



CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA, DISTRIBUIÇÃO E ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO NOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E PACOTÍ, REGIÃO METROPOLITANA DE FORTALEZA, CEARÁ, BRASIL

R.V. Marins¹, L.D. Lacerda², S. Mounier³, H.H.M. Paraquetti², W.S. Marques¹

1. Instituto de Ciências do Mar, LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, 60165-081, Fortaleza, CE

2. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, 24020-007, Niterói, RJ

3. Recherche en Chimie Marine des Organométalliques (RCMO), Université de Toulon et du Var, La Garde Cedex, France

Recebido em 03/02; aprovado para publicação em 02/03

ABSTRACT

A preliminary hydrochemical characterization is presented for the Ceará and Pacotí Rivers, Ceará State, NE Brazil. The distribution and speciation of Hg in estuarine waters are also presented for both rivers. The results showed that Ceará River is probably under an eutrophication process, with low oxygen levels (2.7 to 4.9 mg.L⁻¹) and high concentrations of dissolved nitrogen and nitrate. The Pacotí River is under pristine conditions. Mercury distribution in Ceará River suggests a moderate contamination due to urban effluents mostly discharged into the Maranguapinho tributary. Total Hg concentrations reach up to 28.5 ng.L⁻¹, mostly as particulate Hg. This contamination was confirmed by Hg determinations in bottom sediments sampled at the Ceará River. There was a significant increase in dissolved Hg concentrations from the fluvial end-member to the marine end-member of the estuaries. This suggests the urgent necessity of establishing monitoring programs on the Hg concentrations in the local biota, in particular from the Ceará River influenced area, since other coastal areas with similar Hg concentrations, have already shown contamination of biological resources by Hg.

RESUMO

É apresentada uma caracterização preliminar da hidroquímica, distribuição e especiação de Hg ao longo de dois importantes estuários da Região Metropolitana de Fortaleza, dos Rios Ceará e Pacotí. Os resultados mostram que o Rio Ceará apresenta condições hidroquímicas que sugerem eutrofização incipiente, com baixos níveis de oxigenação de suas águas (2,7 a 4,9 mg.L⁻¹) e elevadas concentrações de nitrato, e nitrogênio total dissolvido. O Rio Pacotí apresenta-se ainda em condições de "background" regional. A distribuição de Hg sugere uma contaminação moderada por efluentes urbanos no Rio Ceará, com concentrações totais de até 28,5 ng.L⁻¹, principalmente na forma particulada. Resultados obtidos sobre a concentração de Hg em sedimentos de fundo do Rio Ceará confirmaram a contaminação do estuário por despejos que ocorrem no seu principal afluente, o Rio Maranguapinho. Há um aumento significativo das concentrações dissolvidas de Hg da parte fluvial para a parte marinha dos estuários. Estes resultados sugerem ser urgente um monitoramento da biota local, particularmente na área de influência do Rio Ceará, uma vez que outras regiões costeiras com concentrações similares de Hg já apresentaram contaminação significativa da biota.

INTRODUÇÃO

O nível de desenvolvimento de uma dada região está diretamente relacionado à disponibilidade de seus recursos hídricos. Esta constatação, em particular no Estado do Ceará, levou a um intenso programa de monitoramento e racionalização do uso da água (Fontenele, 1999). Entretanto, estas iniciativas têm se voltado para o aspecto quantitativo do recurso hídrico, sendo ainda incipientes os esforços de monitoramento e controle de sua qualidade. Enquanto séries históricas de vazões fluviais cobrindo várias décadas estão disponíveis para quase todas as bacias do Estado (SRH, 1998; ANEEL, 2000), pouquíssimos dados existem sobre a qualidade destes recursos, mesmo para bacias de importância capital para abastecimento humano como a da Região Metropolitana de Fortaleza (RMF).

O recente desenvolvimento urbano e industrial da RMF tem levado à degradação progressiva de seus recursos hídricos prejudicando seu uso para abastecimento e recreação, aumentando consideravelmente o custo do abastecimento da região, dependente em grande parte da transposição de bacias adjacentes, particularmente do Rio Jaguaribe (Fontenele, 1999). Além disso, a contaminação dos rios da RMF pode potencialmente afetar a qualidade das águas costeiras adjacentes a seus estuários, incluindo seus recursos pesqueiros.

No presente trabalho, são descritas de forma preliminar as principais características hidroquímicas dos estuários dos Rios Ceará e Pacotí, particularmente as concentrações de nutrientes envolvidos no processo de eutrofização, cujas cargas têm aumentado como reflexo direto da expansão urbana da RMF, levando a uma progressiva depreciação da qualidade de seus recursos hídricos, a exemplo de outras regiões metropolitanas brasileiras (Bidone *et al.*, 1999). Dentre os contaminantes potencialmente liberados pela atividade industrial, o Hg apresenta-se como um dos mais potencialmente tóxicos, dada a sua elevada mobilidade no ambiente estuarino, sua participação ubíqua em diferentes efluentes industriais e sua alta capacidade de incorporação e acumulação na biota estuarina (Marins *et al.*, 1999; Lacerda & Gonçalves, 2001), cujos componentes têm grande importância econômica e alimentar para a população da RMF. O conhecimento de sua distribuição e especiação em águas estuarinas é, portanto, fundamental para a previsão de possíveis impactos sobre os recursos pesqueiros da região.

ÁREA DE ESTUDO

A Região Metropolitana de Fortaleza está localizada na porção central do litoral Cearense, cobrindo uma área de cerca 3.483 km², incluindo nove municípios e uma população estimada de 2,1 milhões de habitantes (MMA, 1996) (Fig. 1). O clima da região é tropical úmido, com precipitação anual da ordem de 1.200 mm (ANEEL, 2000) ao longo de toda a região litorânea, que se estende através de uma faixa de largura variável, em geral pouco maior que 30 a 40 km. Na RMF esta faixa estende-se como uma cunha até a Serra do Baturité. Na área mais ocidental das bacias metropolitanas os índices pluviométricos anuais reduzem-se a 800 mm. A esse comportamento médio, está associada uma acentuada irregularidade da distribuição das chuvas ao longo do ano, ocorrendo uma forte predominância das chuvas no primeiro semestre (>90% do total anual), com um máximo entre março e abril. A faixa litorânea é dominada pelos ventos alísios, de direção praticamente constante (75%) de sudeste ao longo de todo o ano, atingindo 3-5 m.s⁻¹ (Valentini, 1996). O regime de marés é de meso maré, atingindo até 2,8 m em sizígia (DHN, 2001). A geologia da região encontra-se no contexto geológico/geotectônico da Faixa de Dobramentos Jaguaribeana, caracterizada por massas granitóide-migmatíticas (Brito Neves, 1975). Recobrimo o arcabouço estratigráfico, dominam coberturas sedimentares cenozóicas representadas pela Formação Barreiras, paleodunas, dunas móveis e, ao longo dos estuários, depósitos fluvio-aluvionares e de mangues (Brandão, 1995).

A região metropolitana é cortada por três rios, Rio Ceará, Pacotí e Cocó, drenando uma bacia de aproximadamente 15.085 km². Estes rios apresentam característica intermitente, sendo perenes apenas na região estuarina. O transporte de sedimentos fluviais é desprezível, quando comparado ao transporte eólico e de deriva litorânea (Valentini, 1996).

O Rio Ceará drena uma bacia de cerca de 556 km² e perímetro de 135 km. Seu curso estende-se por 53 km, a partir de suas nascentes na Serra de Maranguape. Seu curso recebe crescente carga de efluentes urbanos e industriais, através de seu afluente, o Rio Maranguapinho, que deságua no Rio Ceará tão próximo ao mar que o comportamento hidrológico tem sido considerado como de bacias independentes. Nesse estudo, demonstraremos que a contaminação do Rio Maranguapinho pode alterar as condições hidroquímicas e de níveis de base geoquímicos do Rio Ceará. O deflúvio mé-

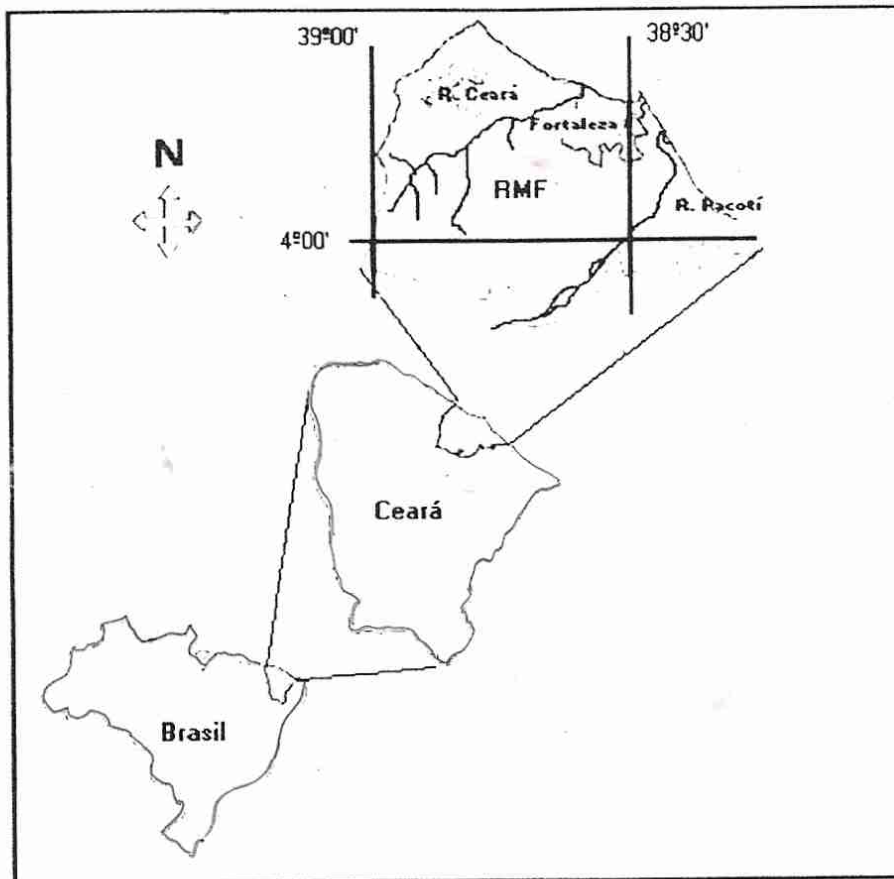


Figura 1 – Localização da Região Metropolitana de Fortaleza, CE e dos Rios Ceará e Pacoti.

dió do Rio Ceará é de 277 mm e de seu afluente, o Rio Maranguapinho, 208 mm.

O Rio Pacoti drena uma extensa bacia de drenagem de cerca de 1.260 km² e um perímetro de 250 km. Seu curso estende-se por 113 km a partir de suas nascentes na Serra de Baturité, drenando regiões de Mata Atlântica e de Caatinga bem preservadas e uma extensa área de manguezais em sua região estuarina, no município de Aquiraz (Freire, 1989; SRH, 1998). O deflúvio médio do Rio Pacoti é estimado em 216 mm, sendo que possui declividade acentuada, da ordem de 2%, na primeira parte de seu curso. Na parcela de jusante, como reflexo do relevo muito suave que atravessa, sua declividade gira em torno de 0,1%.

MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 2 sumariza a localização dos pontos de coleta de água e material particulado em suspensão ao longo dos estuários dos Rios Ceará e Pacoti, na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF). A campanha de amostragem foi realizada em maio de 2001, após o período de

maior pluviosidade, durante um evento de maré baixa, a fim de se observar as condições de predominância da hidroquímica fluvial, de modo a melhor caracterizar os efeitos das atividades antrópicas das respectivas bacias de drenagem sobre a região estuarina. Quatro amostras de água superficial (0,5-1,0 m de profundidade) foram coletadas a partir da proa de uma embarcação, sempre no sentido contrário à corrente, a fim de minimizar possíveis contaminações oriundas do casco da embarcação. As amostras foram coletadas com garrafas (3 L) de Van Dorn de acrílico-teflon, a fim de evitar contaminação. No caso dos pontos localizados no estuário superior, onde a profundidade dos rios era menor que 0,5 m, as amostras foram coletadas manualmente, tomando-se os mesmos cuidados. No campo foram determinados a profundidade da coleta, a temperatura da água, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido e a salinidade, usando-se uma sonda YSI e eletrodos específicos. As amostras foram mantidas em garrafas PET, previamente rinsadas com a água amostrada, para transporte e armazenagem no

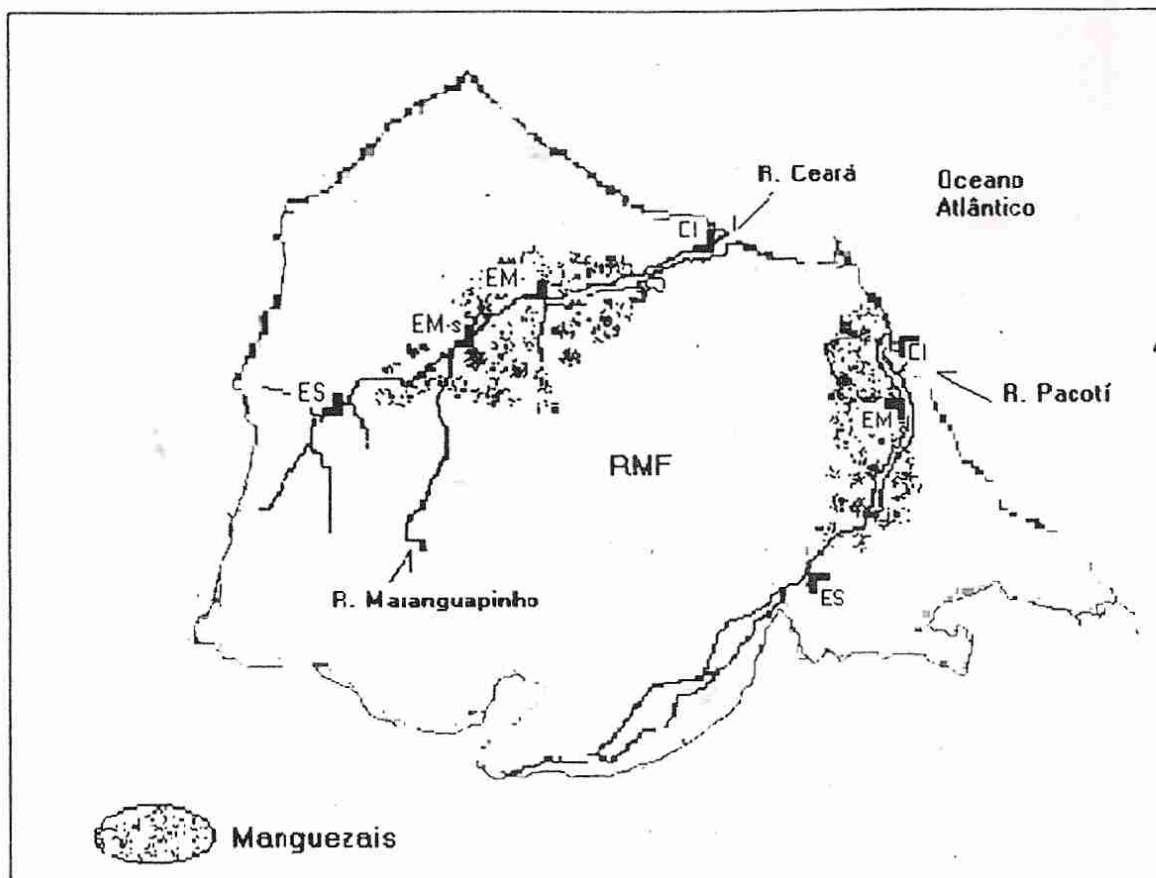


Figura 2 – Localização dos pontos de amostragem e áreas de manguezal ao longo dos Rios Ceará e Pacotí, Região Metropolitana de Fortaleza, CE. ES = estuário superior; EM-s = estuário médio superior; EM-i = estuário médio inferior; EI = estuário inferior.

laboratório. O uso de garrafas PET tem sido proposto como alternativa ao uso de garrafas de Teflon, devido a seu baixo custo e não interferência nas análises a serem realizadas (Fadini & Jardim, 2000).

No laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas. Subamostras foram filtradas em filtros Millipore de 0,45 μm de diâmetro de poro para a separação do total de sólidos em suspensão (TSS) e determinação das espécies dissolvidas de nitrogênio (NO_3^-) e nitrogênio orgânico total dissolvido (NOD) e Hg. Para a determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP), foram utilizados filtros Whatman Glass Microfiber GF/F de 0,7 μm de diâmetro de poro, previamente calcinados a 200°C em um forno catalítico (Boat Sampler 183 Dohrman).

A determinação de COD foi realizada em uma alíquota de 4,0 mL da amostra filtrada, enquanto a de COP, no próprio filtro de fibra de vidro, em um equipamento auto-analisador por oxidação úmida Dohrman DC 80. As

amostras foram acidificadas e purgadas imediatamente antes da injeção de nitrogênio livre de CO_2 , para a remoção do carbono inorgânico. A oxidação total foi realizada por oxidação catalítica a alta temperatura, através da ação simultânea de irradiação UV e oxidação por persulfato, em um analisador Shimadzu TOC 5000. Detalhes da técnica analítica utilizada podem ser encontrados em Mounier *et al.* (2001).

O Hg total dissolvido foi determinado após oxidação de 50 mL da amostra com 0,2 mL de solução de cloreto de bromo (BrCl), obtida a partir da mistura (1:1 v/v) de solução de bromato de potássio (1% m/v) à solução de HCl (20% v/v). Depois da oxidação, o excesso de BrCl foi reduzido pela adição de 0,1 mL de solução de ácido ascórbico (1% m/v). Uma alíquota de 10 mL dessa solução foi reduzida com 1,0 mL de uma solução de SnCl_2 (1% m/v) em HCl (1% v/v), em sistema fechado. O Hg elementar produzido (Hg^0 vapor) foi arrastado em fluxo de Argônio para um detector espectrofotométrico de fluorescência atômica (ASF) Tekran 2500.

O Hg associado ao TSS foi determinado no extrato da digestão com 20 mL de *aqua regia* dos filtros Millipore, em um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), Hg-dedicado Bacharach-Coleman. Os limites de detecção do método usado foram de 0,1 ng Hg.L⁻¹, para águas (AFS) e de 1,0 ng.g⁻¹ para o material particulado em suspensão (AAS). Detalhes dos métodos de determinação de Hg podem ser encontrados em Lacerda *et al.* (2001) e Marins *et al.* (2002).

A concentrações de nitrato e NOD foram determinadas por espectrofotometria UV-visível, segundo métodos tradicionais de acordo com Grasshoff *et al.* (1999).

Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas no estuário do Rio Ceará visando uma melhor caracterização da contaminação do estuário. As amostras foram secas e peneiradas (< 0,062 mm) e levadas à digestão a 70°C, na presença de *aqua regia* a 75%, em sistema fechado, por duas horas. Depois de concluído o passo de digestão, a determinação final dos teores de Hg foi realizada utilizando-se a técnica do vapor frio, gerado a partir da adição de solução de cloreto estano (2% m/v) em meio ácido. O limite de detecção do método utilizado foi de 1 ng de Hg nas condições operacionais empregadas (Marins, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos ao longo dos estuários dos dois rios estudados e confirmam a observação da maior influência antrópica sobre o Rio Ceará em relação ao Rio Pacotí. Os principais indicadores desta atividade são o teor de oxigênio dissolvido, que foram menores no Rio Ceará, variando de 2,7 a 4,9 mg.L⁻¹, sugerindo elevado consumo, e maiores no Rio Pacotí (6,1 a 7,15 mg.L⁻¹). O Rio Ceará também apresenta concentrações mais elevadas de COD (3,5 a 8,3 mg.L⁻¹), COP (1,6 a 3,77 mg.L⁻¹), NOD (0,53 a 14,05 mg.L⁻¹) e, particularmente, de nitrato, que atingiu valores maiores que 80 mg.L⁻¹, logo abaixo da confluência com o Rio Maranguapinho, na região estuarina média superior (Tabela 1). No Rio Pacotí, as concentrações dessas variáveis foram bem menores (COD de 2,4 a 10,2 mg.L⁻¹; COP de 0,73 a 0,91 mg.L⁻¹; NOD <0,5 mg.L⁻¹; NO₃⁻ de 0,3 a 4,0 µg.L⁻¹). Também a contribuição orgânica no TSS foi maior (2,84% a 4,46%) no Rio Ceará que no Rio Pacotí (1,29% a 3,22%). Estes resultados sugerem que o Rio Ceará já mostra sinais de um processo de eutrofização de suas águas, causada por efluentes urbanos.

Outros bons indicadores do impacto de atividades humanas sobre os rios foram as con-

Tabela 1 – Principais variáveis hidroquímicas medidas ao longo do estuário inferior do Rio Ceará, Região Metropolitana de Fortaleza, NE, Brasil.

Variável	Estuário Superior	Estuário Médio Superior	Estuário Médio Inferior	Estuário Inferior
Profundidade (m)	0,4	2,1	2,3	3,3
Salinidade	0,09 ± 0,04	24,1 ± 0,5	30,3 ± 1,10	32,3 ± 1,2
pH	8,46 ± 0,62	7,31 ± 0,2	7,43 ± 0,20	7,74 ± 0,8
OD (mg.L ⁻¹)	4,9 ± 0,3	2,70 ± 0,7	3,90 ± 0,05	4,8 ± 0,4
T (°C)	32,5 ± 0,35	27,7 ± 0,2	26,2 ± 0,49	26 ± 0,8
COD (mg.L ⁻¹)	8,3 ± 0,4	7,50 ± 0,1	4,73 ± 0,16	3,5 ± 0,1
COP (mg.L ⁻¹)	1,6 ± 0,2	2,40 ± 0,3	3,77 ± 3,70	2,1 ± 0,4
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	<0,1	83,6	35,7	64,4
NOD (mg.L ⁻¹)	0,53	14,01	5,91	8,59
TSS (mg.L ⁻¹)	27,7 ± 9,20	60,3 ± 10,4	197 ± 21	81 ± 3,0
TSS-org (%)	4,34	4,19	4,46	2,84
Hg-diss (ng.L ⁻¹)	0,41 ± 0,21	0,32 ± 0,06	2,5 ± 2,4	1,73 ± 1,20
Hg-part (ng.L ⁻¹)	2,94 ± 0,76	28,1 ± 7,87	13,1 ± 2,5	0,90 ± 0,08
Hg-total (ng.L ⁻¹)	3,35 ± 3,46	28,5 ± 7,00	15,6 ± 2,85	2,63 ± 1,12
Hg-TSS (ng.g ⁻¹)	106 ± 27	466 ± 130	66 ± 13	12 ± 1

Tabela 2 – Principais variáveis hidroquímicas medidas ao longo do estuário inferior do Rio Pacotí, Região Metropolitana de Fortaleza, NE, Brasil.

Variável	Estuário Superior	Estuário Médio	Estuário Inferior
Profundidade (m)	0,3	1,8	2,2
Salinidade	5,8 ± 1,2	35,3 ± 0,7	35,5 ± 0,6
pH	7,78 ± 0,8	8,01 ± 0,4	8,04 ± 0,5
OD (mg.L ⁻¹)	7,15 ± 0,3	6,4 ± 0,1	6,1 ± 0,3
T (°C)	28,8 ± 0,1	27,6 ± 0,2	28,1 ± 0,1
COD (mg.L ⁻¹)	10,2 ± 0,1	2,4 ± 0,3	29,5 ± 0,3
COP(mg.L ⁻¹)	0,89 ± 0,7	0,73 ± 0,09	0,91 ± 0,12
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,6	4,0	0,3
NOD (mg.L ⁻¹)	< 0,5	< 0,5	0,2
TSS (mg.L ⁻¹)	20,4 ± 1,7	31,0 ± 3,7	39,0 ± 2,8
TSS-org (%)	3,22	1,29	1,57
Hg-diss (ng.L ⁻¹)	0,28 ± 0,02	0,55 ± 0,01	1,07 ± 0,06
Hg-part (ng.L ⁻¹)	7,97 ± 0,09	7,45 ± 0,13	5,39 ± 0,07
Hg-total (ng.L ⁻¹)	8,25 ± 0,12	8,0 ± 0,15	6,46 ± 1,12
Hg-TSS (ng.g ⁻¹)	332 ± 4,0	240 ± 5,0	166 ± 29

centrações dissolvida e particulada de Hg. Como não existem fontes naturais de Hg na geologia da região (Bríto Neves, 1975; Brandão 1995), as únicas fontes deste elemento para as bacias de drenagem são a deposição atmosférica e a entrada de efluentes urbano-industriais. A deposição atmosférica é semelhante nas duas bacias. Na região norte-nordeste do Brasil, a deposição atmosférica de Hg varia de 2 a 5 mg Hg.m⁻².ano⁻¹ (Lacerda *et al.*, 1999). Tomando-se por base a área das duas bacias, a deposição atmosférica contribuiria com cargas muito semelhantes para ambas, de 1,6 a 3,9 kg.ano⁻¹ para a bacia do Rio Ceará e de 2,5 a 6,3 kg.ano⁻¹ para a bacia do Rio Pacotí. Portanto, a diferença na carga de Hg de origem atmosférica não explica as diferenças observadas nas concentrações de Hg nos dois rios.

O Hg é encontrado em efluentes de diversos tipos de indústria, principalmente pela sua presença ubíqua, como impureza em diferentes matérias primas (Nriagu & Pacyna, 1988). Este metal também apresenta elevadas concentrações na lixívia de depósitos de rejeitos sólidos urbanos, os conhecidos “lixões”. Por exemplo, no Aterro Sanitário de Jardim Gramacho, às margens da Baía de Guanabara no Rio de Janeiro, Machado (2000) mediu concentrações de Hg em águas superficiais e intersticiais de cerca de 900 ng.L⁻¹. O Hg presente em aterros sanitários

provém de restos de equipamentos eletro-eletrônicos, principalmente lâmpadas e baterias usadas, do lixo hospitalar e de sucata metálica de modo geral (Nriagu & Pacyna, 1988; Marins *et al.*, 1999; Mackey & Hodgkinson, 1995; Machado, 2000). Devido à grande quantidade de resíduos sólidos urbanos presentes ao longo do Rio Ceará, estes são, provavelmente, a principal fonte de Hg para este rio.

As concentrações de Hg total (dissolvido + particulado) no Rio Ceará atingiram até 28,5 ng.L⁻¹ no estuário médio superior (estação EMS), localizada logo abaixo da foz do Rio Maranguapinho (Fig. 2), estando, principalmente, associadas à fase particulada (28,1 ng.L⁻¹). Estas concentrações encontram-se na faixa reportada para ambientes moderadamente contaminados, ao longo do litoral sudeste do Brasil (Paraquetti, 2000; Lacerda *et al.*, 2001; Lacerda & Gonçalves, 2001), e em rios da Amazônia, afetados pela atividade garimpeira de ouro (Lechler *et al.*, 2000) (Tabela 3).

As concentrações de Hg particulado no Rio Ceará (2,94 – 28,1 mg.L⁻¹) encontram-se no limite inferior da faixa de concentrações relatadas para rios moderadamente contaminados como o Rio Scheldt, na Holanda, e Rio Loire, na França (Leemakers *et al.*, 1995; Coquery *et al.*, 1997, respectivamente), mas ainda no limite superior da faixa de concentrações relatada

Tabela 3 – Comparação entre as concentrações de Hg (ng.L^{-1}) medidas nos Rios Pacotí e Ceará e valores reportados para diversas regiões sob diferentes graus de contaminação.

Local	Hg		Autor
	dissolvido	particulado	
Rio Guandu e São Francisco, Rio de Janeiro	0,13 – 3,85	66 – 526	Molisani <i>et al.</i> (2002)
Rios afluentes da Baía de Sepetiba, RJ	0,06 – 4,34	3,9 – 110	Paraquetti (2000)
Lagoas costeiras urbanas do estado do Rio de Janeiro	5,64 – 11,1	14,0 – 46,0	Lacerda & Gonçalves (2001)
Lagoas costeiras remotas do estado do Rio de Janeiro	3,64 – 6,60	5,20 – 30,0	Lacerda & Gonçalves (2001)
Estuário do Rio Scheldt, Holanda	0,50 – 5,20	20,0 – 85,0	Leemakers <i>et al.</i> (1995)
Estuários de Rios Árticos, Sibéria, Rússia	0,30 – 1,00	0,09 – 21,6	Coquery <i>et al.</i> (1995)
Lake Michigan, USA	0,18 – 0,27	0,05 – 0,17	Mason & Sullivan (1997)
Estuário do Rio Loire, França	0,42 – 2,02	25,5 – 300	Coquery <i>et al.</i> (1997)
Estuário do Rio Sena, França	0,51 – 7,96	268 – 1.660	Coquery <i>et al.</i> (1997)
Litoral do Mar Adriático, entre Itália e Yugoslávia	2,03 – 6,75	0,09 – 15,4	Ferrara & Marseti (1992)
Rio Madeira de Porto Velho ao Amazonas, Brasil	0,15 – 0,39	3,6 – 17,4	Lechler <i>et al.</i> (2000)
Rio Ceará, Ceará, Brasil	0,32 – 2,5	2,94 – 28,1	Este estudo
Rio Pacotí, Ceará, Brasil	0,28 – 1,07	5,93 – 7,97	Este estudo

para rios não contaminados (Coquery *et al.*, 1995). Da mesma forma, as concentrações de Hg dissolvido na região estuarina do Rio Ceará ($2,5 \text{ ng.L}^{-1}$) também se encontram no limite inferior da faixa de valores reportados para regiões estuarinas de rios europeus, moderadamente contaminadas por efluentes urbano-industriais (Leemakers *et al.*, 1995; Coquery *et al.*, 1997). No Rio Pacotí, tanto a concentração de Hg dissolvida ($0,28$ a $1,07 \text{ ng.L}^{-1}$) quanto particulada ($5,93 - 7,97 \text{ ng.L}^{-1}$) encontram-se dentro da faixa esperada para regiões pouco ou nada contaminadas, comparando-se com resultados obtidos em estuários de rios siberianos que deságuam no Oceano Ártico (Coquery *et al.*, 1995), por exemplo (Tabela 3).

As concentrações de Hg no material particulado em suspensão (TSS) foram similares nos dois rios ($12 - 446 \text{ ng.g}^{-1}$ e $166 - 332 \text{ ng.g}^{-1}$, no Rio Ceará e Rio Pacotí, respectivamente). Os maiores valores foram encontrados no Rio Ceará, na estação localizada a jusante da foz do Rio Maranguapinho 5 EM-S°. De um modo geral, as concentrações medidas na maioria das estações são baixas quando comparadas aos valores relatados para áreas contaminadas e devem re-

presentar o *background* da geologia regional, isenta de Hg (Brandão, 1995), pelo menos para as estações localizadas no estuário superior dos rios, pouco influenciadas pela atividade antropogênica. A Tabela 4 compara os valores obtidos neste estudo com as concentrações de Hg em material particulado em suspensão de áreas sob diferentes graus de contaminação. As concentrações medidas nos rios cearenses encontram-se na faixa inferior dos valores relatados para áreas muito pouco ou nada contaminadas (Coquery *et al.*, 1995; Marins, 1998) e muito menores que as concentrações relatadas para áreas contaminadas (Pereira *et al.*, 1998; Cossa & Gobeil, 2000; Lacerda & Gonçalves, 2001). Estes resultados confirmam a inexistência de Hg na matriz geológica regional. Entretanto, as concentrações medidas no TSS da região estuarina média do Rio Ceará estão próximas àquelas reportadas no limite inferior de regiões contaminadas (Tabela 4). As baixas concentrações de Hg encontradas, em geral, no material particulado em suspensão dos rios estudados reforçam a importância das fontes antropogênicas como principais contribuintes para esses rios, particularmente para a região estuarina do Rio Ceará.

Tabela 4 – Concentrações de Hg no material particulado em suspensão nos Rios Ceará e Pacotí comparadas com outras regiões estuarinas sob diferentes graus de contaminação.

Local	Grau de contaminação	Hg (ng.g ⁻¹)	Autor
Lagoa de Aveiro, Portugal	Alto	460 – 6.700	Pereira <i>et al.</i> (1998)
Estuário do Rio Scheldt, Holanda	Moderado	400 – 1.500	Leermakers <i>et al.</i> (1995)
Lagoas costeiras do Rio de Janeiro	Moderado	700 – 2.900	Lacerda & Gonçalves (2001)
Estuário St. Lawrence, Canadá	Moderado	600 – 1.500	Cossa & Gobeil (2000)
Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro	Baixo	41 – 135	Marins (1998)
Estuários Árticos, Sibéria, Rússia	Baixo	30 – 100	Coquery <i>et al.</i> (1995)
Rio Ceará, Brasil	Baixo	12 - 446	Este estudo
Rio Pacotí, Brasil	Baixo	166 – 332	Este estudo

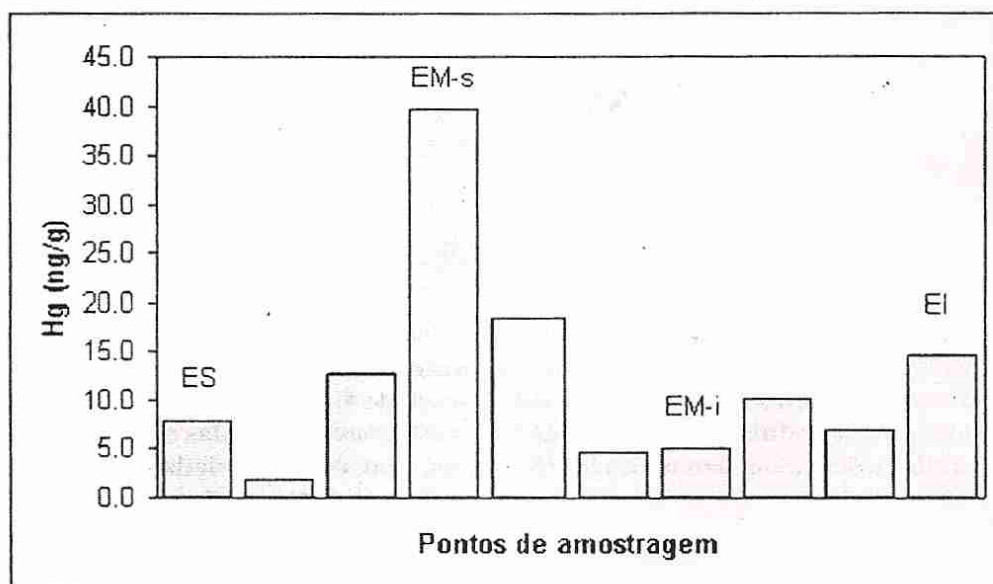


Figura 3 – Distribuição de Hg em sedimentos de fundo do Rio Ceará nos pontos de amostragem de águas. Os dados nos pontos intermediários entre as estações de amostragem de águas representam estações não amostradas para águas.

Determinações do teor de Hg, contido em sedimentos superficiais do Rio Ceará, corroboram a caracterização da contaminação moderada desse rio e demonstram que essa contaminação está associada à contribuição de seu tributário, o Rio Maranguapinho, conforme demonstrado na Figura 3. Os teores de Hg na fração fina desses sedimentos variaram de 1,85 a 39,74 ng.g⁻¹ de sedimento.

O comportamento das principais variáveis medidas ao longo dos gradientes estuarinos dos dois rios é mostrado nas Figuras 4 e 5.

A diminuição dos teores de oxigênio dissolvido nas águas de ambos os rios estudados, quando

atravessam as áreas de manguezal, estão de acordo com estudos realizados em diferentes áreas estuarinas tropicais. De Paula & Mozeto (2001) encontraram uma diminuição de até 45% na saturação de oxigênio em águas do Rio Capivari, Ilha Grande, litoral do Rio de Janeiro, quando estas atingem os manguezais da região estuarina. A diminuição do oxigênio dissolvido, tanto nos rios estudados quanto em diversos outros reportados na literatura (De Paula & Mozeto, 2001), está correlacionada a um aumento de seu consumo pela oxidação das elevadas concentrações de matéria orgânica verificada nas áreas de manguezal. Como resultado, ocorre um aumento na concentração de

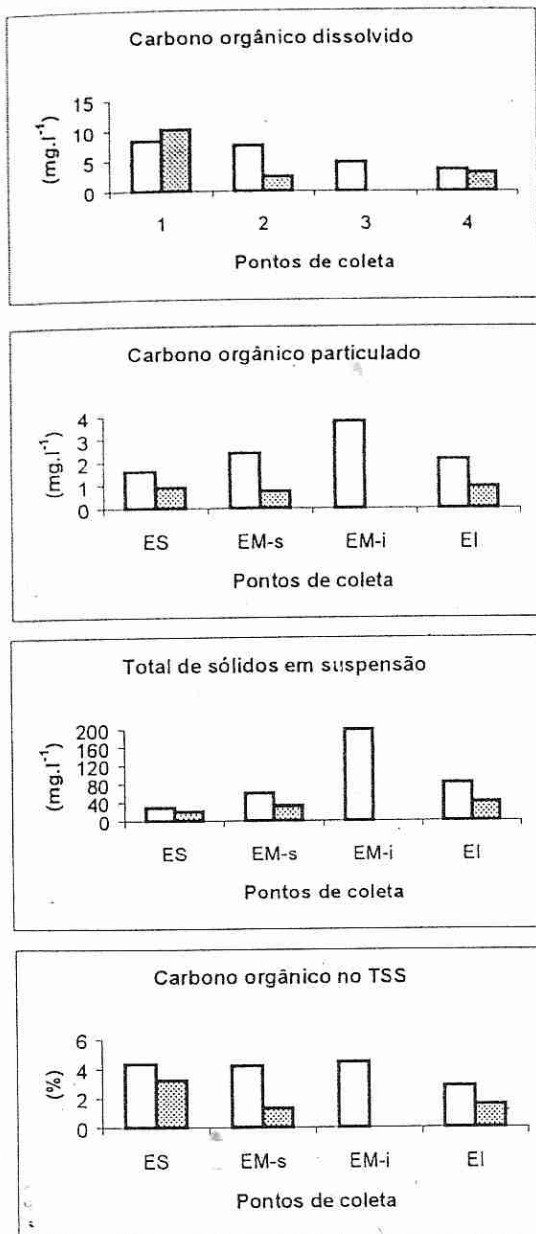


Figura 4 – Distribuição das principais variáveis hidroquímicas ao longo dos gradientes estuarinos dos Rios Ceará (colunas vazias) e Pacotí (colunas cheias), na Região Metropolitana de Fortaleza, CE.

DOC, a partir das áreas de manguezal em direção ao estuário inferior dos rios.

A Figura 5 apresenta o comportamento do Hg ao longo do gradiente estuarino nos Rios Ceará e Pacotí. Como esperado, as concentrações de Hg foram até uma ordem de grandeza superiores no Rio Ceará do que no Rio Pacotí,

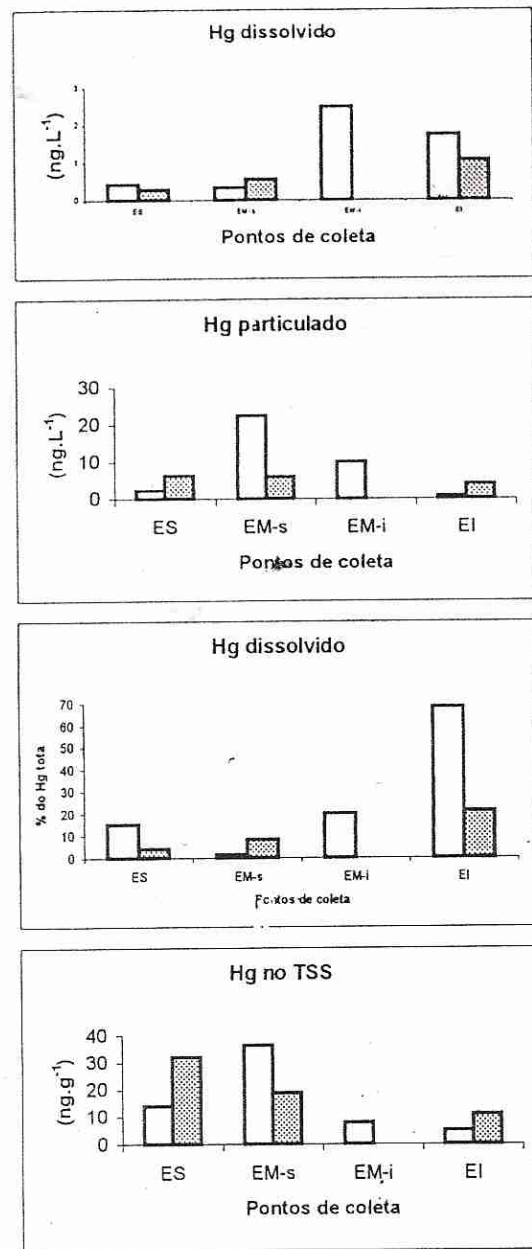


Figura 5 – Distribuição das principais espécies de Hg ao longo dos gradientes estuarinos dos Rios Ceará (colunas vazias) e Pacotí (colunas cheias), na Região Metropolitana de Fortaleza, CE.

particularmente após a confluência com o Rio Maranguapinho (estação EM-s), que é aparentemente responsável pela principal carga de contaminantes para o Rio Ceará, como sugerido pelas variações nas concentrações de COD, NOD, nitrato e de Hg contido em sedimentos de fundo (Tabela 1, Figuras 3 e 4).

Em ambos os rios, entretanto, o comportamento do Hg foi similar. Ocorre um aumento significativo, na concentração dissolvida absoluta de Hg em direção ao mar (4,2 vezes e 3,8 vezes, para os Rios Ceará e Pacotí, respectivamente). Se considerada a variação da proporção da fração dissolvida em relação à concentração total de Hg presente na água, esta aumenta em importância, do estuário superior em direção ao mar, de 12% para 66%, no Rio Ceará, e de 3,4% para 17%, no Rio Pacotí. Este resultado sugere um aumento na mobilidade e na biodisponibilidade do Hg ao longo do transporte pela região estuarina em direção ao mar. A oxidação da matéria orgânica e o aumento da dinâmica hidroquímica na região do estuário inferior, caracterizada pelo rápido aumento na salinidade, têm sido apontados como os principais responsáveis pelo aumento da biodisponibilidade de metais pesados, tanto em sistemas não afetados pela atividade humana (Lacerda *et al.*, 1989; De Paula & Mozeto, 2001) quanto naqueles afetados por estas atividades (Souza *et al.*, 1986; Lacerda *et al.*, 1998). Estes autores encontraram aumentos significativos das frações móveis de metais pesados presentes em sedimentos em suspensão e de fundo ao longo de gradientes estuarinos em direção ao mar. Estes processos também parecem ser os principais responsáveis pelo aumento da mobilidade do Hg verificado no estuário inferior dos Rios Ceará e Pacotí.

A concentração de Hg no material particulado em suspensão diminui do estuário superior para o estuário inferior, de 446 para 12 ng.g⁻¹ no Rio Ceará e de 332 para 166 ng.g⁻¹ no Rio Pacotí, com os menores valores coincidentes com as maiores salinidades em ambos os rios estudados (Tabelas 1 e 2). Leemakers *et al.* (1995) encontraram uma diminuição das concentrações de Hg no material particulado em suspensão, ao longo do estuário do Rio Scheldt, na Holanda, parcialmente afetado por efluentes antropogênicos de 1.500 para 300 ng.g⁻¹, entre as salinidades 0,5 e 31‰. Esta diminuição é devida, principalmente, à mistura conservativa de TSS de diferentes origens, TSS de origem fluvial mais contaminado por Hg com TSS de origem marinha menos contaminado. Entretanto, da mesma forma que no Rio Scheldt, ocorreu, simultaneamente à diminuição da concen-

tração do Hg no TSS, um aumento da fração de Hg dissolvido em direção ao mar, sugerindo que, além da diluição de TSS de diferentes origens, também uma dessorção do Hg presente no TSS está ocorrendo, de maneira similar ao verificado para sedimentos de outras áreas costeiras (Souza *et al.*, 1986; Lacerda *et al.*, 1989, 1998; De Paula & Mozeto, 2001). A diminuição do COP e da fração orgânica no TSS corrobora esta afirmativa.

Os resultados apresentados mostram⁴ que a atividade antropogênica tem alterado a hidroquímica do Rio Ceará, mas não tem ainda efeito significativo sobre o Rio Pacotí. Embora as concentrações de Hg medidas nesses rios sejam, em geral, baixas, quando comparadas a áreas contaminadas, pelo menos nas estações localizadas no estuário médio do Rio Ceará, estas atingem valores próximos aos reportados para áreas moderadamente contaminadas. Em ambos os rios, entretanto, e mais particularmente no Rio Ceará, as concentrações de Hg dissolvido, que apresenta elevada biodisponibilidade, aumentam em direção ao mar. Áreas moderadamente contaminadas por Hg, como a Baía de Sepetiba, RJ, com concentrações similares às medidas no Rio Ceará, apresentam concentrações de Hg em peixes de nível trófico elevado já próximas aos máximos permitidos pela legislação vigente. Portanto, os resultados obtidos nesse estudo sugerem que é possível que recursos biológicos costeiros da Região Metropolitana de Fortaleza possam já apresentar concentrações elevadas deste metal, sendo, portanto, urgente, uma avaliação de sua distribuição em itens de pescado de significativa importância econômica e alimentar para a população da região.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com apoio do CNPq, através do projeto nº 466.145/00-4. Os autores agradecem também ao CNPq e à CAPES pelas bolsas de pesquisa concedidas. Este trabalho contou com a colaboração do RCMO (Laboratoire de Recherche en Chimie Marine des Organometalliques), Université de Toulon et du Var, através de acordo de cooperação bilateral CNPq/CNRS e CAPES-COFECUB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANEEL (2000) Descargas Médias de Longo Período, Bacia Atlântico NO/NE. Agência Nacional de Energia Elétrica. <http://www.anel.gov.br>.
- BIDONE, E.D.; SILVA FILHO, E.V.; GUERRA, T.; BARROSO, L.V.; OVALLE, A.R.C. (1999) Natural and cultural nutrient levels in rivers of coastal lagoon catchments, State of Rio de Janeiro, Brazil. *In*: B.A. KNOPPERS; E.D. BIDONE; & J.J. ABRÃO (Eds.) Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil. Universidade Federal Fluminense, Niteroi, p.89-106.
- BRANDÃO, R.L. (1995) Mapa Geológico da Região Metropolitana de Fortaleza. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Secretaria de Ciência e Tecnologia, Fortaleza, 34p.
- BRITO NEVES, B.B. (1975) Regionalização Geotectônica do Pré-Cambriano. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 293p.
- COQUERY, M.; COSSA, D.; MARTIN, J.M. (1995) The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian rivers and adjacent coastal waters. *Water, Air and Soil Pollut.*, **80**:653-664.
- COQUERY, M.; COSSA, D.; SANJUAN, J. (1997) Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries. *Mar. Chem.*, **58**:213-227.
- COSSA, D & GOBEIL, C. (2000) Mercury speciation in the Lower St. Lawrence Estuary. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **57**:138-147.
- DE PAULA, F.C. & MOZETO, A.A. (2001) Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl. Geochem.*, **16**:1139-1151.
- DHN (2001) Tabelas de Maré. Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil, <http://www.mar.mil.br>.
- FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. (2000) Storage of natural waters samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Analyst*, **125**:549-551.
- FERRARA, R. & MARSETI, B.E. (1992) Mercury Concentrations in the Water, particulate matter plankton and sediments of the Adriatic Sea. *Mar. Chem.*; **38**:237-249.
- FONTENELE, R.E.S. (1999) Proposta metodológica para implantação do sistema de cobrança pelo uso dos recursos hídricos no Estado do Ceará. *Revista Econômica do Nordeste*, **30**:296-315.
- FREIRE, G.S.S. (1989) Étude Hydrologique et Sedimentologique de l'Estuaire du Rio Pacoti (Fortaleza – Ceará- Brésil). These de Doctorat. Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Nantes, 229p.
- GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. (1999) *Methods of Seawater Analysis*. 3rd edition, Wiley-VCH, New York, 600p.
- LACERDA, L.D. & GONÇALVES, G.O. (2001) Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Mar. Chem.*, **76**:47-58.
- LACERDA, L.D.; SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D. (1989) Trace metals geochemical associations in sediments of a non-contaminated estuary. *Ciênc. Cult.*, **41**:301-304.
- LACERDA, L.D.; HUERTAS, R.; MORESCO, H.F.; CARRASCO, G.; VIANNA, F.; LUCAS, R.; PESSI, M.; MARONA, M.A.; LAGOMARSINO, J.J.; MEDINA, G.N. (1998) Trace metal distribution and geochemical partitioning in Arroyo Carrasco wetlands, Montevideo, Uruguay. *Geochim. Brasiliensis*, **12**:63-74.
- LACERDA, L.D.; RIBEIRO, M.G.; CORDEIRO, R.C.; SIFFEDINE, A.; TURCQ, B. (1999) Mercury atmospheric deposition during the past 30,000 years in Brazil. *Ciênc. Cult. J. Braz. Soc. Adv. Sci.*, **51**:363-371.
- LACERDA, L.D. & GONÇALVES, G.O. (2001) Mercury distribution and speciation in waters of the coastal lagoons of Rio de Janeiro, SE Brazil. *Mar. Chem.*, **76**:47-58.
- LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J.; FREVIER, D. (2001) Mercury distribution and reactivity in waters of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **12**:93-98.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B.; WARWICK, J.J. (2000) Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water and

- fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci. Tot. Environ.*, **260**:87-96.
- LEERMAKERS, M.; MEULEMAN, C.; BAEYENS, W. (1995) Mercury speciation in the Scheldt Estuary. *Water, Air and Soil Pollut.* **80**:641-652.
- MACHADO, W.T.V. (2000) Acumulação de Metais Pesados em Sedimentos de Manguezal de Jardim Gramacho, Baía de Guanabara. Tese de Mestrado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 72p.
- MACKEY, A.P. & HODGKINSON, M.C. (1995) Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environm. Pollut.*, **90**:181-186.
- MMA (1996) Perfil dos Esatdos Litorâneos do Brasil: Subsídios para Implantação do Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro. Ministério do Meio Ambiente e de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro, Brasília, 301p.
- MARINS, R.V. (1998) Avaliação da contaminação por Hg emitido por fontes difusas em sistema costeiro sub tropical – O caso da Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 224p.
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; VILLAS BOAS, R.C. (1999) Relative importance of non-point sources of mercury to an industrialized coastal system, Sepetiba Bay, SE Brazil. *In*: R. EBINGHAUS; R.R TURNER; L.D. LACERDA; O. VASILIEV; W. SALOMONS (Eds.) *Mercury Contaminated Sites*. Springer Verlag, Berlin, p.207-220.
- MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.M.M.; AYRES, G.A. (2002) Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. *Química Nova*, **25**: 372-378.
- MASON, R.P. & SULLIVAN, K.A. (1997) Mercury in Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, **31**:942-947.
- MOLISANI, M.M.; MARINS, R.V.; MACHADO, W.; PARAQUETTI, H.H.M.; LACERDA, L.D. (2002) Some implications of inter-basin water transfers - Mercury emission to Sepetiba Bay from the Paraíba do Sul River basin, SE Brazil. *In*: L.D LACERDA; H. KREMER; W. SALOMONS; B. KJERFVE (Eds.) *South American Basins: Impacts of Land-based Activities at the Coastal Zone and the Human Dimension*. LOICZ Reports & Studies, LOICZ-IGBP, Texel, **19**:113-117.
- MOUNIER, S.; LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; BENAÏM, J. (2001) Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **67**:519-525.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**:134-139.
- PARAQUETTI, H.H.M. (2000) Distribuição e Reatividade de Hg na Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Mestrado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 64p.
- PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; MILLWARD, G.E.; VALE, C.; ABREU, S.N. (1998) Tidal export of particulate mercury from the most contaminated area of Aveiro's lagoon, Portugal. *Sci. Tot. Environ.*, **213**:157-163.
- SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D.; LACERDA, L.D. (1986) Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three estuaries along the coast of Rio de Janeiro (Brazil). *Sci. Tot. Environ.*, **58**:63-72.
- SRH (1996) Plano Estadual dos Recursos Hídricos: Diagnóstico. Secretaria de Recursos Hídricos do Estado do Ceará, Fortaleza, 397p.
- SRH (1998) Bacias Hidrográficas: Tabelas Fluviométricas e Pluviométricas. Secretaria de Recursos Hídricos do Estado do Ceará, Fortaleza. <http://www.shr.gov>.
- VALENTINI, E. (1996) Um modelo de balanço sedimentológico para o litoral do Ceará. *In*: Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos, 2, Rio de Janeiro. Anais, p.251-259.