



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,

01	respectivamente (Lacerda & Molisani 2006).	fazer parte da constituição dos solos da	41
02	Na costa cearense (região metropolitana de	região, mostrou que sua deposição sedimentar	42
03	Fortaleza), Maia (2004) observou importante	sofre influencia da variabilidade climática	43
04	acréscimo dos metais Cu, Zn, Hg, oriundos da	regional (Maia, 2004) e, por essa razão, não	44
05	emissão de esgoto doméstico, enquanto que	é apropriado para utilização como traçador	45
06	a distribuição de Cd e Pb foi caracterizada	de fontes continentais. Os carbonatos são	46
07	como proveniente do runoff urbano. Nesta	constituintes naturais predominantes na	47
08	região, Frizzo (1997) e Aguiar et al. (2004)	cobertura sedimentar da plataforma continental	48
09	observaram acréscimo das concentrações de	do nordeste brasileiro, possibilitando dessa	49
10	Cr, Pb, Cu e Zn nos sedimentos do estuário	forma sua utilização como traçadores de	50
11	do rio Ceará-Maranguapinho provavelmente	deposição marinha (Rocha & Martins, 1998;	51
12	oriundos de efluente industrial.	Vital et al., 2005).	52
13	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE METAIS	Outro aspecto relevante em estudos	53
14	Em estudos de contaminação ambiental	de geoquímica de metais é aplicação da	54
15	por metais é necessário à determinação	estatística multivariada na interpretação de	55
16	de suas fontes geralmente de difícil	dados geoquímicos, dentre os principais	56
17	identificação, uma vez que os sedimentos	testes temos: análise de agrupamento cluster	57
18	incorporam simultaneamente os metais	analysis (CA) e análise de componentes	58
19	oriundos de fontes naturais quanto os de	principais (ACP). Por exemplo, Gallego et	59
20	origem antrópicas (Soto-Jiménez & Páez-	al. (2002) aplicaram essa metodologia ao	60
21	Osuna, 2001). Um dos procedimentos	conjunto de dados dos teores de metais, Cu,	61
22	que busca solucionar esse problema é a	Pb, Zn, Ni, Co, Mn, As, Sr, Cd, Ba, V, Cr	62
23	utilização de traçadores geoquímicos ou	e Hg em amostras de solos naturais e em	63
24	normalizadores. Esses elementos químicos	solos fortemente influenciados pela indústria	64
25	estão presentes na constituição química das	siderúrgica instalada na região norte da	65
26	litologias regionais, além de possuírem o	Espanha. A análise de agrupamento (cluster	66
27	caráter conservativo, ou seja, são elementos	analysis) possibilitou a distinção dos metais	67
28	que apresentam concentrações naturais	oriundos dos solos naturais bem como dos	68
29	relativamente constantes na matriz litogênica	solos cujas concentrações eram fortemente	69
30	durante os processos intempéricos e de	influenciadas pelas atividades antropogênicas	70
31	transporte. Ao mesmo tempo não recebem	regionais.	71
32	grandes influências de determinadas variáveis	Abílio et al. (2004) analisaram os metais	72
33	como, oxi-redução, decaimento radioativo,	Cd, Ba, Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, V e Cr, carbonato e	73
34	fracionamento isotópico, trocas atmosféricas	matéria orgânica, em sedimentos marinhos da	74
35	e dos processos diagenéticos (Schiff &	bacia de Santos, sudeste do Brasil. Aplicando	75
36	Weisberg, 1999; Chester, 1990).	aos dados a análise multivariada (cluster	76
37	Estudos relacionados à utilização de	analysis) e de componentes principais (CP),	77
38	normalizadores têm sido bastante reportados	para estabelecer as possíveis associações	78
39	na literatura nas últimas décadas, por exemplo,	entre as variáveis estudadas e observaram	79
40	Al e Li (Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001);	que os metais Cr, Cu, Ba e Zn apresentaram	80
	Fe (Schiff & Weisberg, 1999); CaCO ₃ (Fukue	a mesma associação geoquímica, cuja fonte	
	et al., 1999); Ti (Carvalho et al., 1993).	foi identificada como da mineralogia local. Já	
	Na área em estudo o Al é considerado	o Mn foi determinado como provavelmente	
	como um dos constituintes principais das	oriundo da lixiviação sedimentar da zona	
	litologias existentes, minerais silicatados	costeira, enquanto o Pb apresentou intensa	
	solos e argilominerais (Pereira et al. 1991;	associação com os carbonatos, cuja fonte	
	Brandão, 1995). Por outro lado o Fe apesar	original seria provavelmente a deposição	
		atmosférica.	

01	METODOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA DIGESTÃO	metais em sedimentos das frações facilmente	41
02	DA MATRIZ SEDIMENTAR NA AVALIAÇÃO DOS	disponíveis, equiparando-se à técnica de	42
03	TEORES DE METAIS EM SEDIMENTOS MARINHOS	extração sequencial. Por exemplo, Sutherland	43
04	Vários procedimentos analíticos para	(2002) estudando acumulação de metais	44
05	tratamentos de amostras de sedimentos têm	nas fases não residuais, considera o uso de	45
06	sido reportados na literatura, digestão total,	(HCl 0,5M), bastante eficaz na extração de	46
07	digestão parcial e extrações sequenciais.	metais nas frações lábeis, pois dependendo	47
08	Nesses procedimentos utilizam-se	da espécie química liberada pode incluir as	48
09	diferentes misturas ácidas no processo	de maior toxicidade.	49
10	de solubilização de metais conforme		50
11	apresentado na Tabela 1.	Por outro lado, o uso do procedimento	51
12	O procedimento de digestão total inclui	de digestão parcial que utiliza ácido nítrico,	52
13	de maneira geral as misturas dos ácidos	clorídrico (HCl;HNO ₃), em geral, surgem	53
14	nítrico, clorídrico e fluorídrico (HCl:HNO ₃	como alternativa ao uso das misturas ácidas	54
15	e HF), essas misturas são capazes de colocar	nitricas-fluorídricas e apresentam poder	55
16	em solução os elementos químicos que	oxidante distintos e capaz de promover a	56
17	estejam associados à todas fases ou frações	liberação dos metais de todas as frações	57
18	geoquímica, ou seja, as frações adsorvidas,	lábeis. Vários estudos vêm sendo reportados	58
19	trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual. As	na literatura utilizando água régia como	59
20	quatro primeiras correspondem às frações	mistura extratora de metais.	60
21	potencialmente lábeis e a última à fração		61
22	associada à estrutura cristalina dos minerais,	Por exemplo, Sastre et al. (2002)	62
23	(Fizman et al., 1984; Sastre et al., 2002).	obtiveram bons resultados em amostras de	63
24	Apesar das misturas ácidas que utilizam HF	solo para os metais Cd, Cu e Pb, quando	64
25	em sua composição serem bastante eficientes	comparados com os obtidos através de	65
26	no processo de solubilização da matriz a ser	mistura nítrica-fluorídrica. Comparando-se	66
27	avaliada, seu uso torna-se perigoso, pois,	os resultados encontrados por Fizman et al.,	67
28	requer bastante segurança no seu manuseio e	(1984) e as frações geoquímicas determinadas	68
29	prevenção do descarte deste ácido. Assim, a	por diferentes formas de extração seletiva	69
30	busca de misturas ácidas menos agressivas e	Tessier et al., (1979), estima-se que a digestão	70
31	eficientes para serem utilizadas em estudos de	com água régia 50% deve retirar todo o	71
32	química analítica ambiental deve ser buscada	metal associado a fração trocável, ligados	72
33	(Sastre et al., 2002; Lenardão et al., 2003).	à matéria orgânica, mais aquelas ligadas a	73
34	Os procedimentos de digestão seletivas	óxido de ferro, manganês e carbonáticas e	74
35	ou sequenciais têm sido amplamente aplicados	finalmente os metais associados ao alumínio,	75
36	em estudos geoquímicos na solubilização	ferro e manganês amorfos. Somente a	76
37	de metais em amostras ambientais, são	fração detrítica, metal associado à estrutura	77
38	constituídas em geral por: H ₂ O ₂ / HNO ₃	mineralógica de silicatos de origem litogênica,	78
39	diluído ; HCl: 0.5M ou 0,1M; NaOH, 0,1M	que não caracteriza contaminação antrópicas	79
40	e HClO ₄ dentre outros. Essas misturas	(Marins, 1998).	80
	ácidas colocam em solução os metais que		
	estão ligados aos sedimentos nas frações	O conhecimento da geoquímica de	
	lábeis principalmente. Estudos realizados	metais da plataforma continental brasileira	
	por Sutherland et al. (2000) e Fizman et	tem sido centrado na região sudeste,	
	al. (1984) demonstraram que a metodologia	particularmente em áreas de exploração	
	de digestão parcial, (HCl 0,1M e 0,5M)	petrolífera (Carvalho et al., 2002; Rezende	
	mostrou-se eficiente para a extração de	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	< 1mm	Campos <i>et al.</i> (2005)
Marinho (NE)	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

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

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

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

MATERIAIS E MÉTODOS

01 Os sedimentos foram coletados com
 02 amostrador Van Veen a bordo do barco de
 03 pesquisa Astro Garoupa. Foram amostradas
 04 25 estações efetuando-se três lançamentos do
 05 amostrador por estação, visto que, em uma
 06 das estações de amostragem foram efetuados
 07 apenas dois lançamentos totalizando-se 74
 08 amostras de sedimentos. As amostras foram
 09 levadas ao laboratório e secas a 60 °C e em
 10 seguida peneiradas em malha de nylon <1
 11 mm. Após o peneiramento as amostras foram
 12 preservadas em frascos hermeticamente
 13 fechados em ambiente seco, climatizado a
 14 20°C até serem analisadas.

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

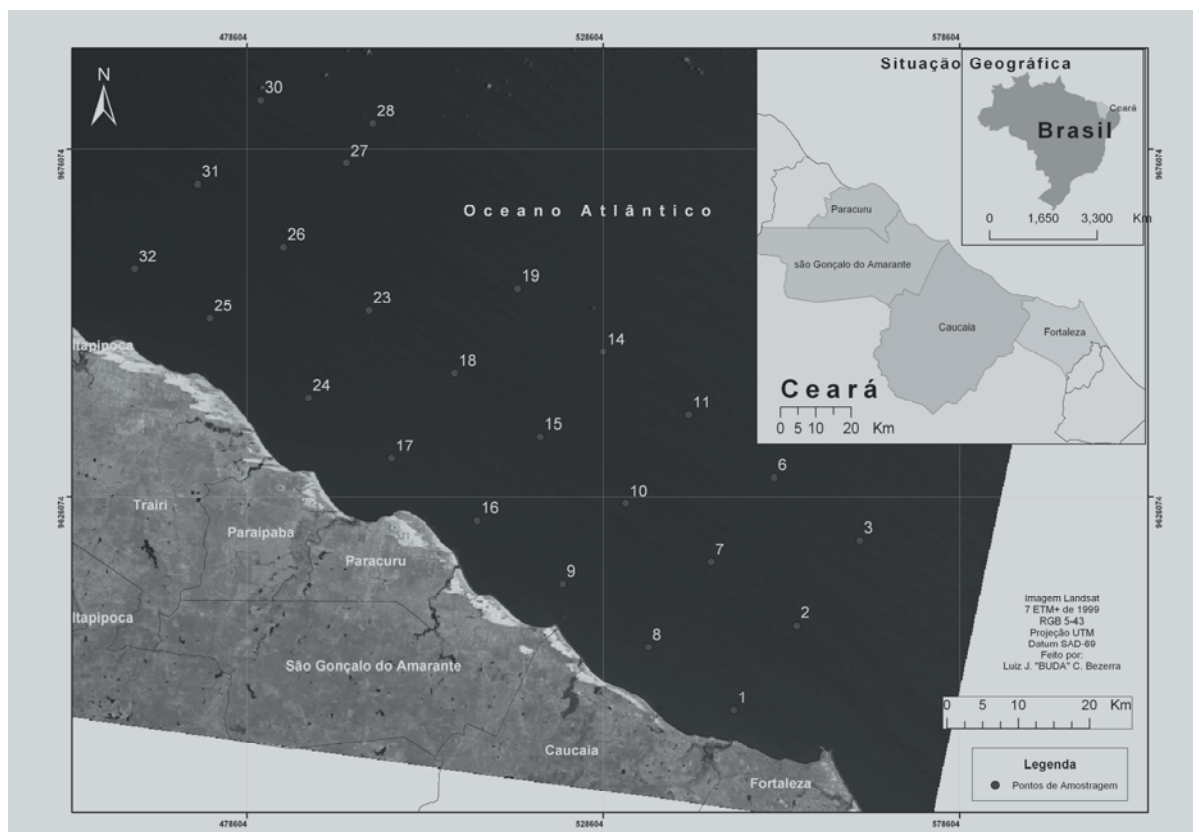


Figura 1: Plataforma continental do Ceará. Os números representam as estações de amostragem.

01	metais por esta metodologia. Os resultados	foi calculado pelo produto do erro padrão	41
02	obtidos a partir desse procedimento de	estimado entre os eixos de (x, y) da curva	42
03	digestão foram obtidos preteritamente ao	de calibração e o fator três (EPADYX*	43
04	presente trabalho (Marins et al., 2005).	3), dividido pela sensibilidade da reta de	44
05		regressão obtida da curva de calibração	45
06	No procedimento de digestão parcial	(Miller & Miller, 1994).	46
07	foram utilizados 4g de amostra de sedimento,		47
08	digeridas em erlenmeyer de 125mL, contendo	O limite de detecção do método, em	48
09	20 mL de aqua-régia (50%), em banho-	concentração, para os metais analisados foi	49
10	maria, com temperaturas entre 70 – 80 °C,	determinado a partir do desvio padrão de	50
11	por 2 horas (Aguiar, 2007). Os erlenmeyer	sete determinações dos respectivos brancos	51
12	foram fechados com dedos frios para evitar a	de análise, através da equação ($LD = s *$	52
13	contaminação das amostras e possíveis perdas	3,14), onde 3,14 corresponde ao valor de t	53
14	de elementos voláteis.	de uma Tabela de distribuição STUDENT	54
15		(APHA, 1995). Os teores de matéria orgânica	55
16	Na digestão total, foi testado o uso de	e carbonatos foram determinados por	56
17	frascos de teflon fechados e de cadinhos de	gravimetria (Loring & Rantala, 1992).	57
18	teflon abertos. Embora maiores cuidados com		58
19	o ambiente analítico tenham que ser tomados	As prováveis fontes dos metais foram	59
20	com o uso de cadinhos abertos, observou-	avaliadas através de análises estatísticas,	60
21	se através de testes preliminares que a	dentre as quais, a comparação entre as	61
22	evaporação da solução fluorídrica, facilitava	médias, teste T pareado, (Miller & Miller,	62
23	o manuseio das amostras bem como gerava	1994) e análise de agrupamento, cluster	63
24	brancos de análise que permitiu melhorar	analysis, Landim, (2000), correlacionado	64
25	a sensibilidade analítica, uma vez que a	as concentrações dos metais obtidos pelas	65
26	fração fluorídrico-nítrica era levada à secura	metodologias de digestão total e parcial com	66
27	até que todo o sedimento fosse digerido e	os traçadores geoquímicos Al, carbonatos e	67
28	posteriormente feito à retomada da solução	matéria orgânica.	68
29	com ácido nítrico. Desta forma, o meio das		69
30	amostras era basicamente nítrico e, as curvas	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
31	de calibração foram feitas neste mesmo		71
32	meio, possibilitando a redução do limite de	A exatidão de medidas analíticas	72
33	detecção para os diferentes metais (Marins et	é a concordância das médias dos valores	73
34	al., 2004b; Marins et al., 2005).	encontrados com o valor real para um elemento	74
35		químico medido em uma determinada amostra.	75
36	A quantificação dos metais extraídos	Para avaliar a exatidão das metodologias	76
37	pelos dois métodos de digestão foram	de digestão total e parcial aplicadas nesse	77
38	determinados a partir das leituras dos extratos	estudo foi utilizado o padrão de referência de	78
39	obtidos por espectrofotometria de absorção	sedimentos marinhos NIST 2702, Tabela 2.	79
40	atômica de chama modelo AA-6200 da		80
	Schimadzu, calibrado através de soluções-	O resultado do padrão de referência	
	padrões dos respectivos metais mantendo-	obtidos a partir do procedimento de digestão	
	se a similaridade da matriz das amostras	total, foi considerado satisfatório para todos	
	em solução nítrica a 0,2 %. As curvas de	os metais analisados. No caso dos metais	
	calibração utilizadas estão dentro das faixas	V, Ni, Ba e Cr, é provável que ao longo	
	otimizadas do equipamento conforme	do procedimento analítico tenha ocorrido	
	estabelecidas pela (Shimadzu Corporation,	algum erro aleatório, inclusive contaminação	
	1997).	indesejadas particularmente no caso do V e	
		Ni que tiveram valores de recuperação de	
	O limite de detecção do equipamento,	135% e 118% respectivamente. Entretanto, a	
	em concentração, para cada um dos metais		

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)

01	Marins, 2006), que avaliaram resultados	Estudo realizado por Nolting et	41
02	obtidos por digestão total dos sedimentos.	al. (1999), em sedimentos marinhos da	42
03		costa oeste da África determinaram teores	43
04	As concentrações obtidas pelo	semelhantes aos resultados dos metais para	44
05	procedimento de digestão total foram	plataforma continental cearense com teores	45
06	superiores aos resultados determinados pelo	médios de Mn 76,8 µg.g-1, Zn 30,6 µg.g-1	46
07	procedimento de digestão parcial. Esses	, Pb 7.5 µg.g -1, Cu 2,35 µg.g-1, Al 2,88 %	47
08	resultados já eram esperados, uma vez que, a	e Fe 0,99 %.	48
09	digestão total solubiliza os metais nas frações		49
10	labeis e refratárias. Entretanto, os teores de	Em termos de distribuição espacial,	50
11	Ba nos sedimentos da plataforma continental	os metais Al, Fe, Mn e Cr obtidos pelos	51
12	cearense foram superiores no procedimento	dois procedimentos digestão total e parcial	52
13	de digestão parcial em relação à digestão	apresentaram as maiores concentrações	53
14	total.	próximas à linha de costa decrescendo com	54
15		aumento da distância da costa (Figura 2). Na	55
16	O Ba é um metal do grupo dos alcalinos	plataforma nordeste brasileira entre o Ceará	56
17	terrosos, cuja determinação é bastante	e Rio Grande do Norte principalmente, a	57
18	susceptível a interferência não espectral	presença de sedimentos terrígenos e materiais	58
19	principalmente, em matriz salina como é	transportados pelos rios da região influenciam	59
20	o caso de sedimentos marinhos. Por essa	na deposição de metais nos sedimentos	60
21	razão se faz necessário o uso de supressores	da plataforma (Muller et al. 1999). Esses	61
22	de ionização como, por exemplo, KCl que	resultados corroboram os obtidos por Marins	62
23	é bastante utilizado nas determinações	et al. (2005) e Lacerda et al. (2005), na	63
24	desse metal em absorção atômica de chama.	plataforma cearense e plataforma continental	64
25	Embora esse supressor tenha sido utilizado	potiguar respectivamente, onde observaram	65
26	nos dois procedimentos analíticos desse	distribuição semelhante para Al e Fe. Na	66
27	estudo é provável que o uso de mistura ácida	plataforma nordeste e sudeste brasileira o Cr	67
28	contendo HF na sua constituição contribua	apresenta distribuição similar aos metais que	68
29	com a redução da sensibilidade analítica e	são fortemente influenciados pelos aportes	69
30	conseqüentemente, na redução dos teores de	continentais, Al, Fe Ti e Mn, com as maiores	70
31	Ba obtidos por essa técnica, principalmente	concentrações ocorrendo próximas à costa	71
32	por ter sido considerada que a validação das	decrecendo com o aumento da profundidade	72
33	metodologias através do uso de padrão NIST	(Carvalho et al. 1993). Comportamento	73
34	mostrou melhor recuperação dos valores	similar foi observado por Freire et al. (2004),	74
35	certificados no uso da digestão parcial.	em estudo realizado na plataforma interna do	75
36		nordeste.	76
37	Os teores dos metais determinados		77
38	nos sedimentos da plataforma continental	A distribuição espacial das concentrações	78
39	cearense encontram-se abaixo dos teores	de Ni e Pb foi semelhante entre os métodos	79
40	reportados para plataforma continental	de digestão utilizado e seguem o padrão de	80
	sudeste brasileira, (Carvalho et al., 1993;	distribuição dos teores de carbonatos e matéria	
	Perin et al.,1997; Ovalle et al., 2000 e	orgânica diferenciando-se do Al e do Fe. Esse	
	Rezende et al., 2002).	padrão de distribuição é mais evidente no	
		procedimento de digestão parcial, (Figura.	
	Na plataforma continental norte brasileira,	3). Freire et al. (2004) em estudo realizado na	
	Breckel et al. (2005) utilizando digestão total,	plataforma interna do nordeste, observaram	
	obtiveram teores mais elevados dos metais	decréscimos das concentrações de Ni e Cr com	
	Al, Fe, Mn, Ti e V, quando comparados	a distância da costa. Entretanto, a distribuição	
	com as concentrações obtidas nesse estudo,	desses metais para área em estudo não segue	
	ressaltando-se a diferença na granulometria	a discrição apresentada pelos autores acima,	
	utilizada naquele estudo que foi < 63 µm.		

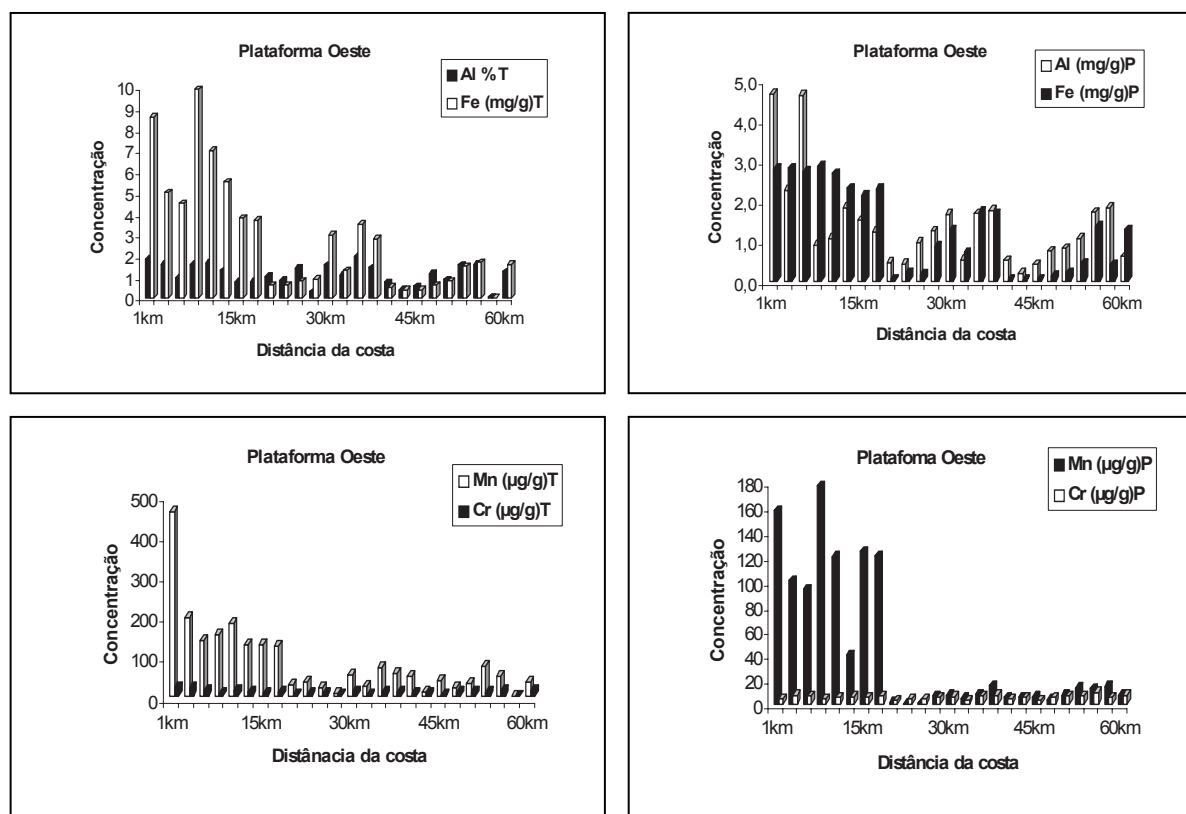


Figura 2: Distribuição dos teores de Al, Fe, Mn e Cr obtidos pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

sugerindo que os processos de transporte e deposição de metais em sedimentos marinhos da costa nordeste semi-árida, apresentam diferenciações regionais e locais. Os resultados indicam que 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

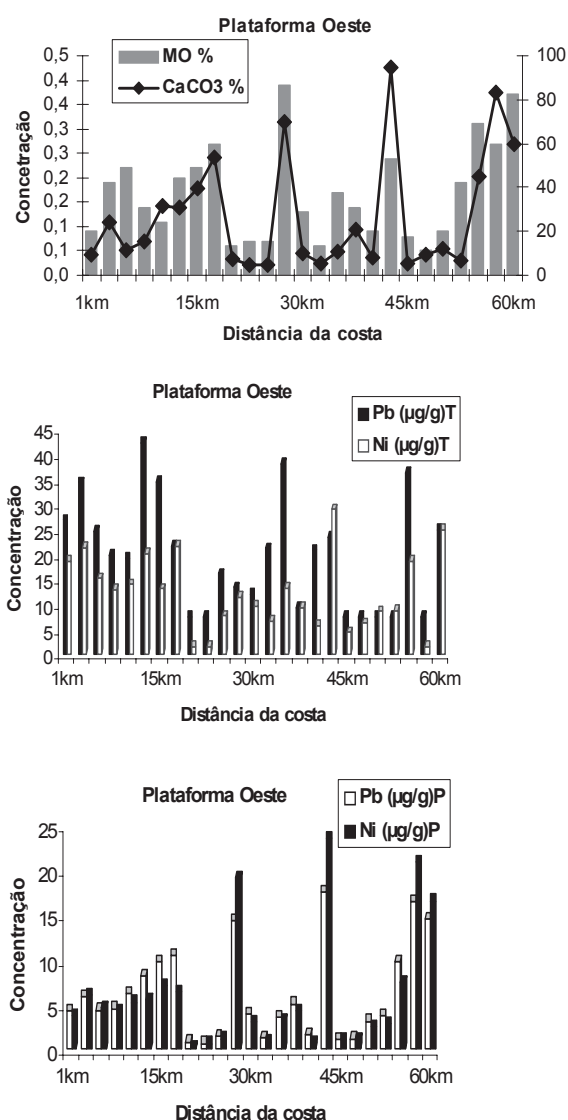


Figura 3: Distribuição dos teores de CaCO₃, MO e Ni e Pb obtidos por digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

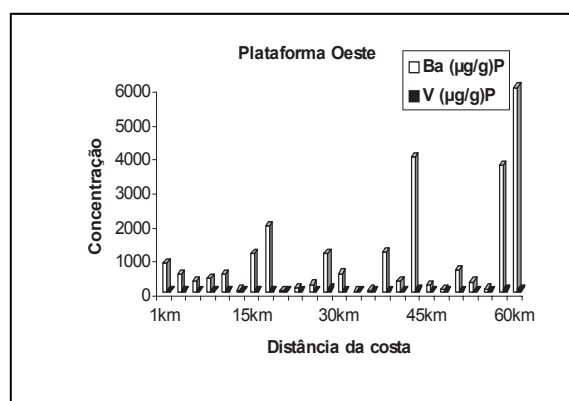
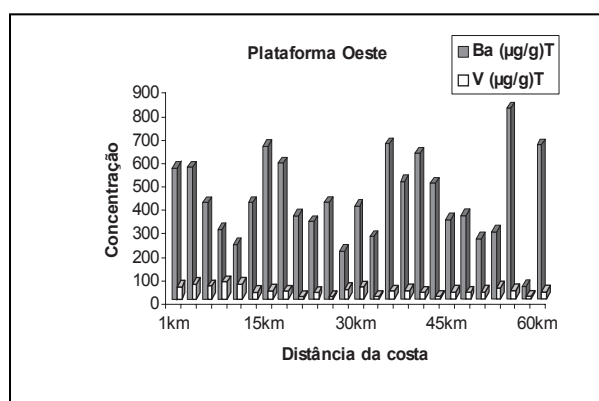


Figura 4: Distribuição dos teores de Ba e V obtidos pelos procedimentos de digestão total e parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará.

como feldspatos que tem como rocha geradora, granitos pré-cambrianos, típicos do embasamento geológico da região adjacente à zona costeira. Nas áreas mais próximas à costa o embasamento é recoberto pelos sedimentos terciários da Formação Barreiras cuja formação é considerada como fonte significativa de Fe, Mn, Ti e Cr, entre outros (Muller et al. 1999; Freire et al. 2004). Sedimentos reliquias 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

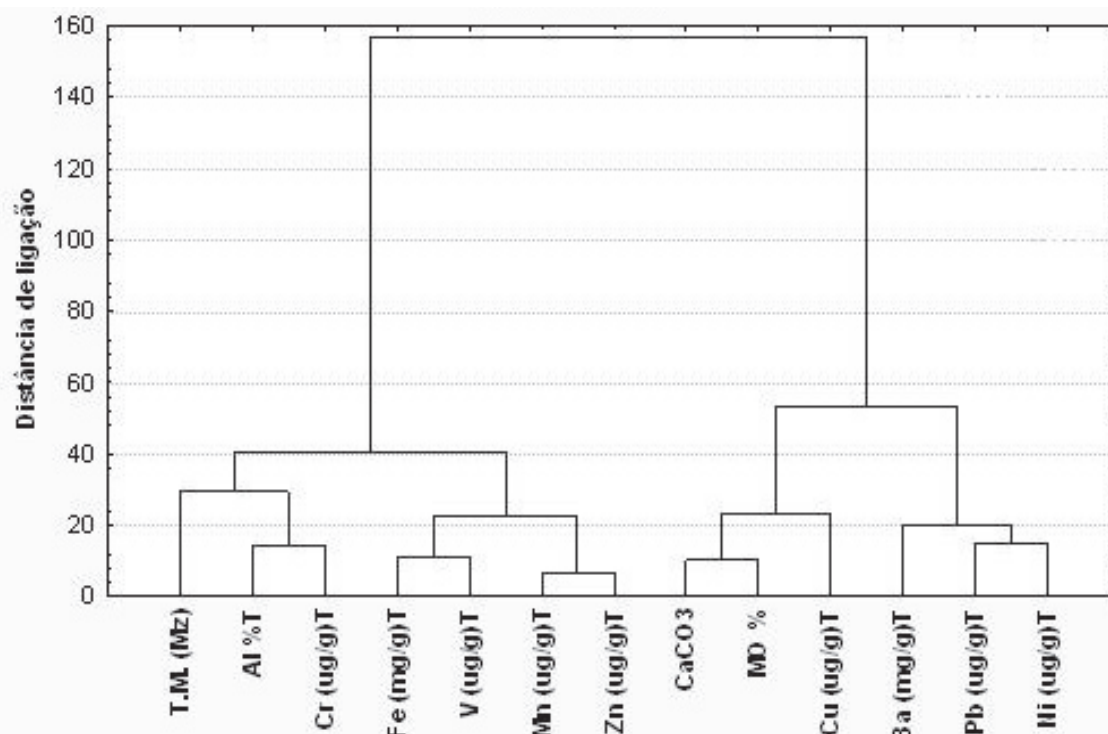


Figura 5: Resultado da análise de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por digestão total nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

partir da aplicação dos dois procedimentos de digestão usados nesse estudo. No procedimento digestão total, o V esta associado ao grupo do alumínio de fontes continentais. Enquanto que no procedimento de digestão parcial o vanádio esta 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 antigênicos 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

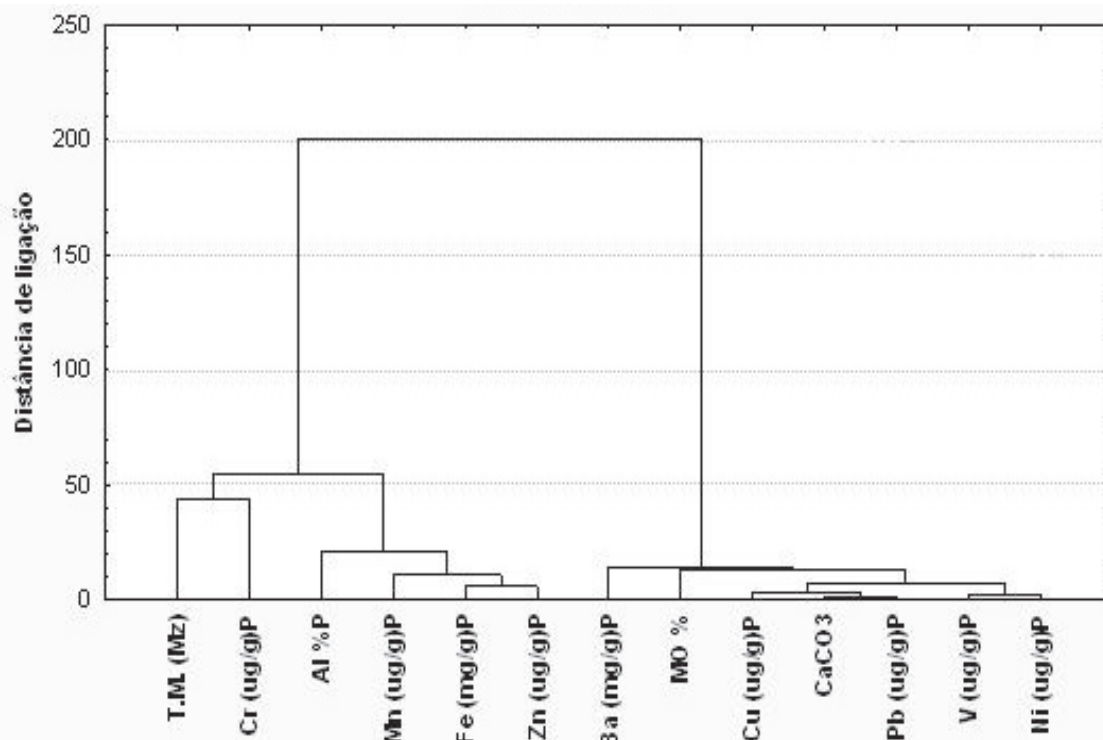


Figura 6: Resultado do teste de grupamento de variáveis aplicado aos metais obtidos por digestão parcial nos sedimentos da plataforma continental oeste do Ceará. (Mz tamanho médio do grão).

de grande precipitação pluviométricas e o processo de incorporação do Pb aos sedimentos é bastante lento. Por outro lado, na deposição seca (partículas) é típico 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

01 mg/l (Hartley, 1994 & Neff, 2002), entretanto
 02 a mistura com a água marinha, rica em
 03 sulfato, reduz rapidamente os teores na coluna
 04 d'água, ocorrendo à precipitação da barita
 05 nos sedimentos marinhos sobre influência da
 06 atividade petrolífera. (Neff et al. 1989).

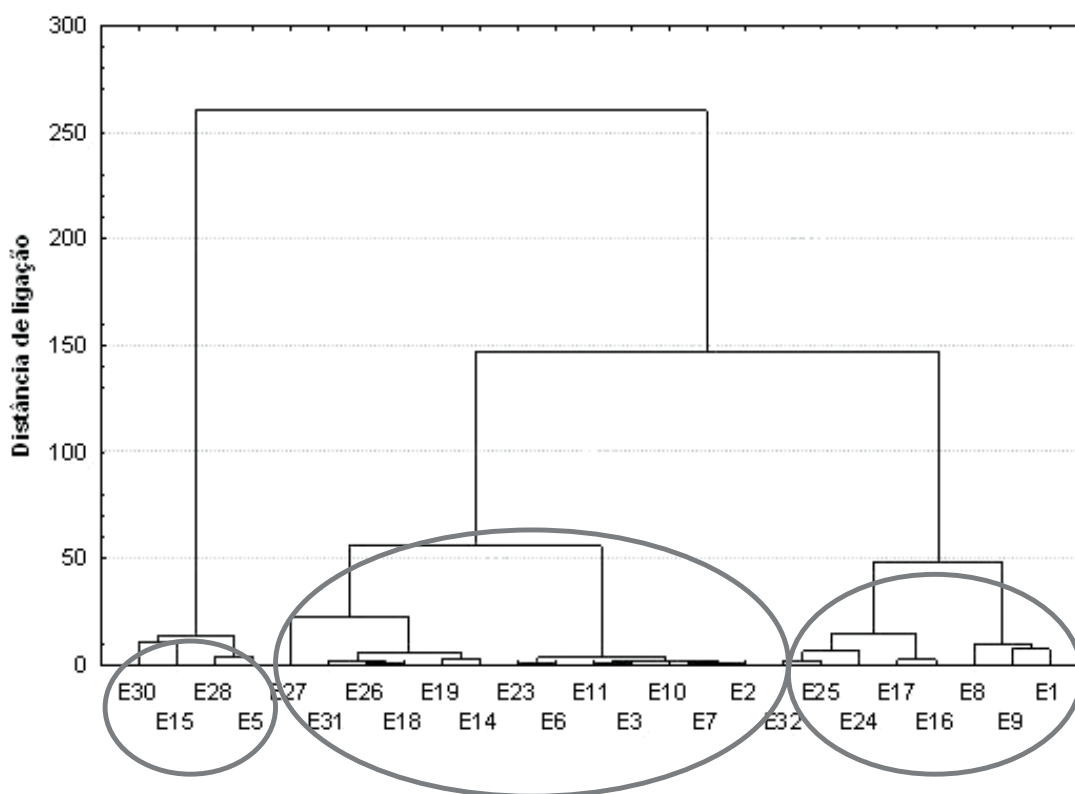
07 A análise de agrupamento cluster
 08 analysis quando aplicada ao conjunto de
 09 estações amostradas e aos resultados obtidos
 10 por digestão parcial possibilitou a identificação
 11 de três setores com características distintas
 12 para essa região da plataforma continental
 13 do Ceará (Figura 7). As estações com
 14 maiores teores de carbonatos, (círculo à
 15 esquerda), as estações mais próximas da
 16 costa que apresenta as maiores concentrações
 17 dos metais tipicamente continentais Al,
 18 Fe e Mn (círculos à direita) e no (círculo
 19 central) as estações cujas concentrações das
 20 variáveis avaliadas nesse estudo apresentam
 21 valores intermediários. A análise estatística
 22 multivariada aplicada ao conjunto de dados
 23 demonstrou que é possível identificar a
 24 partir de estudos geoquímicos a gama de

41 fáceis sedimentares sugeridas por vários
 42 autores para plataforma continental nordeste
 43 brasileira e possivelmente, distinguir, fontes
 44 antrópicas para o ambiente marinho.

45 CONCLUSÃO

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

56 A exatidão das metodologias avaliadas
 57 através da análise de padrões certificados
 58 mostrou-se eficaz para os dois métodos
 59 de digestão, pequenas diferenças foram
 60 observadas para alguns analitos, por exemplo,
 61 o Al apresentou diferença significativa



62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
Figura 7: Resultado da análise de agrupamento aplicada ao conjunto de estações amostral na plataforma continental oeste do Ceará.

01	entre os dois procedimentos analíticos	região, para plataforma média e externa as	41
02	mostrando que o procedimento de digestão	contribuições são ainda pouco expressivas.	42
03	total é mais eficiente para sua determinação	Porém ao se utilizar à digestão parcial	43
04	individualizada. A utilização de bombas de	foi possível distinguir através da análise	44
05	teflon e microondas sugeridos por Sastre et al.	de agrupamento aplicada ao conjunto de	45
06	(2002) nos procedimentos de digestão parcial	estações amostradas a identificação de três	46
07	podem aumentar a solubilização dos metais	setores com características distintas; estações	47
08	mais refratários a essa digestão, tais como	com maiores teores de carbonatos, estações	48
09	Al e Cr, otimizando a determinação desses	próximas á costa com maiores concentrações	49
10	metais através da espectrometria de absorção	de Fe, Mn e Al e estações com concentrações	50
11	atômica de chama.	em teores intermediários próxima à área de	51
12	As análises estatísticas mostram que	produção petrolífera offshore.	52
13	nos sedimentos da plataforma continental		53
14	oeste do Ceará o transporte e o destino dos	AGRADECIMENTOS	54
15	metais, Cr, Zn e V, são controlados pelos	Este trabalho contou com apoio da	55
16	elementos tipicamente litogênicos Al, Fe e	CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado	56
17	Mn, sugerindo fontes continentais desses	a JEA e bolsa PRODOC a MDA. RVM	57
18	metais para a região. Os metais Ni, Pb,	contou com bolsa PQ-CNPq. Este estudo	58
19	Ba e Cu são governados pelas deposições	foi financiado em parte dentro do escopo	59
20	carbonáticas marinhas. Embora sejam	do projeto Instituto do Milênio Proc. No.	60
21	reportados na literatura contribuições do	420.050/2005-1, do CNPq.	61
22	runoff urbano para alguns trechos dessa		62
23			63
24			64
25			65
26			66
27			67
28			68
29			69
30			70
31			71
32			72
33			73
34			74
35			75
36			76
37			77
38			78
39			79
40			80

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.

01	BRECKEL, E.J.; EMERSON, S.; BALISTRIERI, L.S. (2005) Authigenesis of trace metals in energetic tropical shelf environments. <i>Continental Shelf Research</i> . 25:1321-1337.	41
02		42
03	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.	43
04		44
05	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: <i>Anais do III Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra</i> , Academia de Ciências do Estado de São Paulo, São Paulo, 2: 248-255.	45
06		46
07		47
08		48
09	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. <i>The Science of the Total Environment</i> , 284: 85-93.	49
10		50
11		51
12	CARVALHO, I.G. (1995) Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia-UFBA, 239p.	52
13		53
14	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. <i>Environmental Toxicology and Chemistry</i> , 10: 407-424.	54
15		55
16	CHESTER, R. <i>Marine Geochemistry</i> . (1990) Chapman & Hall. London. 698p.	56
17	CHESTER, R.; NIMMO, M.; FONES, R.G.; KEYSE, S.; ZHANG, J. (2000) The solubility of Pb in costal marine rainwaters: pH-dependent relationships. <i>Atmospheric Environmental</i> , 34: 3875-3887.	57
18		58
19		59
20	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.	60
21		61
22	FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1984) Comparision of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. <i>Science and Technology Letters</i> , 5: 567-575.	62
23		63
24		64
25	FÖRSTNER, U. (19989) <i>Lecture Notes in Earth Sciences. Contaminated sediments</i> . Bhattacharji, S; Friedman, G. M.; Neugebauer, H. J.; Seilacher, A. (Eds). Springer-Verlag. Berlin. 21, 157p.	65
26		66
27		67
28	FREIRE, G.S.S. (1985) <i>Geologia marinha da plataforma continental do Ceará. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar)</i> . Centro de Tecnologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco. 132p.	68
29		69
30	FREIRE G.S.S. & CAVALCANTI V.M.M. (1998) A cobertura quaternária da plataforma continental do Estado do Ceará. DNPM, Fortaleza.	70
31		71
32	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 <i>Congresso Brasileiro de Geologia</i> , 41. João Pessoa. Anais. SBQ. P 90.	72
33		73
34		74
35	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: <i>Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments</i> . LACERDA, L.D.; SANTELLI, R.E.; DUURSMA, E.K.; ABRÃO, J.J. (Eds.). Springer-Verlag. Berlin, p. 365-377.	75
36		76
37		77
38	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.	78
39		79
40		80

01	FUKUE, M; NAKAMURA, T.; KATO, Y.; YAMASAKI, S. (1999) Degree of pollution for	41
02	marine sedimentos. <i>Engineering Geology</i> , 53: 131-137.	42
03	GALLEGO, J.L.R.; ORDONEZ. A.; LOREDO, J. (2002) Investigation of trace element source	43
04	from an industrialized area (Avilés northern Spain) using multivariate statistical methods.	44
05	<i>Environment International</i> , 27: 589-596.	45
06	HARTLEY, J.R. (1994). Environmental monitoring of offshore oil and gas drilling discharges-A	46
07	caution on use of barium as a tracer. <i>Marine Pollution Bulletin</i> 32: 727-733.	47
08	HATJE, V.; SANTOS, D.S. S.; KONR, M.G.A. (2006) Preparation of an estuarine sediment	48
09	quailing control material of the determination of trace metals. <i>Journal of the Brazilian</i>	49
10	<i>Chemical Society</i> , 17: 357-363.	50
11	JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. (2004) Distribuição	51
12	de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. <i>Química</i>	52
13	<i>Nova</i> , 27: 378-386.	53
14	KENNICUTT, M.G. (1995) Gulf of Mexico offshore operation monitoring experiment.	54
15	Final Report. Phase I. Sub-lethal responses to contaminant exposure. Unpublished	55
16	Manuscript.	56
17	LACERDA, L.D. (2002) Metais no sedimento. Capítulo 15, In: 1o Relatório ambiental	57
18	integrado do programa de monitoramento da Baía Potiguar. Campanha Oceanográfica	58
19	BPOT01/2002. Petrobrás, Rio de Janeiro, 262 p.	59
20	LACERDA, L.D.; SANTELLI, R.E; CAMPOS, R.C. (2005) Metais em sedimentos. II Workshop	60
21	do projeto de caracterização e monitoramento ambiental da Baía Potiguar. PETRBRAS,	61
22	Natal, CD Room, 15p.	62
23	LACERDA, L.D. & MARINS, R.V. (2006) Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de	63
24	metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. <i>Geochimica Brasiliensis</i> ,	64
25	20: 123-135.	65
26	LACERDA, L.D. & MOLISANI. M.M. (2006) Three decades of Cd and Zn contamination in	66
27	Sepetiba Bay, SE Brazil evidence from the mangrove oyster <i>Crassostrea rhizophorae</i> .	67
28	<i>Marine Pollution Bulletin</i> , 52:974-977.	68
29	LANDIM, P.M.B. (2000) Análise estatística de dados geológicos multivariados. Departamento	69
30	de Geologia Aplicada. Instituto de Geociência e ciências exatas, UNESP/ Campos de Rio	70
31	Claro, São Paulo - SP.	71
32	LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C.	72
33	(2003) “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades	73
34	de ensino e pesquisa. <i>Química Nova</i> , 26:123-129.	74
35	LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. (1992) Manual for the geochemical analyses of marine	75
36	sediments and suspended particulate matter. <i>Earth-Science Reviews</i> , 32: 235-283.	76
37	MAIA, S.R.R. (2004) Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa norte de	77
38	Fortaleza, CE. Tese de mestrado. Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do	78
39	Ceará. 105p.	79
40	MARINS, R.V. (1998) Avaliação da contaminação por mercúrio emitido por fontes difusas em	80
	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. <i>Química Nova</i> , 27: 763-770.	

01	MARINS, R.V.; MAIA, S.R.R.; MAIA, L.P. (2004b) Geochemical distribution and partitioning	41
02	of Hg, Cu, Cd, Pb, and Zn in sediments from Fortaleza Northern coast (CE). In: 4th	42
03	International Symposium on Environmental Geochemistry Iin Tropical Countries, Armação	43
04	dos Búzios. Book of Abstracts, p: 584-587.	44
05	MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; ABREU, I.M.; AGUIAR, J.E.; SANTOS, J.A.; LOPES,	45
06	D.V.; MAIA, S.R.R. (2005) Heavy metal distribution in bottom sediments from the Ceará	46
07	basin, NE Brazilian continental shelf under the influence of offshore oil exploration. In:	47
08	XIII International Conference Heavy Metals in the Environment, 2005, Rio de Janeiro.	48
09	CD Room Extended Abstracts ICHMET. Rio de Janeiro, CETEM, p. 1-3.	49
10	MARTINS, L.R. & COUTINHO, P.N. (1981) The Brazilian continental margin. <i>Earth Science</i>	50
11	<i>Reviews</i> , 17: 87-107.	51
12	MILLER, J.C. & MILLER, J.N. (1994) <i>Statistics for analytical chemistry</i> . 3rd edition. Ellis	52
13	Horwood. 232p.	53
14	MULLER, G.; IRION, G.; MORAIS, J.O.; TINTELNOT, M. (1999) Heavy metal concentrations	54
15	in fine grained sediments in the lower course of Brazilian rivers between the state of Piauí	55
16	and Espírito Santo. In: <i>Proceedings of the 3rd International Symposium on Environmental</i>	56
17	<i>Geochemistry in Tropical Countries</i> . Niterói, p 1-4.	57
18	MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCÍA-ALONSO, J.; MEDINA, G.; BÍCEGO,	58
19	M.C. (2004) Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons	59
20	in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). <i>Environment International</i> , 29: 1019-	60
21	1028.	61
22	NEFF, J.M.; SAUER, T.C.; MACIOLECK, N. (1989) Fate and effects of produced water	62
23	discharge in near shore marine waters. API publication no 4472, American Petroleum	63
24	Institute, Washington, DC, 300p.	64
25	NEFF, J.M. (2002) <i>Bioaccumulations in marine organisms. Effect of contaminants from oil well</i>	65
26	<i>produced water</i> . Elsevier, London 1a ed., 452p.	66
27	NOLTING, R.F.; RAMKEMA, A.; EVERAARTS, J.M. (1999) The geochemistry of Cu, Cd, Zn,	67
28	Ni, and Pb in sediment core from the continental slop of the Banc d'Arguin, Mauritania.	68
29	<i>Continental Shelf Research</i> . 19: 665-691.	69
30	OVALLE, A.R.C.; CARVALHO, C.E.V.; CARNEIRO, M.E.; LACERDA, L.D.; REZENDE,	70
31	C.E. (2000) Distribution of trace, minor and major elements in sediments around the	71
32	petroleum production platforms, Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil. <i>Proceeding of</i>	72
33	<i>the International Conference on Heavy Metals in the Environment</i> , Ann Harbor, in CD	73
34	Room, 5p.	74
35	PEREIRA R.C.M., CAJATY A.A., NOGUEIRANETO J.A. (1991) Contribuição à caracterização	75
36	de argilo minerais em solos da porção sudoeste da Folha Fortaleza (SA.24-Z-C-IV), CE.	76
37	<i>Revista de Geologia</i> , 4: 21-27.	77
38	PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A.R.; HAMACHER, C.; SCOTTO,	78
39	S. (1997) A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara Bay sediments	79
40	(Rio de Janeiro Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means geochemical	80
	speciation. <i>Water Research</i> , 31: 3017- 3028.	
	PNMA. (1995) <i>Perfil dos estados litorâneos do Brasil: Subsídios à implantação do programa</i>	
	<i>nacional de gerenciamento costeiro</i> . Brasília. Programa nacional do meio ambiente	
	– PNMA. Programa nacional de gerenciamento costeiro – GERCO, 211p.	
	REVIZEE (1995) <i>Levantamento do estado da arte da pesquisa dos recursos vivos marinhos do</i>	
	<i>Brasil</i> . <i>Oceanografia Geológica</i> , 75p.	

01	REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C., SOUZA, C.M.M., GOBO, A.A.R.;	41
02	SANTOS, D.O. (2002) The effect of an oil drilling operation on a trace metal distribution	42
03	in bottom sediments from the Brazilian continental platform. <i>Marine Pollution Bulletin</i> ,	43
04	44: 680-684.	44
05	ROCHA, C.A. & MARTINS, I.X. (1998) Estudo da macrofauna bentônica na plataforma	45
06	continental do litoral oeste do estado do Ceará, Brasil. <i>Arquivos de Ciências do Mar</i> , 31:	46
07	65-72.	47
08	SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. (2002) Determination of Cd, Cu,	48
09	Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia	49
10	and nitric acid extraction. <i>Analytica Chimica Acta</i> , 462: 59-72.	50
11	SCHIFF, K.C.; WEISBERG, S.B. (1999) Iron as a reference element for determining trace	51
12	metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. <i>Marine Environmental</i>	52
13	<i>Research</i> , 48: 161-176.	53
14	SHIMADZU CORPORATION. (1997) Instruction manual AA – 6200. Shimadzu Corporation	54
15	Analytical Instruments Division, Kyoto, 172p.	55
16	SILVA LUIZ, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C.; MACHADO, W. (2006) Variabilidade	56
17	espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino	57
18	de Santos Cubatão. (SP). <i>Química Nova</i> , 29: 256-263.	58
19	SOTO-JIMENEZ, M.F. & PAEZ-OSUNA, F. (2001) Distribution and normalization of heavy	59
20	metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbour (SE	60
21	Gulf of California). <i>Estuarine Coastal and Shelf Science</i> , 53: 259-274.	61
22	SUTHERLAND, R.A. (2002) Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	62
23	and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric	63
24	acid leach for soil and road deposited sediment. <i>Applied Geochemistry</i> , 17: 353-365.	64
25	SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G. (2000) Metal phase associations in soil from an urban	65
26	watershed, Honolulu, hawaii. <i>The Science of the Total Environment</i> , 256: 103-113.	66
27	TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for	67
28	the speciation of particulate trace metals. <i>Analytical Chemistry</i> , 51: 844-851.	68
29	TORRES, A.M.; BASTOS, M.L.L.; BOAVENTURA, G.R.; LICHT, O.A.B.; KERN, D.C.;	69
30	MELO JUNIOR, G.; FRAZÃO, F.J.L.; COSTA, M.L.; BORBA, R.P.; FIGUEREDO,	70
31	B.R. A. (2005). <i>Geoquímica dos sedimentos e solos</i> . In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.;	71
32	OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. <i>Quartenário do Brasil</i> . E. da USP, São Paulo,	72
33	Cap. 14. p. 298-320.	73
34	VILLWOCK, J.A.; LESSA, G.C.; SUGUIO, K.; ANGULO, R.J.; DILLENBURG, S.R. (2005)	74
35	Geologia de regiões costeiras. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.;	75
36	OLIVEIRA, P. E. <i>Quartenário do Brasil</i> . E. da USP, São Paulo, Cap. 5. p102-106.	76
37	VITAL, H.; ESTEVES, L.S.; ARAÚJO, T.C.M. (2005) Patchineelam, S.M. Oceanografia	77
38	geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO,	78
39	K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. <i>Quartenário do Brasil</i> . E. da USP, São Paulo,	79
40	Cap. 8. p153-173.	80

(Footnotes)

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