



COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS DE DIGESTÃO DE SEDIMENTOS MARINHOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO NA PLATAFORMA CONTINENTAL NORDESTE ORIENTAL BRASILEIRA

J.E. Aguiar^{1,*}, R.V. Marins¹, M.D. Almeida¹

¹Instituto de Ciências do Mar-Labomar/UFC

Avenida da abolição n. 3207, CEP: 60 165 081 Meireles Fortaleza Ceará. Fone: (85) 32426422.

*E-mail: aedvar@gmail.com

Recebido para publicação em agosto de 2007, aprovado para publicação em dezembro de 2007

ABSTRACT

This study compares total and partial sediment digestion procedures on the interpretation of metal geochemistry in sediments (<1mm fraction) from the Ceará continental shelf. Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Ba, Cr and Zn concentrations were determined by flame atomic absorption spectrophotometry. Cluster analysis showed two distinct groups of geochemical supports controlling the depositional patterns. The first one was composed by metals of continental origin: Al, Fe, Mn, Cr and Zn. The second group was formed by metals associated to marine carbonatic deposition Ni, Pb, Ba, Cu and organic matter content. Despite the differences between the absolute metal concentrations found by both digestion procedures, there was no distinction on the metal geochemistry characterization for these predominantly carbonatic marine sediments. This result indicates that the partial sediment digestion technique generates a similar geochemical characterization to the total digestion but is less time consuming and also reduces the discard of highly reactive laboratorial effluent.

RESUMO

A comparação de metodologias de digestão total e parcial da fração granulométrica (<1mm) de sedimentos da plataforma continental do Ceará foi realizada para verificação desses procedimentos sobre a interpretação da partição geoquímica dos metais no ambiente sedimentar. A determinação final dos teores dos metais Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Ba, Cr e Zn foi obtida por espectrofotometria de absorção atômica de chama. A análise estatística multivariada (Cluster Analysis) evidenciou dois grupos de suporte geoquímico determinantes das deposições sedimentares. No primeiro grupo distinguiram-se metais de origem predominantemente continental, associados a matriz mineralógica, Al, Fe, Mn, Cr, e Zn, enquanto os elementos do segundo grupo foram aqueles associados à deposição carbonática marinha Ni, Pb, Ba, Cu e a matéria orgânica. Este resultado mostrou que a digestão parcial com água-régia a 50% além de diminuir o tempo de análise, a descarga de efluente laboratorial perigoso, muito reativo e ácido, permite caracterizar a geoquímica de metais em sedimentos marinhos carbonáticos, de forma semelhante a digestão total dos sedimentos.

INTRODUÇÃO

Sedimentos marinhos representam dentro do domínio sedimentar o ponto terminal de acumulação das substâncias transportada para plataforma continental originada no intemperismo das rochas e solos, ou acrescidas posteriormente ao material em suspensão, durante o transporte pelos rios, ou ainda através da deposição atmosférica. Por essa razão esses sedimentos tornam-se um importante compartimento para avaliação das influências das descargas antrópicas para o ambiente marinho. A partir de perfis de testemunhos sedimentares ou de sedimentos superficiais é possível analisar o aumento ou decréscimo das concentrações de metais e de outras substâncias depositadas durante diferentes épocas, proporcionando a comparação entre níveis naturais e teores que indicam enriquecimento de metais por atividades antrópicas, particularmente quando esses teores são comparados a elementos normalizadores (Förstner, 1989).

A contaminação do meio ambiente marinho pode se originar de uma ampla gama de fontes antrópicas continentais. As fontes de origem terrestre contribuem globalmente com cerca de 70 a 80% da contaminação marinha, enquanto que apenas 20 a 30 % da carga de poluentes para os oceanos são oriundas das atividades localizadas *in situ* como transporte marítimo, exploração de recursos minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos (Crossland *et al.* 2005).

Dentre os principais contaminantes gerados por estas fontes encontram-se os metais, atingindo o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. Estes contaminantes representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e podem bioacumular na cadeia alimentar (Lacerda, 2002; Marins *et al.* 2004a).

As atividades portuárias contribuem com emissões significativas de metais para as

regiões costeiras em geral. Essa contribuição ocorre principalmente através de vazamentos de óleos das próprias embarcações locais ou por embarcações de diferentes origens que realizam o tráfego marítimo, da combustão de combustíveis, da lavagem de cascos dos barcos, acidentes envolvendo principalmente cargas com derivados de petróleo e demais produtos e através da atividade de dragagem nos portos para a remoção de sedimentos nos canais de navegação, liberando metais antes acumulados no sedimento para a coluna d'água (Muniz *et al.*, 2004). Em Fortaleza, Maia (2004) observou um acréscimo significativo nas concentrações de metais nas proximidades do Porto do Mucuripe, em relação às áreas mais distante da costa, principalmente, de Zn, Cu e Pb.

Dentre as fontes de metais localizadas *in situ*, a exploração de óleo e gás offshore é fonte potencial de impactos ambientais sobre os oceanos. Além do risco de acidentes durante a operação de poços, prospecção e perfuração, esta atividade pode constituir-se em fonte significativa não só de hidrocarbonetos e derivados de petróleo como também de partículas em suspensão e outras substâncias químicas, particularmente metais pesados, utilizados durante perfurações e na manutenção de equipamentos. Estas substâncias podem afetar diretamente a biota oceânica, uma vez que esta se encontra naturalmente, submetida à concentrações muito baixas de metais. Por outro lado, a grande capacidade de acumulação de metais e outros contaminantes, típica de sedimentos marinhos de granulometria fina da plataforma continental, a pequena mobilidade e elevados fatores de concentração para metais dos organismos bênticos, pode maximizar seu efeito sobre o meio marinho (Kennicutt, 1995; Chapman *et al.* 1991).

Outra fonte significativa de metais os sedimentos da plataforma continental é a liberação de esgoto doméstico. Por exemplo, as descargas estimadas de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba (RJ), através de descarga de esgoto foi de 20 e 0,07 ton.ano⁻¹ de Zn e Cd,

respectivamente (Lacerda & Molisani 2006). Na costa cearense (região metropolitana de Fortaleza), Maia (2004) observou importante acréscimo dos metais Cu, Zn, Hg, oriundos da emissão de esgoto doméstico, enquanto que a distribuição de Cd e Pb foi caracterizada como proveniente do runoff urbano. Nesta região, Frizzo (1997) e Aguiar *et al.* (2004) observaram acréscimo das concentrações de Cr, Pb, Cu e Zn nos sedimentos do estuário do rio Ceará-Maranguapinho provavelmente oriundos de efluente industrial.

IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE METAIS

Em estudos de contaminação ambiental por metais é necessário à determinação de suas fontes geralmente de difícil identificação, uma vez que os sedimentos incorporam simultaneamente os metais oriundos de fontes naturais quanto os de origem antrópicas (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001). Um dos procedimentos que busca solucionar esse problema é a utilização de traçadores geoquímicos ou normalizadores. Esses elementos químicos estão presentes na constituição química das litologias regionais, além de possuírem o caráter conservativo, ou seja, são elementos que apresentam concentrações naturais relativamente constantes na matriz litogênica durante os processos intempéricos e de transporte. Ao mesmo tempo não recebem grandes influências de determinadas variáveis como, oxi-redução, decaimento radioativo, fracionamento isotópico, trocas atmosféricas e dos processos diagenéticos (Schiff & Weisberg, 1999; Chester, 1990).

Estudos relacionados à utilização de normalizadores têm sido bastante reportados na literatura nas últimas décadas, por exemplo, Al e Li (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001); Fe (Schiff & Weisberg, 1999); CaCO₃ (Fukue *et al.*, 1999); Ti (Carvalho *et al.*, 1993).

Na área em estudo o Al é considerado como um dos constituintes principais das litologias existentes, minerais silicatados solos e argilominerais (Pereira *et al.* 1991; Brandão, 1995). Por outro lado o Fe apesar

fazer parte da constituição dos solos da região, mostrou que sua deposição sedimentar sofre influência da variabilidade climática regional (Marins *et al.*, 2004a) e, por essa razão, não é apropriado para utilização como traçador de fontes continentais. Os carbonatos são constituintes naturais predominantes na cobertura sedimentar da plataforma continental do nordeste brasileiro, possibilitando dessa forma sua utilização como traçadores de deposição marinha (Rocha & Martins, 1998; Vital *et al.*, 2005).

Outro aspecto relevante em estudos de geoquímica de metais é aplicação da estatística multivariada na interpretação de dados geoquímicos, dentre os principais testes temos: análise de agrupamento cluster analysis (CA) e análise de componentes principais (ACP). Por exemplo, Gallego *et al.* (2002) aplicaram essa metodologia ao conjunto de dados dos teores de metais, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Sr, Cd, Ba, V, Cr e Hg em amostras de solos naturais e em solos fortemente influenciados pela indústria siderúrgica instalada na região norte da Espanha. A análise de agrupamento (cluster analysis) possibilitou a distinção dos metais oriundos dos solos naturais bem como dos solos cujas concentrações eram fortemente influenciadas pelas atividades antropogênicas regionais.

Abílio *et al.* (2004) analisaram os metais Cd, Ba, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, V e Cr, carbonato e matéria orgânica, em sedimentos marinhos da bacia de Santos, sudeste do Brasil. Aplicando aos dados a análise multivariada (cluster analysis) e de componentes principais (CP), para estabelecer as possíveis associações entre as variáveis estudadas e observaram que os metais Cr, Cu, Ba e Zn apresentaram a mesma associação geoquímica, cuja fonte foi identificada como da mineralogia local. Já o Mn foi determinado como provavelmente oriundo da lixiviação sedimentar da zona costeira, enquanto o Pb apresentou intensa associação com os carbonatos, cuja fonte original seria provavelmente a deposição atmosférica.

METODOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA DIGESTÃO DA MATRIZ SEDIMENTAR NA AVALIAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM SEDIMENTOS MARINHOS

Vários procedimentos analíticos para tratamentos de amostras de sedimentos têm sido reportados na literatura, digestão total, digestão parcial e extrações seqüenciais. Nesses procedimentos utilizam-se diferentes misturas ácidas no processo de solubilização de metais conforme apresentado na Tabela 1.

O procedimento de digestão total inclui de maneira geral as misturas dos ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico (HCl:HNO₃ e HF), essas misturas são capazes de colocar em solução os elementos químicos que estejam associados à todas fases ou frações geoquímica, ou seja, as frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual. As quatro primeiras correspondem às frações potencialmente lábeis e a última à fração associada à estrutura cristalina dos minerais, (Fizman *et al.*, 1984; Sastre *et al.*, 2002). Apesar das misturas ácidas que utilizam HF em sua composição serem bastante eficientes no processo de solubilização da matriz a ser avaliada, seu uso torna-se perigoso, pois, requer bastante segurança no seu manuseio e prevenção do descarte deste ácido. Assim, a busca de misturas ácidas menos agressivas e eficientes para serem utilizadas em estudos de química analítica ambiental deve ser buscada (Sastre *et al.*, 2002; Lenardão *et al.*, 2003).

Os procedimentos de digestão seletivas ou seqüenciais têm sido amplamente aplicados em estudos geoquímicos na solubilização de metais em amostras ambientais, são constituídas em geral por: H₂O₂ / HNO₃ diluído ; HCl: 0,5M ou 0,1M; NaOH, 0,1M e HClO₄ dentre outros. Essas misturas ácidas colocam em solução os metais que estão ligados aos sedimentos nas frações lábeis principalmente. Estudos realizados por Sutherland *et al.* (2000) e Fizman *et al.* (1984) demonstraram que a metodologia de digestão parcial, (HCl 0,1M e 0,5M) mostrou-se eficiente para a extração de

metais em sedimentos das frações facilmente disponíveis, equiparando-se à técnica de extração seqüencial. Por exemplo, Sutherland (2002) estudando acumulação de metais nas fases não residuais, considera o uso de (HCl 0,5M), bastante eficaz na extração de metais nas frações lábeis, pois dependendo da espécie química liberada pode incluir as de maior toxicidade.

Por outro lado, o uso do procedimento de digestão parcial que utiliza ácido nítrico, clorídrico (HCl:HNO₃), em geral, surgem como alternativa ao uso das misturas ácidas nítricas-fluorídricas e apresentam poder oxidante distintos e capaz de promover a liberação dos metais de todas as frações lábeis. Vários estudos vêm sendo reportados na literatura utilizando água régia como mistura extratora de metais.

Por exemplo, Sastre *et al.* (2002) obtiveram bons resultados em amostras de solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando comparados com os obtidos através de mistura nítrica-fluorídrica. Comparando-se os resultados encontrados por Fizman *et al.*, (1984) e as frações geoquímicas determinadas por diferentes formas de extração seletiva Tessier *et al.*, (1979), estima-se que a digestão com água régia 50% deve retirar todo o metal associado a fração trocável, ligados à matéria orgânica, mais aquelas ligadas a óxido de ferro, manganês e carbonáticas e finalmente os metais associados ao alumínio, ferro e manganês amorfos. Somente a fração detrítica, metal associado à estrutura mineralógica de silicatos de origem litogênica, que não caracteriza contaminação antrópicas (Marins, 1998).

O conhecimento da geoquímica de metais da plataforma continental brasileira tem sido centrado na região sudeste, particularmente em áreas de exploração petrolífera (Carvalho *et al.*, 2002; Rezende *et al.*, 2002). Na plataforma ao longo da costa nordeste semi-árida do Brasil ainda são bem restritos e, ao longo do litoral cearense, em particular esses estudos

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

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

estão distribuídos entre regiões estuarinas, plataforma continental sobre influência da produção petrolífera e em áreas portuárias (Marins *et al.*, 2004b; Maia, 2004; Aguiar, 2005; Lacerda & Marins, 2006).

Dessa forma justifica-se a comparação entre as metodologias de digestão total e parcial da fração < 1mm de sedimentos da plataforma continental Nordeste oriental brasileira a fim de verificar se esses diferentes procedimentos analíticos alteram a interpretação geoquímica de metais em sedimentos marinhos, com as características regionais Nesse estudo, avaliou-se o uso do Al como traçador geoquímico de fontes continentais, enquanto o CaCO₃ foi utilizado como traçador da sedimentação natural marinha, aplicando-se a estatística multivariada para interpretação geoquímica dos resultados.

ÁREA DE ESTUDO

A plataforma Nordeste corresponde ao trecho compreendido entre o Delta do Rio Parnaíba (PI) e Salvador (BA), conforme definido pelo Projeto (REVIZEE 1995). A

plataforma nesta região caracteriza-se pela reduzida largura e pouca profundidade (Vital *et al.* 2005). A plataforma continental do nordeste é dividida em plataforma interna limitada pela isóbata de 20m, com um relevo suave mostrando algumas irregularidades devidas à presença de recifes, canais e ondulações. É coberta, principalmente, por areia terrígena, e algum cascalho, ambos praticamente sem fração argila. Plataforma média que se estende de 20 a 40m de profundidade e exibe um relevo bem mais irregular, sendo coberta por sedimentos grosseiros de origem biogênica, sendo mais comum o maerl, sedimento formado principalmente por talos livres ou ramificados de algas coralíneas, com teor de carbonato de cálcio superior a 95%, (Freire *et al.*, 2002). A plataforma externa se inicia a partir de 40m de profundidade, coberta por areias biodetríticas, cascalho de algas e lamas cinza-azuladas. As algas calcárias Halimeda tendem a ser mais abundante e o teor de carbonato de cálcio é superior a 75%. Os sedimentos terrígenos são, predominantemente, relíquias, exceto

ao largo dos Rios São Francisco e Jaguaribe, entre outros, onde ocorre sedimentação moderna até 10 Km da costa (Freire, 1985; Rocha & Martins, 1998).

Nesse estudo foram coletadas amostras na plataforma Nordeste oriental brasileira, entre as latitudes 2°50'0" S e 4°50'0" S e longitudes 37°50'0" W e 40°00'0" W ao longo da Costa Oeste cearense, segundo subdivisão do PNMA (1995) (Figura 1).

O relevo desta região litorânea compreende uma faixa de 50 a 100 km de sedimentos grosseiros siliclásticos terciários (Formação Barreiras) (Villwock, et al. 2005). Extensos campos de dunas, lagos costeiros e manguezais caracterizam a linha de costa. Os rios da região são fortemente influenciados pela sazonalidade climática da região, em geral, rios de pequeno porte e intermitentes, com exceção dos Rios Parnaíba, na costa oeste e Jaguaribe no extremo leste do estado do Ceará (ANEEL, 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os sedimentos foram coletados com amostrador Van Veen a bordo do barco de pesquisa Astro Garoupa. Foram amostradas 25 estações efetuando-se três lançamentos do amostrador por estação, visto que, em uma das estações de amostragem foram efetuados apenas dois lançamentos totalizando-se 74 amostras de sedimentos. As amostras foram levadas ao laboratório e secas a 60 °C e em seguida peneiradas em malha de nylon <1 mm. Após o peneiramento as amostras foram preservadas em frascos hermeticamente fechados em ambiente seco, climatizado a 20°C até serem analisadas.

A abertura das amostras para determinação das concentrações dos metais Al, Cr, Cu, Ba, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn foram obtidas através dos métodos de digestão total e parcial. Para a digestão total foi utilizada uma mistura nítrico-fluorídrica (HNO₃/HF). Alíquota de cada amostra, cerca de 2g de sedimentos, foi utilizada na determinação dos

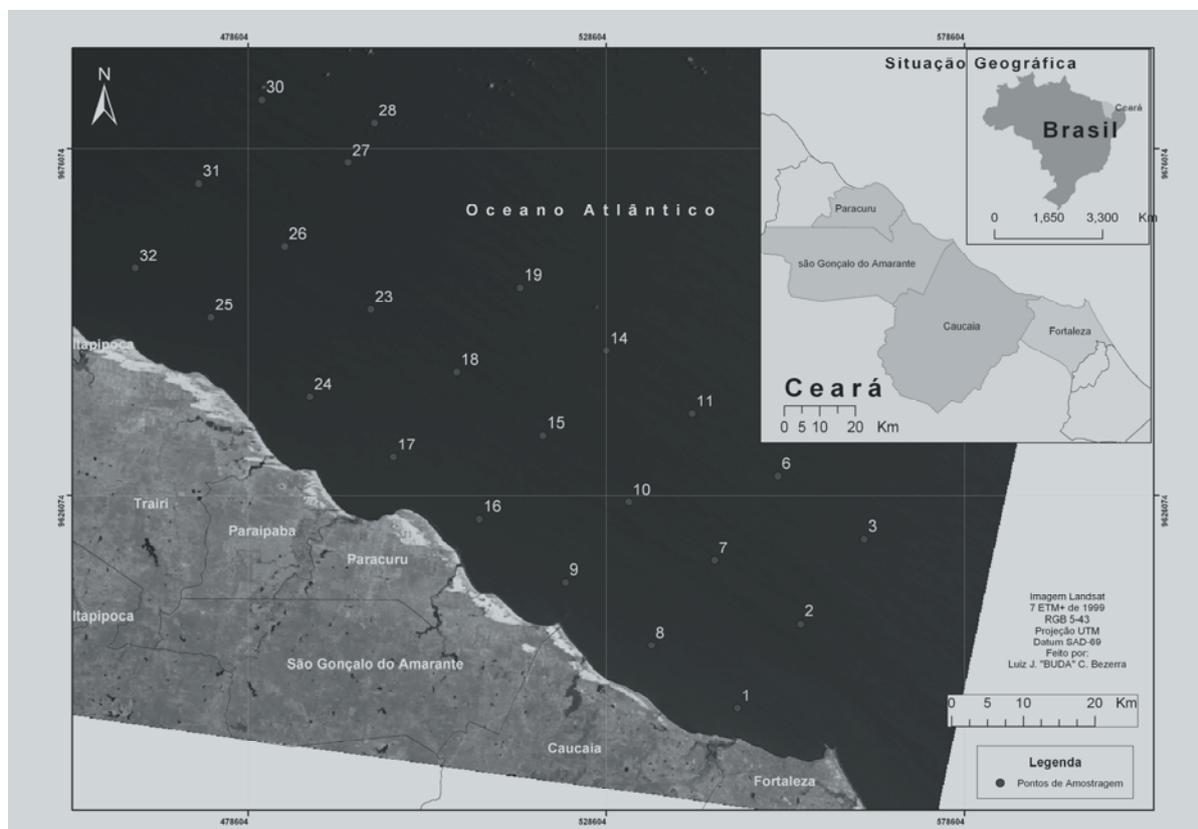


Figura 1: Plataforma continental do Ceará. Os números representam as estações de amostragem.

metais por esta metodologia. Os resultados obtidos a partir desse procedimento de digestão foram obtidos preteritamente ao presente trabalho (Marins *et al.*, 2005).

No procedimento de digestão parcial foram utilizados 4g de amostra de sedimento, digeridas em erlenmeyer de 125mL, contendo 20 mL de aqua-régia (50%), em banho-maria, com temperaturas entre 70 – 80 °C, por 2 horas (Aguiar, 2007). Os erlenmeyer foram fechados com dedos frios para evitar a contaminação das amostras e possíveis perdas de elementos voláteis.

Na digestão total, foi testado o uso de frascos de teflon fechados e de cadinhos de teflon abertos. Embora maiores cuidados com o ambiente analítico tenham que ser tomados com o uso de cadinhos abertos, observou-se através de testes preliminares que a evaporação da solução fluorídrica, facilitava o manuseio das amostras bem como gerava brancos de análise que permitiram melhorar a sensibilidade analítica, uma vez que a fração fluorídrico-nítrica era levada à secura até que todo o sedimento fosse digerido e posteriormente feito à retomada da solução com ácido nítrico. Desta forma, o meio das amostras era basicamente nítrico e, as curvas de calibração foram feitas neste mesmo meio, possibilitando a redução do limite de detecção para os diferentes metais (Marins *et al.*, 2004b; Marins *et al.*, 2005).

A quantificação dos metais extraídos pelos dois métodos de digestão foram determinados a partir das leituras dos extratos obtidos por espectrofotometria de absorção atômica de chama modelo AA-6200 da Shimadzu, calibrado através de soluções-padrões dos respectivos metais mantendo-se a similaridade da matriz das amostras em solução nítrica a 0,2 %. As curvas de calibração utilizadas estão dentro das faixas otimizadas do equipamento conforme estabelecidas pela pelo fabricante (Shimadzu Corporation, 1997).

O limite de detecção do equipamento, em concentração, para cada um dos metais

foi calculado pelo produto do erro padrão estimado entre os eixos de (x, y) da curva de calibração e o fator três (EPADYX* 3), dividido pela sensibilidade da reta de regressão obtida da curva de calibração (Miller & Miller, 1994).

O limite de detecção do método, em concentração, para os metais analisados foi determinado a partir do desvio padrão de sete determinações dos respectivos brancos de análise, através da equação ($LD = s * 3,14$), onde 3,14 corresponde ao valor de t de uma Tabela de distribuição STUDENT (APHA, 1995). Os teores de matéria orgânica e carbonatos foram determinados por gravimetria (Loring & Rantala, 1992).

As prováveis fontes dos metais foram avaliadas através de análises estatísticas, dentre as quais, a comparação entre as médias, teste T pareado, (Miller & Miller, 1994) e análise de agrupamento, cluster analysis (Landim, 2000), correlacionado as concentrações dos metais obtidos pelas metodologias de digestão total e parcial com os traçadores geoquímicos Al, carbonatos e matéria orgânica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A exatidão de medidas analíticas é a concordância das médias dos valores encontrados com o valor real para um elemento químico medido em uma determinada amostra. Para avaliar a exatidão das metodologias de digestão total e parcial aplicadas nesse estudo foi utilizado o padrão de referência de sedimentos marinhos NIST 2702, Tabela 2.

O resultado do padrão de referência obtidos a partir do procedimento de digestão total, foi considerado satisfatório para todos os metais analisados. No caso dos metais V, Ni, Ba e Cr, é provável que ao longo do procedimento analítico tenha ocorrido algum erro aleatório, inclusive contaminação indesejadas particularmente no caso do V e Ni que tiveram valores de recuperação de 135% e 118% respectivamente. Entretanto, a

Tabela 2: Recuperação dos teores de metais no material certificado (NIST 2702) pelos procedimentos de digestão total e parcial (n = 6).

Metal	Certificada	Concentração	
		Obtida pela digestão total	Obtida pela digestão parcial
Ni (mg.kg ⁻¹)	75,4 ± 1,5	88,9 ± 7,2	71,4 ± 3,05
Fe (%)	7,9 ± 0,24	7,8 ± 0,79	7,6 ± 0,28
Al (%)	8,4 ± 0,22	8,1 ± 0,27	4,1 ± 0,30
V (mg.kg ⁻¹)	357,6 ± 9,2	482,6 ± 76,57	353,5 ± 4,22
Pb (mg.kg ⁻¹)	132,8 ± 1,1	126,4 ± 32,1	121,0 ± 1,94
Cu (mg.kg ⁻¹)	177,7 ± 5,6	122,6 ± 5,3	122,8 ± 4,8
Zn (mg.kg ⁻¹)	485,3 ± 4,2	430,3 ± 20,2	452,0 ± 7,3
Mn (mg.kg ⁻¹)	1757 ± 58	1773 ± 312	1648 ± 55,4
Cr (mg.kg ⁻¹)	352 ± 22	227,4 ± 34,6	217,5 ± 2,47
Ba (mg.kg ⁻¹)	397,4 ± 3,2	270,4 ± 45,7	346,3 ± 30

variabilidade nos valores de referência desses metais não foi considerada eliminatória da utilização da metodologia aplicada (Marins *et al.*, 2005), embora melhores performances analíticas devam ser buscadas quando do uso deste procedimento de digestão total.

A recuperação das concentrações medida no padrão de referência para os metais analisados pelo procedimento de digestão parcial foi considerado eficiente para todos os metais, com exceção para Al e Cr. Esses analitos apresentaram o menor rendimento entre os demais metais analisados com valores da ordem de 49% e 62% respectivamente. Este resultado era esperado tendo em vista que o Al geralmente está associado à matriz mineralógica o que dificulta a sua disponibilização em digestões parciais. Assim, foi considerado satisfatório este percentual de recuperação para Al. No caso do Cr, é possível que esta também seja a razão para o menor percentual de recuperação. Entretanto, como isto também acontece com a digestão total, é provável que o Cr contido no material de referência seja suficientemente refratário, apontando para a limitação do uso de materiais de referência internacionais que podem não expressar as matrizes mineralógicas de sedimentos sob climas tropicais originados da geologia local, onde se originam em grande parte os sedimentos da costa nordeste brasileira. Alguns esforços têm sido feito no sentido de

produção desses materiais no Brasil (Hatje *et al.* 2006), entretanto ainda são incipientes.

LIMITES DE DETECÇÃO (LDs) DO EQUIPAMENTO E DO MÉTODO PELAS METODOLOGIAS DE DIGESTÃO TOTAL E PARCIAL

Os valores do limite de detecção do equipamento são apresentados na Tabela 3. Tendo em vista os teores mínimos medidos em sedimentos da plataforma continental brasileira, estes limites são considerados satisfatórios. Os resultados demonstram pequena diferença entre os dois procedimentos utilizados, somente o Al apresenta maior diferença em relação às duas metodologias usadas nesse estudo e, em geral, pela avaliação dos limites, observa-se que a digestão parcial tende a melhorar a sensibilidade analítica.

O limite de detecção do método é de modo geral superior aos limites de detecção

Tabela 3: Limite de detecção (LD) do equipamento pelos procedimentos de digestão total e parcial para os diferentes metais analisados.

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

do equipamento para os diferentes metais analisados porque engloba a variabilidade de todos os passos do procedimento analítico. Os resultados dos LDs pelos procedimentos de digestão total e parcial Tabela 4, quando comparados permaneceram demonstrando menores LDs no procedimento de digestão parcial para maioria dos metais analisados nesse estudo. A partir desses resultados pode-se então afirmar que o procedimento de digestão parcial possui melhor sensibilidade analítica para detecção de metais em sedimentos marinhos, ratificando sua aplicação para estudos de monitoramento e/ou contaminação por metais-traço em sedimentos ao longo da plataforma continental semi-árida do nordeste brasileiro.

CONCENTRAÇÕES DE CARBONATOS (CaCO₃), MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E OS METAIS (AL, CR, CU, BA, FE, MN, NI, PB, V E ZN) NA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ

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

Tabela 4: Limite de detecção do método pelos procedimentos de digestão total e parcial para os diferentes metais analisados.

Metal	Limite de Detecção	
	Digestão total	Digestão parcial
Ni (mg.kg ⁻¹)	2,97	0,47
Pb (mg.kg ⁻¹)	15,06	0,53
Zn (mg.kg ⁻¹)	1,20	0,49
Cu (mg.kg ⁻¹)	1,26	0,37
Mn (mg.kg ⁻¹)	0,37	0,11
Cr (mg.kg ⁻¹)	4,51	0,59
Al (%)	0,06	0,001
Fe (%)	0,002	0,68 mg.kg ⁻¹
V (mg.kg ⁻¹)	12,56	11,30
Ba (mg.kg ⁻¹)	0,25	1,01

Os teores de carbonatos variaram de 4,55 a 95,0% corroborando com outros estudos (Freire et al. 2004; Maia, 2004; Marins et al. 2004) que relataram teores da variando de 0,2 a 95%. Esses resultados também corroboram com os obtidos por Vital et al. (2005) que sugerem que a sedimentação da plataforma continental Nordeste oriental é dominada por processos autóctones, em que a fonte de sedimento é quase que exclusivamente do retrabalhamento in situ de depósitos pretéritos (sedimentos relíquias) e contribuições biológicas.

As concentrações dos metais nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará demonstram que nos dois procedimentos analíticos utilizados nesse estudo as concentrações seguem a seguinte ordem: Al>Fe>Ba>Mn>V>Pb>Ni>Cr>Zn>Cu Tabela 5. Esses resultados seguem a mesma seqüência reportada para plataforma continental Nordeste brasileira (Lacerda &

Tabela 5: Teores de metais analisados pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental Oeste do Ceará. (Os valores em parêntese correspondem as medias e desvio padrão). Limite de detecção. (* LD/2)

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

Marins, 2006), que avaliaram resultados obtidos por digestão total dos sedimentos.

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

O Ba é um metal do grupo dos alcalinos terrosos, cuja determinação é bastante susceptível a interferência não espectral principalmente, em matriz salina como é o caso de sedimentos marinhos. Por essa razão se faz necessário o uso de supressores de ionização como, por exemplo, KCl que é bastante utilizado nas determinações desse metal em absorção atômica de chama. Embora esse supressor tenha sido utilizado nos dois procedimentos analíticos desse estudo é provável que o uso de mistura ácida contendo HF na sua constituição contribua com a redução da sensibilidade analítica e conseqüentemente, na redução dos teores de Ba obtidos por essa técnica, principalmente por ter sido considerada que a validação das metodologias através do uso de padrão NIST mostrou melhor recuperação dos valores certificados no uso da digestão parcial.

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

Na plataforma continental norte brasileira, Breckel *et al.* (2005) utilizando digestão total, obtiveram teores mais elevados dos metais Al, Fe, Mn, Ti e V, quando comparados com as concentrações obtidas nesse estudo, ressaltando-se a diferença na granulometria utilizada naquele estudo que foi $< 63 \mu\text{m}$.

Estudo realizado por Nolting *et al.* (1999), em sedimentos marinhos da costa oeste da África determinaram teores semelhantes aos resultados dos metais para plataforma continental cearense com teores médios de Mn $76,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn $30,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, Pb $7,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cu $2,35 \mu\text{g.g}^{-1}$, Al₂ 88% e Fe $0,99 \%$.

Em termos de distribuição espacial, os metais Al, Fe, Mn e Cr obtidos pelos dois procedimentos digestão total e parcial apresentaram as maiores concentrações próximas à linha de costa decrescendo com aumento da distância da costa (Figura 2). Na plataforma nordeste brasileira entre o Ceará e Rio Grande do Norte principalmente, a presença de sedimentos terrígenos e materiais transportados pelos rios da região influenciam na deposição de metais nos sedimentos da plataforma (Muller *et al.* 1999). Esses resultados corroboram os obtidos por Marins *et al.* (2005) e Lacerda *et al.* (2005), na plataforma cearense e plataforma continental potiguar respectivamente, onde observaram distribuição semelhante para Al e Fe. Na plataforma nordeste e sudeste brasileira o Cr apresenta distribuição similar aos metais que são fortemente influenciados pelos aportes continentais, Al, Fe Ti e Mn, com as maiores concentrações ocorrendo próximas à costa decrescendo com o aumento da profundidade (Carvalho *et al.* 1993). Comportamento similar foi observado por Freire *et al.* (2004), em estudo realizado na plataforma interna do nordeste.

A distribuição espacial das concentrações de Ni e Pb foi semelhante entre os métodos de digestão utilizado e seguem o padrão de distribuição dos teores de carbonatos e matéria orgânica diferenciando-se do Al e do Fe. Esse padrão de distribuição é mais evidente no procedimento de digestão parcial, (Figura. 3). Freire *et al.* (2004) em estudo realizado na plataforma interna do nordeste, observaram decréscimos das concentrações de Ni e Cr com a distância da costa. Entretanto, a distribuição desses metais para área em estudo não segue a discricção apresentada pelos autores acima, sugerindo que os processos de transporte

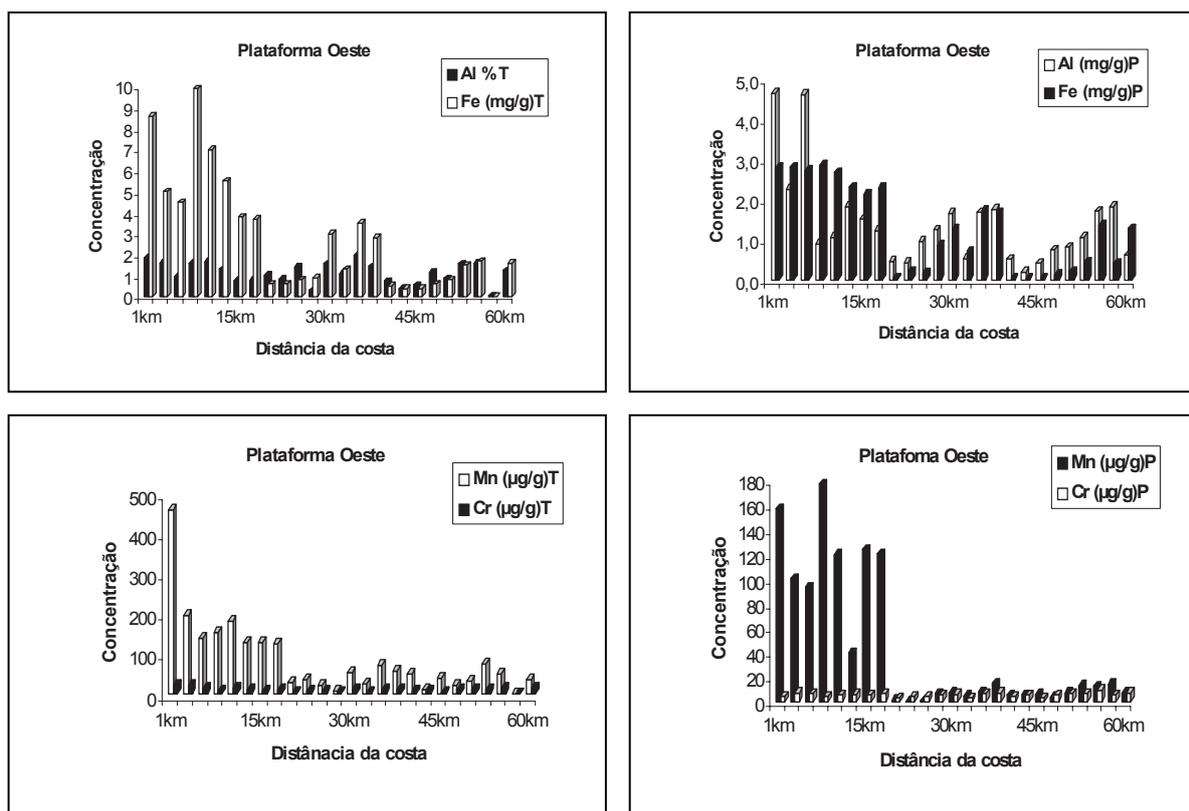


Figura 2: Distribuição dos teores de Al, Fe, Mn e Cr obtidos pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

e deposição de metais em sedimentos marinhos da costa nordeste semi-árida, apresentam diferenciações regionais e locais. Os resultados indicam que as distribuições desses metais nos sedimentos da plataforma oeste do Ceará são controladas através das deposições de carbonatos principalmente, que é o substrato sedimentar predominante dessa região.

O Ba e o V quando avaliados pelos dois procedimentos analíticos, digestão total e parcial demonstram um padrão de distribuição diferenciado dos demais metais, (Figura 4) com as concentrações mais elevadas ocorrendo via de regra nas estações mais distantes da costa. Esses resultados demonstram que os processos que controlam a distribuição de Ba e V nos sedimentos da plataforma Oeste do Ceará sejam diferenciados dos demais metais.

Os teores de Cu e Zn para maioria das estações amostradas ficou abaixo do limite de detecção do método, por essa razão não

será apresentado o padrão de distribuição para esses metais.

FONTES DOS METAIS AL, CR, CU, BA, FE, MN, NI, PB, V E ZN, DOS SEDIMENTOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL OESTE DO CEARÁ

As análises de agrupamentos cluster analysis, (método de amalgamação de Ward e medida de distância Euclidiana quadrática) realizadas nas matrizes de dados padronizadas obtidas pelos procedimentos de digestão total e parcial, revelaram dois grupos de variáveis principais (Figuras 5 e 6). O primeiro grupo é formado por Fe, Al, Mn, Cr, e Zn (denominado grupo do alumínio). O segundo grupo, composto de CaCO₃, MO, Ni, Pb, Ba e Cu (denominado grupo do carbonato).

A fonte para os metais do primeiro grupo identificado nesse estudo pela análise de agrupamento é predominantemente continental. O Al, por exemplo, é oriundo da alteração de minerais silicatados tais como feldspatos que tem como rocha

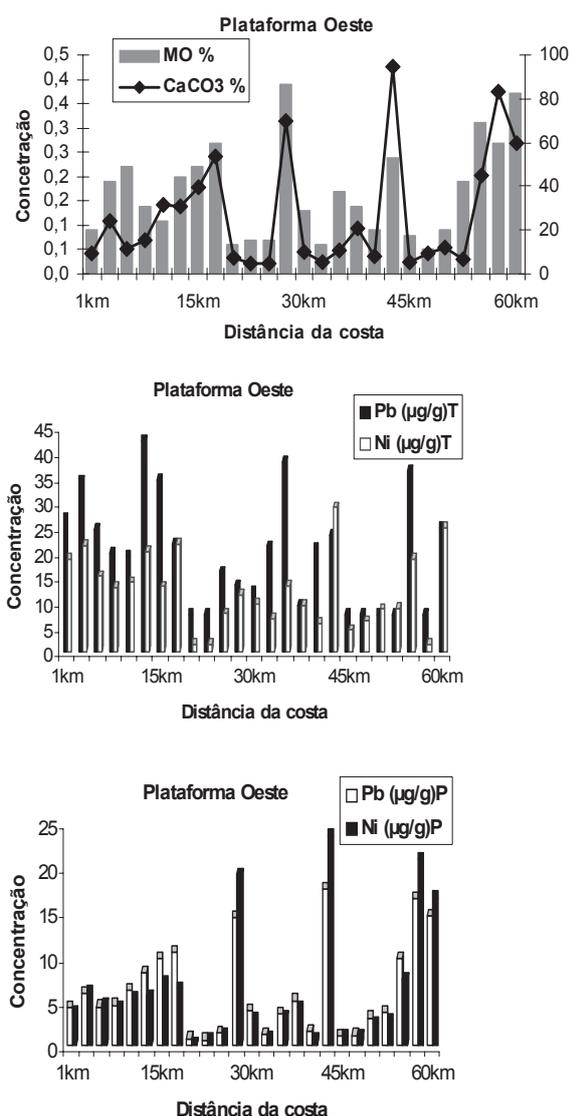


Figura 3: Distribuição dos teores de CaCO₃, MO e Ni e Pb obtidos por digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

geradora, granitos pré-cambrianos, típicos do embasamento geológico da região adjacente à zona costeira. Nas áreas mais próximas à costa o embasamento é recoberto pelos sedimentos terciários da Formação Barreiras cuja formação é considerada como fonte significativa de Fe, Mn, Ti e Cr, entre outros (Muller et al. 1999; Freire et al. 2004). Sedimentos relíquias têm sido indicados como fonte adicional desses metais para os sedimentos da plataforma continental, cuja, existência de extensas faixas desses sedimentos é bastante comum na plataforma continental do nordeste brasileiro, mais precisamente no litoral dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte (Martins & Coutinho, 1981; Freire & Cavalcante, 1998).

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

A análise de agrupamento demonstrou um comportamento diferenciado para o V, a partir da aplicação dos dois procedimentos

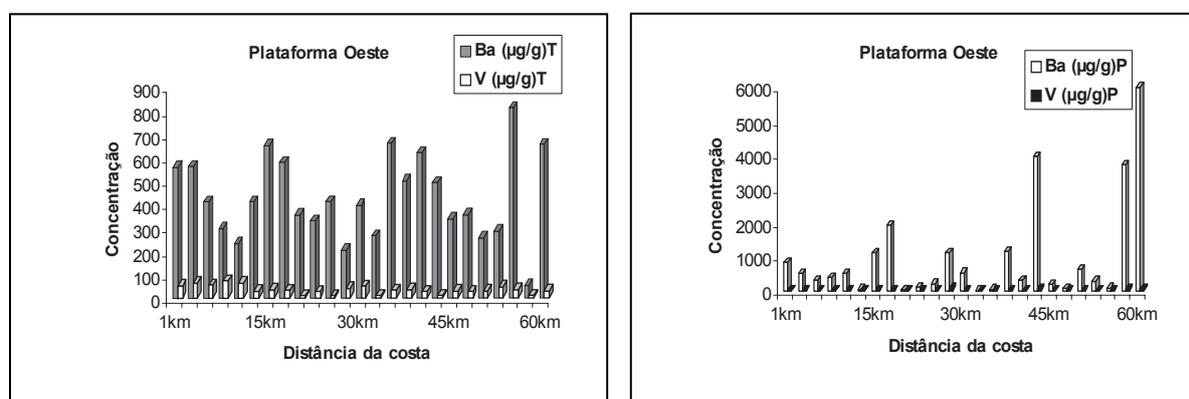


Figura 4: Distribuição dos teores de Ba e V obtidos pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

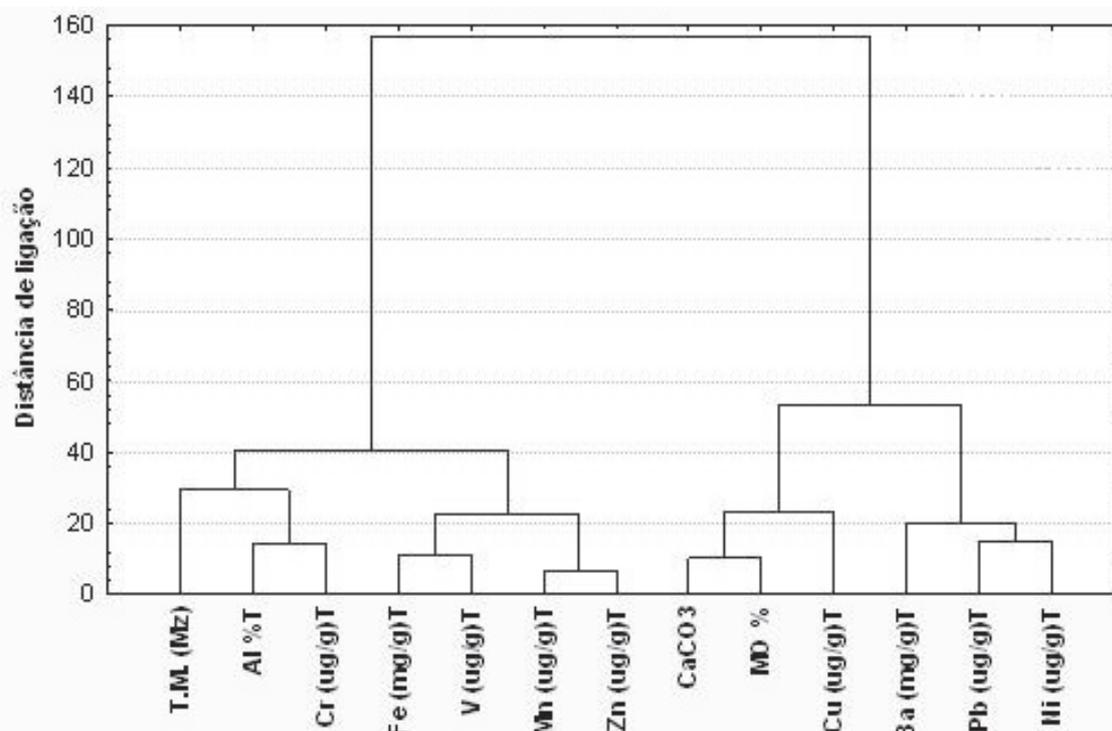


Figura 5: Resultado da análise de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por digestão total nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

de digestão usados nesse estudo. No procedimento digestão total, o V está associado ao grupo do alumínio de fontes continentais. Enquanto que no procedimento de digestão parcial o vanádio está associado ao grupo dos carbonatos que são de origem marinha (Figura 6). Esse comportamento sugere mais de uma fonte de vanádio para essa região. Entretanto estudos sobre a geoquímica do V para costa nordeste são praticamente inexistentes, vale ressaltar os estudos realizados por Marins *et al.* (2005), usando somente digestão total dos sedimentos.

O segundo grupo de metais (grupo dos carbonatos) é formado por Pb, Ni, Ba e Cu. Esses metais nos sedimentos da plataforma continental interna cearense estão fortemente influenciados pelas deposições carbonáticas. Estes resultados reafirmam as conclusões de Lacerda & Marins (2006) sobre a distribuição destes metais na plataforma continental nordeste oriental usando digestão total dos sedimentos. O aporte continental como fonte geogênica de Ni através das bacias hidrográficas foi sugerida para costa Nordeste Oriental (Muller *et al.*, 1999). Entretanto,

Freire *et al.* (2004), na plataforma interna do nordeste brasileiro, obtiveram fortes correlações entre Ni, Ca, Mg e Sr, que são constituintes naturais preponderantes de áreas marinhas. Assim os resultados obtidos nesse estudo corroboram com os destes autores de estudo mais recente sugerindo a deposição de carbonatos autigênicos como processo geoquímico que controla a distribuição do Ni.

A deposição de Pb também acompanha o grupo dos carbonatos. Torres *et al.* (2005), sugerem contribuições relevantes de áreas urbanas, pela queima de combustíveis fósseis. Chester *et al.* (2000) analisando amostras de água de chuva ao longo da costa da França e Reino Unido, obtiveram concentrações significativas de Pb próximo aos grandes centros urbanos sugerindo a deposição atmosférica como fonte significativa de Pb. Esses autores afirmam que na deposição atmosférica o Pb é incorporado as massas de águas oceânicas, pelos processos de deposição úmida e deposição seca. Na deposição úmida, o Pb chega ao oceano na forma dissolvida. Essa deposição ocorre geralmente nas regiões de grande precipitação pluviométricas

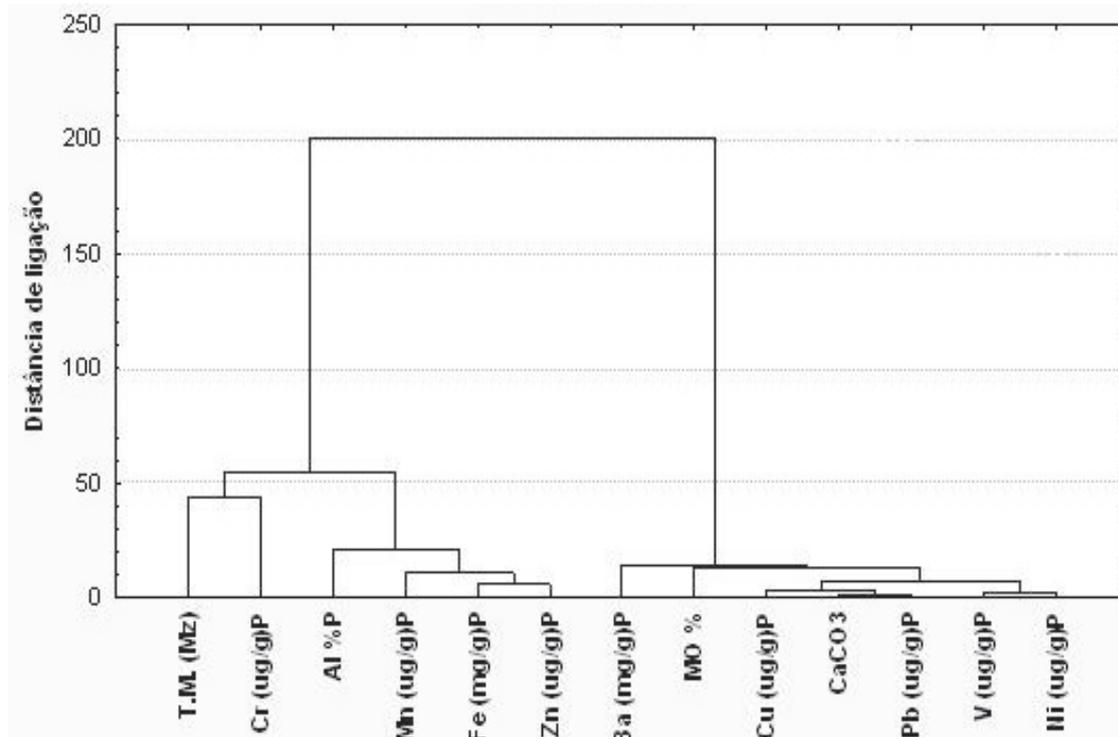


Figura 6: Resultado do teste de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por digestão parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

e o processo de incorporação do Pb aos sedimentos é bastante lento. Por outro lado, na deposição seca (partículas) é típica de regiões áridas. É provável que esse processo de deposição seja o mecanismo principal para deposição de Pb para os sedimentos da plataforma continental oeste cearense e que encontre nas deposições carbonáticas o destino final destas entradas atmosféricas.

O Cu tem como fonte natural sulfetos e carbonatos, dentre os quais calcopirita e malaquita (Carvalho, 1995). Nos sedimentos da plataforma continental cearense o Cu esta fortemente associado às deposições carbonática, diferenciando-se dos demais estudos reportados na literatura. Carvalho *et al.* (1993), observaram fortes correlações desse metal com aqueles considerados oriundos do continente tais como Al e Ti, na costa sudeste do Brasil. Freire *et al.* (2004), na plataforma interna do nordeste obtiveram resultados similares. É provável que as fontes sugeridas pelos autores acima, pouco tenha influenciado nas concentrações desse metal para a região deste estudo. A análise de agrupamento sugere fontes naturais para o Cu na plataforma continental oeste do Ceará,

correlacionadas às deposições carbonáticas.

O Ba tem como fonte natural os minerais sulfatados dos quais a barita apresenta os maiores conteúdos de Ba na sua constituição. Carvalho (1995) sugere forte adsorção de Ba pelas argilas e sedimentos enriquecidos em Fe e Mn de fundo oceânico. Na plataforma nordeste o Ba tem apresentado fortes correlações com Al sugerindo fontes continentais para esse metal quando da avaliação dos teores por digestão total dos sedimentos (Lacerda & Marins 2006). Entretanto, os resultados da análise de agrupamento determinados nesse estudo sugerem fonte marinha para o Ba nessa região. Na costa oeste observa-se a exploração de petróleo que tem sido apontada como fonte de Ba para as águas oceânicas, o que pode incrementar as deposições caracterizadas por este estudo. O Ba é um dos principais constituintes dos efluentes da produção petrolífera em mar aberto e tem sido usado como indicador ambiental das águas produzidas (Hartley, 1994). As concentrações de Ba neste efluente podem alcançar até 342 mg/l (Hartley, 1994 & Neff, 2002), entretanto

a mistura com a água marinha, rica em sulfato, reduz rapidamente os teores na coluna d'água, ocorrendo à precipitação da barita nos sedimentos marinhos sobre influência da atividade petrolífera (Neff *et al.* 1989).

A análise de agrupamento cluster analysis quando aplicada ao conjunto de estações amostradas e aos resultados obtidos por digestão parcial possibilitou a identificação de três setores com características distintas para essa região da plataforma continental do Ceará (Figura 7). As estações com maiores teores de carbonatos, (círculo à esquerda), as estações mais próximas da costa que apresenta as maiores concentrações dos metais tipicamente continentais Al, Fe e Mn (círculos à direita) e no (círculo central) as estações cujas concentrações das variáveis avaliadas nesse estudo apresentam valores intermediários. A análise estatística multivariada aplicada ao conjunto de dados demonstrou que é possível identificar a partir de estudos geoquímicos a gama de fácies sedimentares sugeridas por vários

autores para plataforma continental nordeste brasileira e possivelmente, distinguir, fontes antrópicas para o ambiente marinho.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através dos procedimentos de digestão total e parcial não alteram a interpretação geoquímica dos metais nos sedimentos da plataforma continental do Ceará, sugerindo que os dois procedimentos analíticos podem ser utilizados. Entretanto, por ter melhor sensibilidade analítica o procedimento de digestão parcial discrimina melhor a partição de metais em relação aos carreadores geoquímicos avaliados Al, carbonatos e matéria orgânica.

A exatidão das metodologias avaliadas através da análise de padrões certificados mostrou-se eficaz para os dois métodos de digestão, pequenas diferenças foram observadas para alguns analitos, por exemplo, o Al apresentou diferença significativa entre os dois procedimentos analíticos

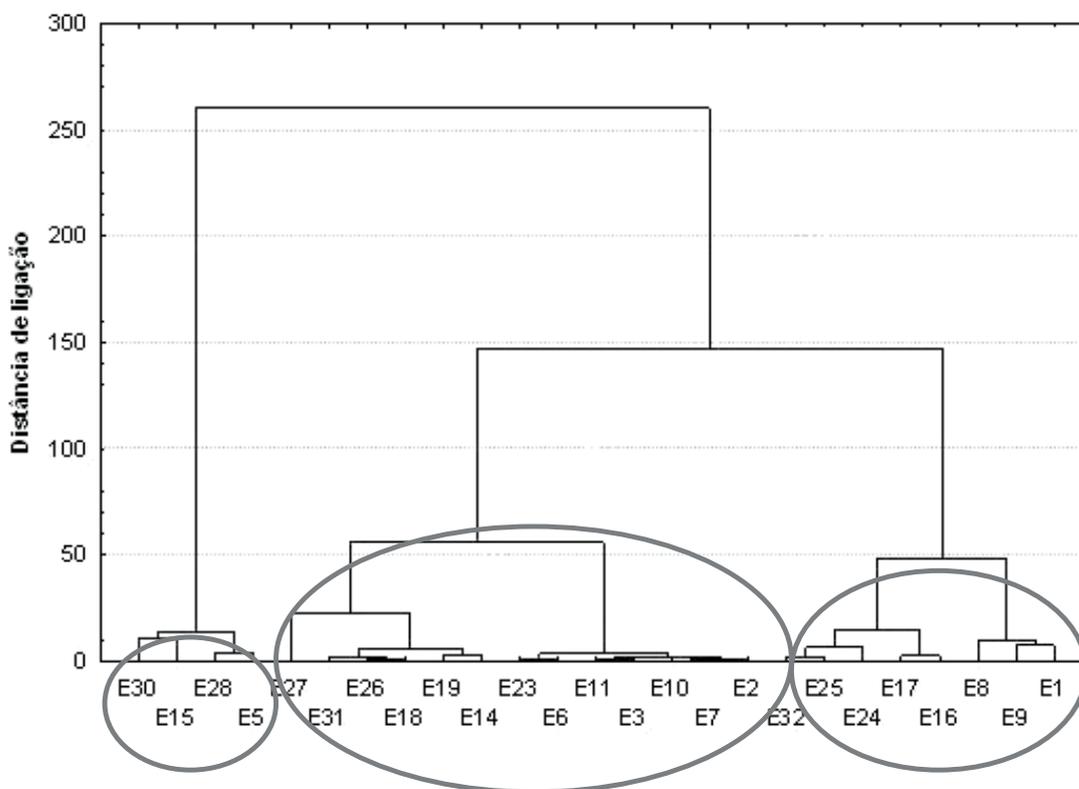


Figura 7: Resultado da análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostradas na plataforma continental oeste do Ceará.

mostrando que o procedimento de digestão total é mais eficiente para sua determinação individualizada. A utilização de bombas de teflon e microondas sugeridos por Sastre et al. (2002) nos procedimentos de digestão parcial podem aumentar a solubilização dos metais mais refratários a essa digestão, tais como Al e Cr, otimizando a determinação desses metais através da espectrometria de absorção atômica de chama.

As análises estatísticas mostram que nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará o transporte e o destino dos metais, Cr, Zn e V, são controlados pelos elementos tipicamente litogênicos Al, Fe e Mn, sugerindo fontes continentais desses metais para a região. Os metais Ni, Pb, Ba e Cu são governados pelas deposições carbonáticas marinhas. Embora sejam reportados na literatura contribuições do runoff urbano para alguns trechos dessa região, para plataforma média e externa as

contribuições são ainda pouco expressivas. Porém ao se utilizar a digestão parcial foi possível distinguir através da análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostradas a identificação de três setores com características distintas; estações com maiores teores de carbonatos, estações próximas à costa com maiores concentrações de Fe, Mn e Al e estações com concentrações em teores intermediários próxima à área de produção petrolífera offshore.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com apoio da CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado a JEA e bolsa PRODOC a MDA. RVM contou com bolsa PQ-CNPq. Este estudo foi financiado em parte dentro do escopo do projeto Instituto do Milênio Proc. No. 420.050/2005-1, do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABÍLIO, G.S.; CUPELO, A.C.G.; REZENDE, C.E. (2004) Metal distribution in sediments of an offshore exploration area Santos basin Brazil. 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Armação dos Búzios. Book of Abstracts; p. 320-321.
- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; MAIA, S.R.R. (2004) Copper and zinc geochemical distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho river estuary (CE). 4th International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Armação dos Búzios. Book of Abstracts, p. 406-408.
- AGUIAR, J.E. (2005) Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuário dos rios Ceará e Pacoti, CE. Monografia – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 62 p.
- AGUIAR, J.E. (2007) Comparação de metodologias para caracterização da geoquímica de metais-traço em sedimentos da plataforma continental do Ceará. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará. 118p.
- ANEEL. (2000) Descargas médias de longo período. Bacia Atlântico NO/NE. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em < <http://www.aneel.gov.br> > acesso em julho de 2007.
- APHA. (1995) Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- BRANDÃO, R.L. (1995) Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza: CPRM 105p.

- BRECKEL, E.J.; EMERSON, S.; BALISTRIERI, L.S. (2005) Authigenesis of trace metals in energetic tropical shelf environments. *Continental Shelf Research*. 25:1321-1337.
- CAMPOS, R.C.; SANTELLI, R.E.; LACERDA, L.D.(2005) Controle e garantia de qualidade analítica de dados ambientais. II Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Bacia Potiguar. PETRBRAS, CD Room, 12p.
- CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; ABRÃO, J.J. (1993) Titanium and Calcium as tracers for continental and oceanic materials in the Brazilian continental platform. In: *Anais do III Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra*, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, São Paulo, 2: 248-255.
- CARVALHO, C.E.V.; SALOMÃO, M.S.M.B.; MOLISANI, M.M.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. (2002) Contribution of a medium-size tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the Total Environment*, 284: 85-93.
- CARVALHO, I.G. (1995) *Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos*. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia-UFBA, 239p.
- CHAPMAN, P.M.; POWER, E.A.; DEXTER, R.N.; ANDERSEN, H.B. (1991) Evaluation of effects associated with an oil platform, using the sediment quality triad. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10: 407-424.
- CHESTER, R. *Marine Geochemistry*. (1990) Chapman & Hall. London. 698p.
- CHESTER, R.; NIMMO, M.; FONES, R.G.; KEYSE, S.; ZHANG, J. (2000) The solubility of Pb in costal marine rainwaters: pH-dependent relationships. *Atmospheric Environmental*, 34: 3875-3887.
- CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.H.; LINDEBOOM, H.J.; MARSHALL-CROSSLAND, J.I.; LÊTESSIER, M.D.A. (2005) *Coastal fluxes in the anthropocene*. Springer Verlag, Berlin. 231p.
- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1984) Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. *Science and Technology Letters*, 5: 567-575.
- FÖRSTNER, U. (1998) *Lecture Notes in Earth Sciences. Contaminated sediments*. Bhattacharji, S; Friedman, G. M.; Neugebauer, H. J.; Seilacher, A. (Eds). Springer-Verlag. Berlin. 21, 157p.
- FREIRE, G.S.S. (1985) *Geologia marinha da plataforma continental do Ceará*. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar). Centro de Tecnologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco. 132p.
- FREIRE G.S.S. & CAVALCANTI V.M.M. (1998) *A cobertura quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará*. DNPM, Fortaleza.
- FREIRE, G.S.S.; SILVA FILHO, W.F.; GOMES, D.F.; LIMA, S.F.; MONTEIRO, L.H.U. (2002) *Províncias sedimentares da plataforma continental do nordeste do Brasil*. In Congresso Brasileiro de Geologia, 41. João Pessoa. Anais. SBQ. P 90.
- FREIRE, G.S.S.; GOMES, D.F.; LIMA, S.F.; MAIA, L.P.; LACERDA, L.D. (2004) *Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará Coast, North-Eastern Brazil*. In: *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. LACERDA, L.D.; SANTELLI, R.E.; DUURSMA, E.K.; ABRÃO, J.J. (Eds.). Springer-Verlag. Berlin, p. 365-377.
- FRIZZO, S.J. (1997) *Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Maranguape, na Região Metropolitana de Fortaleza*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Residência de Fortaleza.

- FUKUE, M.; NAKAMURA, T.; KATO, Y.; YAMASAKI, S. (1999) Degree of pollution for marine sediments. *Engineering Geology*, 53: 131-137.
- GALLEGO, J.L.R.; ORDONEZ, A.; LOREDO, J. (2002) Investigation of trace element source from an industrialized area (Avilés northern Spain) using multivariate statistical methods. *Environment International*, 27: 589-596.
- HARTLEY, J.R. (1994). Environmental monitoring of offshore oil and gas drilling discharges-A caution on use of barium as a tracer. *Marine Pollution Bulletin* 32: 727-733.
- HATJE, V.; SANTOS, D.S. S.; KONR, M.G.A. (2006) Preparation of an estuarine sediment quailing control material of the determination of trace metals. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17: 357-363.
- JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. (2004) Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27: 378-386.
- KENNICUTT, M.G. (1995) Gulf of Mexico offshore operation monitoring experiment. Final Report. Phase I. Sub-lethal responses to contaminant exposure. Unpublished Manuscript.
- LACERDA, L.D. (2002) Metais no sedimento. Capítulo 15, In: 1o Relatório ambiental integrado do programa de monitoramento da Baía Potiguar. Campanha Oceanográfica BPOT01/2002. Petrobrás, Rio de Janeiro, 262 p.
- LACERDA, L.D.; SANTELLI, R.E; CAMPOS, R.C. (2005) Metais em sedimentos. II Workshop do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Baía Potiguar. PETRBRAS, Natal, CD Room, 15p.
- LACERDA, L.D. & MARINS, R.V. (2006) Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20: 123-135.
- LACERDA, L.D. & MOLISANI, M.M. (2006) Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil evidence from the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin*, 52:974-977.
- LANDIM, P.M.B. (2000) Análise estatística de dados geológicos multivariados. Departamento de Geologia Aplicada. Instituto de Geociência e ciências exatas, UNESP/ Campos de Rio Claro, São Paulo - SP.
- LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. (2003) “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, 26:123-129.
- LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-283.
- MAIA, S.R.R. (2004) Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa norte de Fortaleza, CE. Tese de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará. 105p.
- MARINS, R.V. (1998) Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em sistema costeiro subtropical – O caso da Baía de Sepetiba, SE, RJ. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense. 77p.
- MARINS, R.V.; PAULA FILHO, F.J.; MAIA, S.R.R.; LACERDA, L.D.; MARQUES, W.S. (2004a). Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27: 763-770.

- MARINS, R.V.; MAIA, S.R.R.; MAIA, L.P. (2004b) Geochemical distribution and partitioning of Hg, Cu, Cd, Pb, and Zn in sediments from Fortaleza Northern coast (CE). In: 4th International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Armação dos Búzios. Book of Abstracts, p: 584-587.
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ABREU, I.M.; AGUIAR, J.E.; SANTOS, J.A.; LOPES, D.V.; MAIA, S.R.R. (2005) Heavy metal distribution in bottom sediments from the Ceará basin, NE Brazilian continental shelf under the influence of offshore oil exploration. In: XIII International Conference Heavy Metals in the Environment, 2005, Rio de Janeiro. CD Room Extended Abstracts ICHMET. Rio de Janeiro, CETEM, p. 1-3.
- MARTINS, L.R. & COUTINHO, P.N. (1981) The Brazilian continental margin. *Earth Science Reviews*, 17: 87-107.
- MILLER, J.C. & MILLER, J.N. (1994) *Statistics for analytical chemistry*. 3rd edition. Ellis Horwood. 232p.
- MULLER, G.; IRION, G.; MORAIS, J.O.; TINTELNOT, M. (1999) Heavy metal concentrations in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the state of Piauí and Espírito Santo. In: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries*. Niterói, p 1-4.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCÍA-ALONSO, J.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M.C. (2004) Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment International*, 29: 1019-1028.
- NEFF, J.M.; SAUER, T.C.; MACIOLECK, N. (1989) Fate and effects of produced water discharge in near shore marine waters. API publication no 4472, American Petroleum Institute, Washington, DC, 300p.
- NEFF, J.M. (2002) *Bioaccumulations in marine organisms. Effect of contaminants from oil well produced water*. Elsevier, London 1a ed., 452p.
- NOLTING, R.F.; RAMKEMA, A.; EVERAARTS, J.M. (1999) The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni, and Pb in sediment core from the continental slope of the Banc d'Arguin, Mauritania. *Continental Shelf Research*. 19: 665-691.
- OVALLE, A.R.C.; CARVALHO, C.E.V.; CARNEIRO, M.E.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. (2000) Distribution of trace, minor and major elements in sediments around the petroleum production platforms, Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil. *Proceeding of the International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Ann Harbor, in CD Room, 5p.
- PEREIRA R.C.M., CAJATY A.A., NOGUEIRANETO J.A. (1991) Contribuição à caracterização de argilo minerais em solos da porção sudoeste da Folha Fortaleza (SA.24-Z-C-IV), CE. *Revista de Geologia*, 4: 21-27.
- PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A.R.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. (1997) A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means geochemical speciation. *Water Research*, 31: 3017- 3028.
- PNMA. (1995) *Perfil dos estados litorâneos do Brasil: Subsídios à implantação do programa nacional de gerenciamento costeiro*. Brasília. Programa nacional do meio ambiente – PNMA. Programa nacional de gerenciamento costeiro – GERCO, 211p.
- REVIZEE (1995) *Levantamento do estado da arte da pesquisa dos recursos vivos marinhos do Brasil*. *Oceanografia Geológica*, 75p.

- REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C., SOUZA, C.M.M., GOBO, A.A.R.; SANTOS, D.O. (2002) The effect of an oil drilling operation on a trace metal distribution in bottom sediments from the Brazilian continental platform. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 680-684.
- ROCHA, C.A. & MARTINS, I.X. (1998) Estudo da macrofauna bentônica na plataforma continental do litoral oeste do estado do Ceará, Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar*, 31: 65-72.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. (2002) Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462: 59-72.
- SCHIFF, K.C.; WEISBERG, S.B. (1999) Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48: 161-176.
- SHIMADZU CORPORATION. (1997) Instruction manual AA – 6200. Shimadzu Corporation Analytical Instruments Division, Kyoto, 172p.
- SILVA LUIZ, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C.; MACHADO, W. (2006) Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos Cubatão. (SP). *Química Nova*, 29: 256-263.
- SOTO-JIMENEZ, M.F. & PAEZ-OSUNA, F. (2001) Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbour (SE Gulf of California). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 53: 259-274.
- SUTHERLAND, R.A. (2002) Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17: 353-365.
- SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G. (2000) Metal phase associations in soil from an urban watershed, Honolulu, Hawaii. *The Science of the Total Environment*, 256: 103-113.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- TORRES, A.M.; BASTOS, M.L.L.; BOAVENTURA, G.R.; LICHT, O.A.B.; KERN, D.C.; MELO JUNIOR, G.; FRAZÃO, F.J.L.; COSTA, M.L.; BORBA, R.P.; FIGUEREDO, B.R. A. (2005). Geoquímica dos sedimentos e solos. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. *Quartenário do Brasil*. E. da USP, São Paulo, Cap. 14. p. 298-320.
- VILLWOCK, J.A.; LESSA, G.C.; SUGUIO, K.; ANGULO, R.J.; DILLENBURG, S.R. (2005) Geologia de regiões costeiras. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. *Quartenário do Brasil*. E. da USP, São Paulo, Cap. 5. p102-106.
- VITAL, H.; ESTEVES, L.S.; ARAÚJO, T.C.M. (2005) Patchineelam, S.M. Oceanografia geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. *Quartenário do Brasil*. E. da USP, São Paulo, Cap. 8. p153-173.

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: aedvar@gmail.com