TRUCKENBROUDT, W., GÓES, A.M. 1989. Estudo paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, Nordeste do Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra*. 1 (1): 25-74.
- ROSSI, C., PADILHA, P.M., PADILHA, C.C.F. 1998. Abersoção de cádmio e crescimento de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*, L. cv carioca). *Scientia Agrícola*, 101:7-12.
- SÁ, J.H.S. 1969. Contribuição à geologia dos sedimentos Terciários e Quaternários da Região Bragantina. *Boletim do Instituto Geológico*, 3: 21-36.
- SADIQ, M. 1992. *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. New York, Marcel Dekker Inc. 389 p.
- SANTOS, A.L.F., QUEIROZ, A.F.S., MASCARENHAS, L.S. 1997. Concentrações de metais pesados em sedimentos de manguezais do estuário do rio joanes - ba, subsídios para estudos de monitoramento em regiões do litoral norte do estado da bahia. *Sitientibus*, 17:197-204.
- SANTOS, P.S. 1989. *Ciência e Tecnologia das Argilas*, São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda. 96p.

- SANTOS, V.F. 1996. *Estratigrafia holocênica e morfodinâmica atual da planície costeira da ilha de Algodoal e Marudá*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 139p. (Dissertação de Mestrado).
- SAUVE, S., MCBRIDE, M.B., HENDERSHOT, W.H. 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 98(2): 149-155.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. 1998. Importância dos manguezais para a conservação dos estoques pesqueiros. *Jornal verde*. nº81. 24p
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. 1995. *Manguezal - ecossistema entre a terra e o mar*. São Paulo, Caribbean Ecological Research. 64p.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y & CINTRON, G. 1986. *Guia para estudo de áreas de manguezal; estrutura, função e flora*. São Paulo, Caribbean Ecological Research. 150p.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. 1978. *Soil organic matter*. New York, Elsevier. 319p.
- SCHWENDENMAN, L. 1998. *Tidal and seasonal of soil and water properties in a Brazilian mangrove ecosystem*. Germany University of Karlsruhe. 101p.
- SHI, B., ALLEN, H.E., GRASSI, M.T., HVIZHONG, M. 1998. Modeling copper partitioning in surface waters. *Water Resource*, 32: 3756-3764.
- SIEGEL, F.R. & KRAVITZ, J.H. 2001. Natural background levels of heavy metals and associated elements in trough sediment. *Geological Society of America. Annual meeting*. Boston, MA, USA, Nov. 1-10.
- SILVA, C.A. 1999. *Análise morfoestratigráfica do estuário do Rio Marapanin – NE do Pará*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 133p. (Dissertação de mestrado).

- SILVA, O.F. & LOEWENSTAIN, P., 1968. Contribuição a Geologia da Folha de São Luiz no Estado do Pará II. Novas Localidades e razão Mg-Ca do Calcário Pirabas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, 13 (17).
- SILVA JÚNIOR, O.G. 1998. *Morfoestratigrafia da planície costeira do município de São João de Pirabas (porção NW): NE do Estado do Pará*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 89p. (Dissertação de Mestrado).
- SILVÉRIO, P.F. 2003. *Bases técnico - científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório*. São Carlos; Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. 145p. (Tese de doutorado).
- SINGH, M., MÜLER, G., SINGH, I.B. 2003. Geogenic distribution and baseline concentration of heavy metals in sediments of the Ganges River, India. *Journal of Geochemical Exploration*, 80:1-17.
- SMITH, L.A., MEANS, J.L., CHEN, A., ALLEMAN, B., CHAPMAN, C.C., TIXIER JR., J.S., BRAUNING, S.E., GAVASKAR, A.R., KOYER, M.D. 1995. Remedial options for metals-contaminated sites. In: LAL, R.; KIMBLE, J.; LEVINE, E.; STEWART, B.A. (Ed.) *Soils Management and Greenhouse Effects*. Florida, Lewis Publishers - Boca Raton. p.17-33.
- SOLOMONS, W., FORSTNER, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Berlin, Springer-Verlag. 349p.
- SOLOMONS, W., KERDIJK, H., VAN PAGEE, H. KLOMP, R., SCHREUR. 1988. Behaviour and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zone. In: SEELINGER, U. et. al.(Ed). *Metals in coastal environments of Latin America*. Springer-Verlag. p.33-52.
- SORENSEN, E.M.B. 1991. *Metal poisoning in fish*. Boca Roton: CRC. 374p.

- SOUZA FILHO, P.W.M. 1995. *A Planície Costeira Bragantina (NE do Pará): Influência das Variações do Nível do Mar na Morfoestratigrafia Costeira durante o Holoceno*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 262p. (Dissertação de Mestrado).
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. 1981. *Aquatic Chemistry*. New York, John Wiley & Sons. 779p.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blücher. 317p.
- SUGUIO, K. 2003. *Geologia Sedimentar*. São Paulo, Edgard Blücher. 400p.
- SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY SWEDISH (SwedishEPA). 2005. *Environmental Quality Criteria for Coasts and Seas: Metals in Coastal and Marine Environments*. Disponível em: <<http://www.international.naturvardsverket.se/>> acessado em : 12 out. 2004
- TAVARES, T.M. & CARVALHO, F.M. 1992. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados no Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, 15(2): 147-155.
- THOREZ, J. 1976. *Practical identification of clay minerals*. Belgique, G. Letotte. 90p.
- TOREM, M.L., CUNHA, F.O., CASQUEIRA, R.G. 2002. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. *Saneamento ambiental*, 88: 46-61.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72: 175-192.
- VALE, C.C. 1999. *Contribuição aos estudos dos manguezais como indicadores biológicos das alterações geomórficas do estuário do Rio São Mateus (ES)*. São Paulo, Universidade de São Paulo. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas. 171p. (Dissertação de Mestrado).

- WAALKES, M.P. 2000. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of inorganic Biochemistry*, 79:241-244.
- WESTER RC, MAIBACH HI, SEDIK L. 1992. *In vitro* percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundamental and applied toxicology*, 19:1-5.
- WITTMANN, G. 1983. Toxic metals. In: FORSTENER, U. & WITTMANN, G. T. W. (Ed.) *Metal Pollution in the aquatic environment*. Germany, Springer-Verlag. p. 3-70.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1988. *Chromium*. Geneva: International Programme on Chemical Safety, World Health Organization. Environmental Health Criteria 200. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>>. Acesso em: 4 Jun. 2005.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1991. *Nickel*. Geneva: International Programme on Chemical Safety, World Health Organization. Environmental Health Criteria 108. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>>. Acesso em: 4 Jun. 2005.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1992. *Cadmium*. Geneva: International Programme on Chemical Safety, World Health Organization. Environmental Health Criteria 135. Disponível em: <<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/cadmium/ehc135.htm>>. Acesso em: 4 jun. 2005.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 1998. *Copper*. Geneva: International Programme on Chemical Safety, World Health Organization. Environmental Health Criteria 200. Disponível em: <<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/copper/ehc200.htm>>. Acesso em : 4 jun. 2005.

ZHOU, H.Y., PENG, X.T., PAN, J.M. 2004. Distribution, Sources and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl river estuary, China. *Continental Shelf Research*, 24: 1857-1875.