

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE FUNDO DE DRENAGEM EM ESTUÁRIO TROPICAL, NORDESTE DO BRASIL

Natália Micheli Tavares do Nascimento Silva¹

João Adauto de Souza Neto^{1,2}

Wanilson Luiz Silva³

Lúcia Maria Mafra Valença^{1,2}

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, CEP 50.740-530, Recife (PE)

²Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE)

³Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, CP 6152, 13083-970 Campinas – SP, Brasil. e-mail: natalia_micheli@yahoo.com.br;

RESUMO

O estuário do rio Formoso está localizado na porção sul do estado de Pernambuco estando inserido em uma Área de Proteção Ambiental, a APA de Guadalupe. Trata-se de um importante ecossistema costeiro com uma grande biodiversidade que desempenha uma importante função socioeconômica para a população local. Atividades antropogênicas como a carcinicultura, o cultivo de cana-de-açúcar e o crescimento urbano desordenado afetam a área. A fim de avaliar se há contaminação nesse estuário foram determinadas as concentrações de elementos químicos diversos (Li, Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb e Ca) nos sedimentos de fundo. Utilizou-se para as análises a fração silte-argila (<63µm). A extração química foi realizada com HCl 0,5M e a determinação foi feita por ICP-MS. Os dados produzidos indicam as concentrações susceptíveis à biodisponibilidade e foram comparados aos valores de referência das agências ambientais norte-americana e canadense e também com aqueles de outros estuários do nordeste brasileiro e mundial, além da composição média do folhelho na crosta terrestre. Verificaram-se concentrações relativamente elevadas de As (2,4-20mg kg⁻¹) que de acordo com o gráfico Eh-pH encontra-se no estado de valência As (V) (arseniato). As fontes para esse metalóide podem ser as atividades antropogênicas (e.g. lixões). As concentrações de Fe (3.675-21.807mg kg⁻¹) foram superiores aquelas encontradas nos estuários brasileiros e mundiais. Correlações do Zn, Cr e Pb com Fe, Al, Mn e também com a matéria orgânica evidencia um provável controle da retenção destes metais por processos geoquímicos envolvendo reações com oxi-hidroxidos de Fe e Mn, além da adsorção destes metais por argilominerais e também a formação de complexos organometálicos. Dessa forma, embora sendo considerado como um dos mais bem preservados do Estado de Pernambuco o Estuário do rio Formoso, de acordo com as concentrações de elementos químicos observadas, deve ser monitorado.

Palavras-Chave: Sedimentos estuarinos; elementos químicos; fontes de contaminação; estuário do rio Formoso.

ABSTRACT

The estuary of Formoso river is located in the south coastal zone of the Pernambuco state, in an environmental protection area, named APA of Guadalupe. This is an important coastal ecosystem with a rich biodiversity, which plays an important socioeconomic role for the local population. Anthropogenic activities such as shrimp farming, sugar cane cultivation, urban effluents, and landfills were observed in the area. In order to provide the assessment of the contamination levels in this estuary, concentrations of several chemical elements (Li, Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, and Ca) in samples of bottom sediments. The silt-clay fraction ($<63\mu\text{m}$) of the sediments were used for the analyses. The chemical extraction was performed with HCl 0.5M and the determination was made by ICP-MS. The results indicate the concentrations of chemical elements considered susceptible to the bioavailability, and they were compared with the reference values of the Canadian and North American environmental agencies, as well as with those of other estuaries from northeastern Brazil and worldwide, and the average of the shale composition in the world. Relative high concentrations of As ($2.4\text{--}20\text{mg Kg}^{-1}$) were found, and this metalloid should be as As (V) (arsenate) in the estuarine water, according to its Eh-pH conditions. At the estuary of Formoso river, As may be of anthropogenic origin, as suggest the close spatial relationship with landfills, agricultural activities, and poultry. The Fe concentrations ($3,675\text{--}21,807\text{mg kg}^{-1}$) were higher than those found in Brazilian and worldwide estuaries. Positive correlations found between Zn-Cr-Pb and Fe-Al-Mn-organic matter reveal that probably these metals occur in Fe and Mn oxy-hydroxides, and/or adsorbed in clay minerals, and/or in organometallic complexes. The estuary of Formoso river is considered a well preserved site, but concentrations of chemical elements reported in this work indicate that it need to be monitored.

Keywords: estuarine sediment, chemical elements, sources of contamination, estuary of the Formoso River.

INTRODUÇÃO

O estuário do rio Formoso faz parte de uma Unidade de Conservação que foi criada através do Decreto Nº 19.635, de 13/03/97, a Área de Proteção Ambiental de Guadalupe – APA Guadalupe. Embora esse seja um dos estuários, de acordo com a Agência Pernambucana de Recursos Hídricos (CPRH), mais bem preservados do Estado de Pernambuco algumas atividades antrópicas existentes na área podem gerar contaminação por elementos químicos como por exemplo a avicultura e agricultura presente na área.

Para averiguar o grau de contaminação em ambientes estuarinos por elementos químicos a utilização de sedimentos de fundo tem sido adotada por vários pesquisadores, pela eficácia na caracterização das fontes poluidoras (Rodrigues et al., 2002). No tocante ao estuário do rio Formoso, não há trabalhos sobre a distribuição de elementos químicos nos seus sedimentos. Com relação à água Lima et al. (2005) analisaram a presença de alguns elementos químicos e encontraram valores de Al (0,24 - 4,46mg/L), Cr (0,13 - 0,29mg/L) e Fe (0,31 - 3,31mg/L), que ficaram acima dos níveis máximos permitidos pela Resolução do **CONAMA** nº 357/2005 para a Classe 1 - águas salobras, que são 0,1 mg/L, 0,05 mg/L e 0,3 mg/L, respectivamente.

Para a análise dos níveis de concentração de elementos químicos em sedimentos podem ser realizadas extrações que prevêm uma estimativa do conteúdo total dos elementos químicos na amostra (e.g. HF-HNO₃-HClO₄) (Sutherland, 2002). Da mesma forma, são realizadas extrações que fornecem uma estimativa da quantidade lábil dos elementos (e.g. HCl 0,5M), ou seja, mais fracamente vinculados ao sedimento e, portanto, mais facilmente disponíveis à biota (Luoma & Bryan, 1981; Tessier & Campbell, 1984; Sutherland, 2002). Por

essas características a extração por HCl foi realizada neste estudo cuja biota do estuário em questão serve de alimentação para a população local.

O presente trabalho diagnosticou e avaliou as concentrações de elementos químicos de Li, Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb e Ca em sedimentos de fundo do sistema estuarino do rio Formoso. Com os resultados obtidos foi apresentada a distribuição dos elementos químicos avaliados na área, gerando-se uma base de informações para futuros estudos, face à ausência de trabalhos sobre esta ótica no local.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de Estudo e levantamento das principais fontes potenciais de contaminação

A área de estudo (Figura 1) encontra-se a cerca de 90km ao sul da cidade de Recife e possui aproximadamente 40km². O substrato geológico do setor estuarino investigado é representado por dois grandes domínios geológicos: O Embasamento Cristalino (Maciço Pernambuco-Alagoas) e a Bacia Sedimentar Pernambuco (ver Lima Filho, 1998). O primeiro é representado por um complexo gnaiss-migmatítico de composição granítica a granodiorítica de idade paleoproterozóica (Silva Filho et al., 2002). As formações geológicas pertencentes à Bacia Pernambuco que ocorrem na área de estudo são: Formação Estiva, representada por calcários de idade cretácea; Formação Barreiras, constituída por arenitos de granulometria grossa, com níveis conglomeráticos e outros argilosos, assim como outros ricos em óxido de ferro; Formação Cabo, cujas fácies sedimentares apresentam arenitos que variam de muito grossos a muito finos, ritmitos areno-pelíticos dos depósitos terminais de leques, folhelhos cinzentos a negros (Lima Filho, 1998). Recentemente foi descoberta

a ocorrência de silexito de origem vulcânica, que ocorrem como níveis subconcordantes e intercalados nos arenitos da Formação Cabo, e também como vênulas com atitude verticalizada, discordante nestas rochas (Almeida et al., 1996). O relevo em que está inserido o sistema estuarino investigado é do tipo planície e suas cotas altimétricas são inferiores a 30m que correspondem à faixa costeira (CONDEPE/FIDEM, 2006).

O estuário do rio Formoso está inserido na Zona da Mata, tendo como característica o clima quente e úmido (CONDEPE/FIDEM, 2006). Os totais anuais de precipitação são elevados (1800 a 2000mm). O período chuvoso tem duração de seis meses, ocorrendo entre março e julho/agosto. A cobertura vegetal pre-

dominante é formada por mangues, restingas e coqueiros (CONDEPE/FIDEM, 2006). Com base em mapas da CPRH, imagens de satélite e observações feitas em campo foram identificadas as principais fontes potenciais de contaminação existentes na região estudada (Figura 1). Destacaram-se como principais atividades antrópicas com potencial de contaminação por elementos químicos: os aviários (Cu, As e Zn (Alloway, 1995)), o uso de fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V e Zn (Alloway, 1995)) e de pesticidas (Cu, Hg, Pb, Mn, Zn (Alloway, 1995)) e a carcinicultura (Mn (Garlipp, 2006) e Cu (Oliveira, 2006)). Além destas fontes reconhecidamente contaminadoras há lançamentos *in natura* de efluentes domésticos e lixões a céu aberto.

Amostragem

O levantamento da contaminação recente do sistema estuarino do rio Formoso envolveu a coleta de 19 estações de amostragem de água e de sedimentos. Entretanto nem todas as amostras de sedimentos apresentaram uma quantidade mínima (1g) da fração granulométrica ($<63\mu\text{m}$) utilizada para as análises. A campanha de amostragem foi realizada no dia 26 de março de 2008 durante a maré baixa, cuja precipitação pluviométrica total mensal foi da ordem de 354,3mm (Março/2008, LAMEPE/ITEP). A determinação pH e Eh da água superficial do estuário foi realizada com sonda multiparâmetro portátil durante a coleta cujo eletrodo de referência é Ag/AgCl ($[\text{KCl}] = 3 \text{ mol L}^{-1}$). Os sedimentos foram coletados com a utilização de amostrador do tipo *Van Veen* em aço inox. Este possibilita a coleta de sedimentos a uma profundidade de aproximadamente 10cm. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos com a identificação das mesmas.

Tratamento das amostras e métodos analíticos

Em laboratório as amostras dos sedimentos foram secadas à temperatura ambiente e, desagregadas, homogeneizadas e peneiradas (peneiras de *nylon*) para se obter a fração granulométrica $<63\mu\text{m}$ usada como analito. Esta fração geralmente é utilizada nas avaliações ambientais por concentrar mais os elementos químicos e representar o material em suspensão, o qual permanece mais tempo no sistema fluvial (Mantei & Sappington, 1994). As análises químicas multi-elementares (Li, Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb e Ca) foram realizadas no Laboratório do Instituto de Geociências da UNICAMP. Uma alíquota de 0,5g da fração $<63\mu\text{m}$ de cada amostra foi submetida à digestão em 10mL de HCl 0,5M em tubo de centrífuga

agitado por 1h. Este procedimento almejou extrair os elementos químicos ligados mais fracamente ao sedimento, que podem representar a fração mais susceptível à biodisponibilidade (Sutherland, 2002). As análises foram realizadas em espectrômetro de plasma com espectrometria de massa acoplada (ICP-MS), em um modelo XseriesII (Thermo) equipado com CCT (*Collision Cell Technology*). A calibração do instrumento foi efetuada com soluções-padrão multi-elementares preparadas gravimetricamente a partir de soluções-padrão monoelementares de 10mg L^{-1} (*High Purity Standards*), e 1000mg L^{-1} (*Merck*). As análises dos materiais de referência apresentaram diferenças percentuais relativas (DPR) inferiores a 3,3%. Análises das amostras duplicadas apresentaram DPR aceitáveis (inferiores a 5% para a maior parte dos elementos), inferior a 9% (para o Li, Be, As e Cd) e inferior a 15% (para o Se), considerando que diferenças até 30% são consideradas satisfatórias para controle de duplicatas analíticas (US EPA, 2001).

Além das análises químicas foi utilizada uma alíquota do sedimento peneirado para se estimar o conteúdo de matéria orgânica (MO) e carbonatos totais (CT). As concentrações de MO foram obtidas por calcinação de acordo com a metodologia proposta por Kralik (1999). Para isso foi pesado 1,0g de cada amostra em cadinho de porcelana e então levado à estufa a 100°C por 16h para a obtenção do peso seco. Em seguida, a amostra foi calcinada em mufla a 360°C por 2h, e a perda de massa foi considerada como MO. Depois da obtenção da MO, os cadinhos contendo as amostras retornaram à mufla a 1000°C por 1h e a perda de massa nesta calcinação foi considerada como CO_2 liberado de fases carbonáticas. Para a obtenção da quantidade de carbonato perdido na amostra, utilizou-se o fator 0,44 (fração de CO_2 em CaCO_3) de acordo com Dean (1974).

Tratamento dos dados

Foi elaborada uma matriz de correlação (não apresentada neste trabalho) entre as variáveis analisadas (elementos químicos, MO e CT) com a significância estatística dos resultados. Nesta foram destacados os níveis de confiança de 95% ($p < 0,05$) e de 99% ($p < 0,01$). Os valores de concentrações abaixo do limite de detecção do método utilizado foram considerados iguais à metade deste limite. As concentrações dos elementos químicos analisados foram comparadas àquelas obtidas em trabalhos realizados em estuários do Nordeste do Brasil e outros mundiais, com as concentrações dos elementos químicos na composição do folhelho na crosta terrestre e por fim com os parâmetros usados para avaliar a qualidade dos sedimentos em outros países, particularmente aqueles preconizados pela agência ambiental canadense (Environmental Canada, 2002) e norte-americana de meio ambiente (US EPA, 1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eh e pH da água

O Ph e o Eh medidos na água superficial das estações de amostragem são mostrados na Tabela 1. O pH medido na área variou entre 6,5 e 7,8. Valores similares, variando entre 6,67 e 8,30 e obtidos entre os meses de outubro (2005) e agosto (2006) haviam sido reportados para o estuário do rio Formoso (Paiva et al., 2008). O estuário apresentou condições oxidantes em todos os pontos, com Eh variando entre 151 e 227 mV (valores medidos). O Eh influencia diretamente na espécie química (estado de valência). Por exemplo, nas águas, em condições de Eh moderado (como os obtidos para o Estuário de Rio Formoso) a alto os compostos químicos de As mais comuns são oxiânions, com a espécie As (V), já em condições mais redutoras ocorre o As (III) (Figueiredo et al., 2005).

Tabela 1 – Eh e Ph medidos na água superficial do Estuário do Rio Formoso. Caracterização textural dos sedimentos

<i>Estação de Amostragem</i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>Estação de Amostragem</i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>
I	7,8	194	XI	7,1	213
II	7,5	192	XII	7,4	207
III	7,2	211	XIII	7,2	210
IV	6,9	213	XIV	7,1	217
V	6,5	197	XV	7,1	224
VI	7,2	204	XVI	7,2	225
VII	7,0	227	XVII	7,2	208
VIII	7,2	198	XVIII	7,6	198
IX	6,9	208	XIX	7,2	215
X	7,2	151			

Através de uma inspeção manual/visual foi estimado que a proporção da fração silte-argila (<63µm) das amostras de

sedimentos foi <1% para todas as amostras. Esta fração granulométrica foi inexistente nas estações de amostragem I, VI, X,

XII, XV e XIX. Assim a proporção da fração silte-argila não apresenta relação com a concentração registrada dos elementos químicos estudados.

Distribuição espacial das concentrações de matéria orgânica e carbonatos totais

As concentrações MO das amostras de sedimento de fundo da área do estuário do rio Formoso variaram de 2,7% a 17%. As concentrações de CT variaram de 2,1%

a 13% (Tabela 2). Foi verificada uma correlação fortemente positiva (coeficiente de Pearson 0,9 e significância $p < 0,01$) entre as concentrações de MO e CT, sugerindo que os CT devem estar relacionados ao tipo de MO disponível no sedimento de fundo do estuário. Nas estações onde foram obtidas as maiores concentrações de CT (XIII e XVII) foi observada a presença de conchas, o que pode justificar tais valores.

Tabela 2 – Concentrações de matéria orgânica (MO) e carbonatos totais (CT) nas amostras de sedimento de fundo do Estuário do Rio Formoso. Valores em % em peso.

ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM	II	III	IV	V	VII	IX	XI	XIII	XIV	XVI	XVII	XVIII
MO(%)	2,7	2,8	4,9	9,8	7,2	9,0	4,9	13,5	5,5	9,9	17,0	8,8
CT(%)	3,1	2,1	4,0	6,4	5,3	4,1	2,8	7,7	3,8	4,5	13,0	5,7

Análises geoquímicas do sedimento de fundo superficial do estuário do rio formoso

As concentrações dos elementos investigados nos sedimentos do estuário do rio Formoso são apresentadas na Tabela 3. Todas as amostras apresentaram concentrações de Sb inferiores aos limites de detecção do método analítico utilizado ($<0,02\text{mg kg}^{-1}$), como ocorreu com o Cd ($<0,3\text{mg Kg}^{-1}$), para as amostras das estações II, III, V, XIV e XVI (Tabela 3).

Era de se esperar que nas estações com maiores concentrações de MO e CT fossem ocorrer as maiores concentrações dos elementos químicos investigados, já que pelo menos a MO é reconhecida por favorecer a adsorção de tais elementos químicos, acumulando-os (Bryan & Langston, 1992). No entanto, apenas o Rb e Pb apresentaram correlações significantes

com estes dois parâmetros.

O Zn apresentou uma significativa correlação positiva com o Al e com o Fe indicando que ele está retido nos argilominerais constituintes do sedimento de fundo, uma vez que o Al reflete a composição química desse grupo de minerais, e/ou que a precipitação desse metal é influenciada pelos óxidos e hidróxidos de Fe constituintes do sedimento de fundo.

No estuário do rio Formoso foi também observada uma forte correlação entre Co, Ni, As, Cd e Tl. A correlação entre Co e Ni reflete uma associação geoquímica natural do meio geogênico, mas a forte correlação entre estes dois elementos e As, Cd e Tl não é comum no que concerne às associações geoquímicas de ambiente naturais (e.g. substrato geológico; Manahan, 2005), e pode indicar que pelo menos As, Cd e Tl são de ordem antropogênica.

Tabela 3 – Concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo superficial (fração granulométrica <63µm) do Estuário de Rio Formoso. Valores em mg kg⁻¹.

Elemen- tos	Estações de amostragem															
	II	III	IV	V	VII	VIII	IX	XI	XIII	XIV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Químicos																
Al	766	1.094	1.541	1.252	2.383	1.560	1.869	1.665	1.488	1.464	1.900	1.948	1.308			
As	2,4	5,9	8,6	3,7	8,7	20,0	9,2	12,0	10,7	6,0	8,7	7,0	6,4			
Ba	1.700	977	40,4	581	42,6	43,1	134	101	35	31,5	56,5	395	122			
Be	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4	0,3			
Cd	<0,03	<0,03	0,05	<0,03	0,04	0,11	0,04	0,05	0,05	<0,03	<0,03	0,06	0,04			
Co	0,5	0,5	0,6	0,6	1,0	1,5	0,9	0,7	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5			
Cr	7,4	5,8	4,8	6,0	6,1	5,5	6,0	4,9	5,0	2,7	6,0	6,2	4,3			
Cu	1,15	1,28	2,93	2,36	2,82	2,65	3,71	2,81	2,62	2,34	2,34	2,04	2,12			
Fe	3.675	6.416	8.652	16.026	21.807	9.780	12.780	11.941	9.022	6.052	17.694	11.619	10.032			
K	1.330	1.008	557	1.038	841	269	1.470	991	677	630	1.053	1.318	833			
Li	3,35	3,65	3,56	3,00	8,54	4,91	4,81	3,92	4,28	4,98	5,93	4,62	3,92			
Mg	12.420	7.432	4.508	6.387	5.873	5.994	6.163	4.996	5.179	3.568	5.556	6.764	3.822			
Mn	61	26	13	32	22	19	20	17	15	13	17	27	17			
Mo	<0,05	0,09	0,30	0,10	0,10	0,42	0,28	0,25	0,35	0,51	0,09	0,11	0,18			
Ni	1,3	1,2	1,3	1,1	1,8	3,2	1,8	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4			
Pb	3,4	4,1	3,8	6,2	2,9	2,0	5,8	4,4	3,7	2,3	3,8	7,9	4,1			
Rb	0,73	0,73	0,87	0,82	0,71	0,73	1,11	0,84	0,83	0,63	0,7	1,16	0,7			
Sb	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02			
Se	0,4	0,3	0,3	0,4	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,7	0,2			
Sr	1.699,8	977	40,4	581	42,6	43,1	134	101,1	35	31,5	56,5	395	122			
Tl	0,03	0,05	0,12	0,08	0,09	0,34	0,19	0,13	0,16	0,09	0,10	0,13	0,09			
V	9,9	13,3	26,2	21,8	14,8	22	27,1	22,1	18,6	13	14,5	27,7	12,3			
Zn	7,6	7,6	11,5	10,6	32,4	26,1	19,7	13,5	18,1	10,0	31,2	19,4	12,4			
Ca	155.104	85.097	1.387	50.381	1.460	2.213	8.103	5.048	1.519	2.691	2.325	38.468	7.166			

Comparação das concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo do estuário do rio formoso com outros estuários do nordeste brasileiro

a Tabela 4 mostra os dados dos estuários do nordeste brasileiro com os quais foram comparados os resultados das análises geoquímicas multi-elementares realizadas nos sedimentos de fundo do Estuário de Rio Formoso. Quanto à validade desta comparação, cabe ressaltar que a fração granulométrica ($<1\text{mm}$) usada nas análises do material do rio Curimataú (Garlipp, 2006) é diferente daquela usada para as análises deste trabalho, bem como a ($<0,6\text{mm}$) do estudo envolvendo os rios Ceará e Pacoti (Aguiar, 2005), que também teve uma digestão química (água régia) diferente daquela usada nas amostras do estuário de rio Formoso. Entretanto, dada a pouca quantidade de trabalhos conhecidos que utilizaram a mesma metodologia empregada neste estudo, decidiu-se fazer tais comparações para se ter uma avaliação mais ampla dos dados obtidos com um maior número de casos possíveis.

Com relação à comparação feita dos resultados obtidos para o estuário do rio Formoso com os outros do nordeste brasileiro, observou-se que o Zn no estuário

investigado nesta pesquisa foi um elemento que apresentou concentrações acima daquelas registradas nos demais estuários comparados. O Cr apresentou valores mais elevados nos sedimentos do estuário do rio Formoso em relação aos do rio Curimataú. As concentrações de Fe encontradas nos sedimentos do estuário do rio Formoso superaram aquelas encontradas nos outros quatro estuários usados para comparação. As concentrações de Fe já haviam sido citadas nas águas do estuário do rio Formoso (Lima et al., 2005), com valores acima daqueles estabelecidas pela legislação nacional (CONAMA, 1992), que é de $0,3\text{mg L}^{-1}$ com índices que variaram entre $0,31 - 3,31\text{mg L}^{-1}$. Com relação ao sistema estuarino-lagunar do Roteiro (AL) (Lopes da Silva, 2008), as concentrações dos elementos no estuário do rio Formoso estiveram abaixo de todos os elementos analisados naquele sistema, exceto para o Fe. Cabe salientar que as fontes de Fe podem ser tanto de origem natural, oriundo do intemperismo e erosão das rochas que contêm ferro (e.g. níveis de óxido de ferro contidos nos litotipos da Formação Barreiras), como antrópicas, por exemplo, a partir de efluentes de esgotos municipais, de escoamento superficial urbano e da utilização de fertilizantes na agricultura.

Tabela 4 – Concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo superficial (fração granulométrica <63µm) do Estuário de Rio Formoso e de outros estuários do Nordeste brasileiro. Valores em mg kg⁻¹, exceto para Al, Ba e Fe, que estão em % em peso. O símbolo “-” significa que o elemento químico não foi analisado no trabalho usado nesta comparação.

<i>Elementos Químicos</i>	<i>rio Formoso (PE)¹</i>	<i>Curimataú (RN)²</i>	<i>rio Pacoti (CE)³</i>	<i>rio Ceará (CE)³</i>	<i>Sistema Estuarino-Lagunar do Roteiro (AL)⁴</i>
Al	0,0766-0,2383	0,005-0,3 (1) 0,06-0,3 (2)	0,04-0,24	0,80-0,34	2,162-3,255
As	2,4-20,0	–	–	–	–
Ba	0,00315-0,00017	1,65-72,60 (1) 0,45-97,40 (2)	–	–	–
Be	0,2-0,5	–	–	–	–
Cd	0,04-0,11	–	–	–	0,039-0,150
Co	0,5-1,5	–	–	–	1,05-2,30
Cr	2,7-7,4	0,15-3,50(1) 0,15-4,95(2)	–	–	–
Cu	1,15-3,71	0,19-8,90(1) 0,17-9,80(2)	<0,10-1,95	0,6-20,4	2,7-9,0
Fe	0,3675-2,1807	0,014-0,66 (1) 0,016-0,62 (2)	0,01-0,40	0,03-0,5	0,5303-0,9954
K	269-1.470	–	–	–	–
Li	3,00-8,54	–	–	–	–
Mg	3.568-12.420	–	–	–	–
Mn	13-61	0,63-206(1) 1,65-557(2)	–	–	50-119
Mo	0,09-0,51	–	–	–	–
Ni	1,1-3,2	0,19-5,0(1) 0,14-5,09(2)	–	–	5,1-6,6
Pb	2,0-7,9	0,37-11,03 (1) 0,38-12,35 (2)	–	–	0,61- 5,81
Rb	0,63-1,16	–	–	–	–
Sb	<0,02	–	–	–	–
Se	0,2-0,7	–	–	–	–
Sr	31,5 -1.699,8	–	–	–	–
Tl	0,03-0,34	–	–	–	–
V	9,9-27,7	–	–	–	–
Zn	7,6-32,4	1,08-26,17 (1) 0,17-21,43 (2)	0,40-7,00	1,80-12,64	–

1 Este trabalho: fração granulométrica < 63µm e digestão química com HCl 0,5 M.

2 Garlipp (2006): fração granulométrica < 1mm e digestão química com HCl 0,5 M; (1) resultados para sedimentos coletados na estação seca, e (2) na estação chuvosa.

3 Aguiar (2005): fração granulométrica <0,6 mm e digestão química com Água Régia (HCl + HNO₃, 3:1).

4 Lopes da Silva (2008): fração granulométrica < 63µm e digestão química com HCl 0,5 M. Foram utilizados os dados referentes ao sedimento de fundo superficial (3cm superior dos testemunhos analisados).

Comparação das concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo do estuário do rio formoso com outros estuários mundiais

Neste trabalho, as concentrações de elementos químicos em sedimento de fundo de estuários da Espanha (Carral et al., 1995), Grécia (Dassemakis et al., 1995) e Reino Unido (Martino et al., 2002) foram utilizadas para uma comparação com as concentrações encontradas no Estuário do Rio Formoso (Tabela 5).

Como resultado da comparação destes outros estuários mundiais com o do Rio Formoso, observou-se que as concentrações do Fe no sedimento de fundo deste último estuário foram superiores às concentrações detectadas nos estuários da Galícia (Espanha), do rio Mersey (Reino Unido) e do rio Acheloos (Grécia). Com relação ao Zn, as concentrações encontradas no sedimento do estuário investigado ($32,4 \text{ mg kg}^{-1}$) estiveram bem próximas daquelas encontradas no estuário do rio Acheloos (Grécia), cujas concentrações foram consideradas elevadas para aquela região, atingindo o valor de $34,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

Nas margens do rio Porto das Pedras onde se obteve um valor relativamente alto de Zn (Estação XVI $32,4 \text{ mg kg}^{-1}$) existem fazendas de carcinicultura de grande porte. Em sedimentos de fazendas produtoras de camarão do litoral leste do estado do Ceará concentrações médias de Zn entre 41,1 e $35,1 \mu\text{g/g}$ foram observadas, indicando que tal atividade é uma das possíveis fontes para esse elemento (Santos, 2005).

As concentrações de Co, Cu, Fe e Ni nos sedimentos de fundo do estuário do rio Formoso foram todas superiores às aquelas do estuário Mersey (Reino Unido). Por se tratar de um estuário bastante recuperado do ponto de vista ambiental, tais dados levam a crer que as concentrações reportadas aqui para o rio Formoso podem indicar uma contaminação incipiente. Porém sabe-se que a utilização de concentrações médias de regiões distintas (e.g. diferentes climas, regime pluviométrico, etc.) deve ser feita com cautela, devido à possibilidade de ocasionar interpretações equivocadas sem se considerar particularidades do ambiente geogênico investigado (Garlipp, 2006).

Tabela 5 – Concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo superficial (fração granulométrica <63µm) do Estuário de Rio Formoso e de outros estuários mundiais. Valores em mg kg⁻¹.

<i>Elementos Químicos</i>	<i>Rio Formoso (PE)¹</i>	<i>Estuários da Galícia, Espanha²</i>	<i>Estuário do rio Acheloos, Grécia³</i>	<i>Estuário Mersey, Reino Unido⁴</i>
Al	766-2.383	–	450-2.800	–
As	2,4-20,0	–	–	–
Ba	31,5-1.700	–	–	–
Be	0,2-0,5	–	–	–
Cd	0,04-0,11	–	–	0,14
Co	0,5-1,5	1,6-16,5	–	0,036
Cr	2,7-7,4	2,2-346	3,4-12,5	–
Cu	1,15-3,71	3,1-244	5,9-26,2	0,55
Fe	3.675-21.807	1.591-17.862	1.350-4.100	10.600
K	269-1.470	–	–	–
Li	3,00-8,54	–	–	–
Mg	3.568-12.420	–	–	–
Mn	13-61	13,2-232	380-625	980
Mo	0,09-0,51	–	–	–
Ni	1,1-3,2	4,0- 495	17,4-38,2	0,99
Pb	2,0-7,9	16,9-990	–	2,61
Rb	0,63-1,16	–	–	–
Sb	<0,02	–	–	–
Se	0,2-0,7	–	–	–
Sr	31,5-1.699,8	–	–	–
Tl	0,03-0,34	–	–	–
V	9,9-27,7	–	–	–
Zn	7,6-32,4	19,7-561	11,6-34,9	5,05

1 Este trabalho: fração granulométrica < 63 µm e digestão química com HCl 0,5 M.

2 Carral et al. (1995): fração < 63 µm, digestão química com HCl 1M. Valores máximos e mínimos encontrados envolvendo 44 áreas estuarinas.

3 Dassenakis et al. (1995): fração granulométrica < 61 µm, digestão química com HCl 0,5 M.

4 Martino et al. (2002): fração granulométrica < 63 µm, digestão química com HCl 1M (média das concentrações).

Comparação das concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo do estuário do rio formoso com a composição média do folhelho mundial

Quando confrontados com a concentração química da composição média do folhelho Mundial (Tabela 6), dois elementos químicos no sedimento de fundo do estuário do rio Formoso chamaram a atenção por possuírem concentração acima das reportadas para aquela rocha: Sr e As. As concentrações destes elementos químicos no estuário do rio Formoso chegam a ser mais de cinco vezes superior àquelas do folhelho, no caso do Sr. Por esse motivo se enfatiza aqui a distribuição e as possíveis fontes desses dois elementos.

Para o Sr, o valor médio (300mg kg^{-1}) da composição do Folhelho Mundial foi extrapolado nas estações II, III, V e XVII. Este elemento químico apresentou valores anômalos no rio Ariquindá (estações de amostragem II, III e V) e Porto da Pedra (estação de amostragem XVII). O Sr ocorre normalmente na natureza associado ao Ca, definindo uma típica associação geoquímica do ambiente geogênico (Goldschmidt, 1923 apud Carvalho, 2005). O Ca na área investigada por sua vez, tanto pode ser de origem natural, pois na área existem rochas calcáreas (Formação Esti-

va), como pode ser de origem antropogênica, pelo fato deste elemento estar comumente presente em corretivos agrícolas.

Sobre o As, tanto a média (13mg kg^{-1}) quanto o valor máximo (18mg kg^{-1}) da composição do Folhelho Mundial são ultrapassadas na amostra da Estação de Amostragem VIII. O rio Formoso foi o que apresentou a maior concentração de As da área investigada. Próximo a este rio há um lixão a céu aberto, atividades agrícolas, lançamento de esgoto *in natura* e a atividade de carcinicultura (Figura 1). Também existem aviários, cujos dejetos de sua produção são fontes de As (Alloway, 1995).

A fim de verificar a importância do substrato geológico nas concentrações de As nos sedimentos analisados foi feita uma análise geoquímica preliminar em uma única amostra de silexito vulcânico da área que indicou as seguintes concentrações para os elementos que se seguem: $1,32 \pm 0,08\text{mg kg}^{-1}$ de As; $16 \pm 2\text{mg kg}^{-1}$ de Pb; $3,71 \pm 0,05\text{mg kg}^{-1}$ de Cu, e $397 \pm 20\text{mg kg}^{-1}$ de Al. Estas análises foram executadas por digestão com HF-HCl e determinação por espectrometria de absorção atômica no laboratório da Divisão de Análises Ambientais (**DIAMB**) do **Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN/NE)**. As análises não mostraram teores importantes de As, não confirmando assim que a fonte do As seja geogênica.

Tabela 6 – Concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo do Estuário de Rio Formoso e Composição média do Folhelho Mundial. Valores em mg kg⁻¹.

<i>Elementos Químicos</i>	<i>Rio Formoso (PE)¹</i>	<i>Composição média do Folhelho Mundial²</i>		
		<i>Intervalo</i>	<i>Média</i>	<i>1,5 x Média</i>
Al	766-20383	–	80.000	120.000
As	2,4-20,0	3,2-18	13	–
Ba	31,5-1.700	83-866	580	–
Be	0,2-0,5	0,2-7,0	3	–
Cd	0,04-0,11	–	2,6	3,9
Co	0,5-1,5	–	19	–
Cr	2,7-7,4	35-185	90	–
Cu	1,15-3,75	21-67	45	–
Fe	3.675-21.807	-	47.200	70.800
K	269-1.470	80-70.600	26.600	–
Li	3-8,54	4-400	61	–
Mg	3.568-12.420	–	–	22.500
Mn	13-61	130-820	670	–
Mo	0,09-0,51	–	2,6	3,9
Ni	1,1-3,2	20-90	68	–
Pb	2-7,9	17,6-28	20	–
Rb	0,63-1,16	20-663	200	–
Sb	<0,02	0,1-3,0	1,5	–
Se	0,2-0,7	0,1-0,7	0,6	–
Sr	31,5-1.699,8	20-360	300	–
Tl	0,03-0,34	83-866	580	–
V	9,9-27,7	98-260	130	–
Zn	7,6-32,4	46-197	95	–
Ca	15.510,4 - 1387	-	22.100	33.150

¹ Este trabalho: fração granulométrica < 63µm e digestão química com HCl 0,5 M.

² Mason B., Moore C.B.(1982) e Govett G. J. S. (1983): digestão química com ácidos forte (fração total)

Comparação das concentrações dos elementos químicos investigados no sedimento de fundo do estuário do rio formoso com os valores de referência tel/pel e erl/erm

Estes valores de referência foram estabelecidos a partir de análises da concentração total dos elementos químicos na fração granulométrica total. No estuário do rio Formoso, as análises foram feitas ape-

nas na fração granulométrica silte-argila (<63µm) através de digestão com ácido diluído (HCl 0,5M). Todavia, não há, disponível na literatura, valores de referência para sedimentos estuarinos levando em consideração digestão com ácido diluído similar àquela usada neste trabalho. Assim, optou-se por fazer uma comparação das concentrações dos elementos químicos obtidas no estuário estudado com os valo-

res de referência acima, como forma de se ter uma avaliação mundialmente creditada do cenário geoquímico encontrado atualmente na área de estudo. Na tabela 7 são comparadas as concentrações do As, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr e Ni obtidas nos sedimentos de fundo do estuário do rio Formoso com os valores de referência da Agência ambiental canadense (Environmental Canada, 2002) e da Agência Americana de Proteção Ambiental (US EPA, 1998).

O confronto dos dados do sedimento de fundo avaliado com os valores de referência em questão revelou que apenas o As apresenta concentrações elevadas. Com relação à norma canadense, a maior parte das amostras apresentou valores de As acima do TEL, sendo a estação de amostragem VIII a que apresentou a concentração mais elevada, ultrapassando inclusive o valor do PEL. Ao comparar com os valores da agência americana, o limite do ERL foi ultrapassado por sete das estações de amostragem (Tabela 7). Nas proximidades do rio Ariquindá (Figura 1), a Estação de Amostragem IV, apresentou valor de As acima dos limites TEL e ERL. Há um lixão a céu aberto bem próximo à rede de drenagem e áreas com desenvolvimento de atividades agrícolas (Figura 1).

Por outro lado, o rio Formoso apresentou o maior valor de concentração de As encontrado na área (estação de amostragem VIII, superior ao TEL, PEL e ao ERL). Além desta, as estações VII e XI

também ultrapassaram o TEL e o ERL para o mesmo elemento. A influência antrópica nesse afluyente é resultante da existência de lixão e atividades agrícolas, além do lançamento de esgoto *in natura* e de áreas com tanques de desenvolvimento de atividade de carcinicultura e da avicultura (Figura 1). A concentração de As na Estação de Amostragem XI localizada no rio Fradinho e XIII no rio do Frade (Figura 1) ultrapassaram o valor do TEL. Próximo ao rio do Frade existe loteamentos e aglomerados rurais, cujo lançamento de efluentes se dá de forma direta em alguns pontos (Figura 1).

No rio Porto das Pedras as concentrações de As ultrapassaram o TEL em todas as estações de amostragem (XVI, XVII e XVIII), porém só na estação XVI esta concentração foi registrada acima do ERL. Nas margens do Porto das Pedras existem fazendas de carcinicultura de grande porte. Essa atividade também é comum no estuário do rio Botafogo (situado a cerca de 120km a norte do estuário do rio Formoso), onde as concentrações de As apresentaram os valores mais elevados (9.1ppm) nas áreas onde havia essas fazendas. No estuário do Rio Botafogo as condições de relativa maior concentração de matéria orgânica e de pH ácido são propícias à fixação do As no sedimento de fundo (Lima, 2008). Dessa forma, pode ser que o mesmo fato esteja influenciando a concentração de As no rio Porto das Pedras.

Tabela 7 – Comparação entre as concentrações de elementos químicos diversos nos sedimentos de fundo superficial (fração granulométrica <63µm) do Estuário do Rio Formoso, e os valores de referência TEL/PEL e ERL/ERM das agências canadense e norte-americana. Valores em mg kg⁻¹.

		<i>As</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Estações de Amostragem	II	2,4	1,2	3,4	7,6	0,015	7,4	1,3
	III	5,9	1,3	4,1	7,6	0,015	5,8	1,2
	IV	8,6	2,9	3,8	11,5	0,025	4,8	1,3
	V	3,7	2,4	6,2	10,6	0,015	6,0	1,1
	VII	8,7	2,8	2,9	32,4	0,04	6,1	1,8
	VIII	20,0	2,7	2,0	26,1	0,11	5,5	3,2
	IX	9,2	3,7	5,8	19,7	0,04	6,0	1,8
	XI	12,0	2,8	4,4	13,5	0,05	4,9	1,6
	XIII	10,7	2,6	3,7	18,1	0,05	5,0	1,5
	XIV	6,0	2,3	2,3	10,0	0,015	2,7	1,5
	XVI	8,7	2,3	3,8	31,2	0,015	6,0	1,5
	XVII	7,0	2,0	7,9	19,4	0,06	6,2	1,5
	XVIII	6,4	2,1	4,1	12,4	0,04	4,3	1,4
Valores de Referência	TEL	5,9	37,5	35	123	0,6	37,3	18
	PEL	17	197	91,3	315	3,5	90	35,9
	ERL	8,2	34	47	150	1,2	81	21
	ERM	70	270	220	410	9,6	370	52

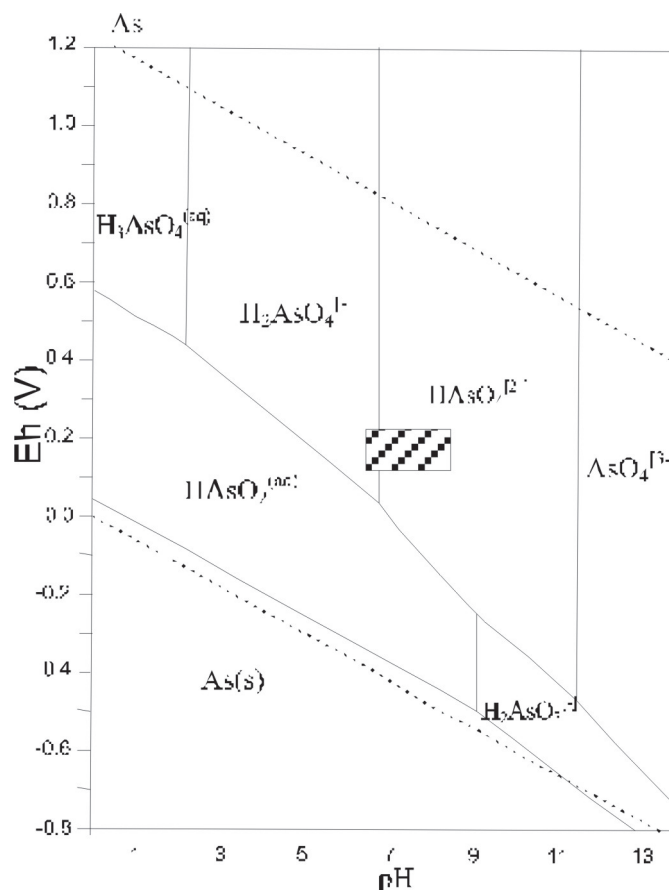
Interpretação da especiação do arsênio nas águas do estuário do rio formoso

Como o As foi, dentre os elementos químicos investigados no Estuário do Rio Formoso, aquele que apresentou valores relativamente mais elevados, procedeu-se uma interpretação da especiação deste metalóide nas águas do estuário investigado. Isto por se considerar que as concentrações biodisponíveis reportadas aqui seriam aquelas que passariam mais facilmente do sedimento para a água estuarina. Para isso se utilizou um diagrama Eh-pH para a avaliação da espécie química do elemento químico em foco.

Colocando-se os intervalos de pH e Eh medidos nas águas superficiais do

estuário no diagrama que mostra a distribuição de espécies químicas do As, conclui-se que o As que pode estar presente nessas águas no estado de valência As⁵⁺, ou seja As (V), estando dissolvido na forma dos íons [H₂AsO₄]⁻¹ e [HAsO₄]⁻², que são arseniatos (Figura 2). Cabe salientar que esta espécie química do As, juntamente com o Arsênio (III) (arsenito), são as consideradas mais tóxicas (Barra et al., 2000). Dessa forma pode-se concluir que o As detectado no estuário do Rio Formoso pode passar (ou estar passando) para as águas na forma de compostos químicos e em uma espécie química das mais tóxicas.

Figura 2 – Diagrama Eh-pH para o sistema As-O-H com delimitação dos intervalos de Eh e pH encontrados na água superficial do estuário do rio Formoso. Fonte: Deep Geological Environments Naoto Takeno, 2005



CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise química dos sedimentos do estuário do rio Formoso feita neste trabalho mostra que para a maioria dos elementos avaliados não há indícios de contaminação severa. Porém elementos como o Zn, o Sr, o Fe e o As apresentaram valores relativamente elevados e devem ser monitorados, especialmente por este trabalho tratar da fração susceptível à biodisponibilidade dos elementos investigados no sedimento

Cabe salientar que as concentrações encontradas neste trabalho não estão em níveis alarmantes, mas que foram registradas

em amostras de sedimento de fundo de granulometria predominantemente arenosa (teor de fração argila <1%). Entretanto, sabe-se que o sedimento de fundo deste estuário é mais argiloso próximo às margens dos rios, onde é de se esperar concentrações relativamente mais elevadas de elementos químicos, como consequência do maior potencial de adsorção dos argilominerais presentes naquela fração fina. Sendo que é exatamente nestas porções, proximidade das margens dos rios, onde são coletados organismos (ostra, caranguejos, etc.) para venda e consumo pela população local.

Quanto à comparação entre as concentrações de elementos químicos obtidas nos sedimentos de fundo do rio Formoso e os Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (TEL/PEL e ERL/ERM) da literatura, é importante ressaltar a diferença de digestão química existente entre a utilizada neste trabalho (ácido fraco, ataque químico parcial) e a usada na definição daqueles valores (ácido forte, ataque químico total). Desta forma, as concentrações obtidas neste trabalho são as susceptíveis à biodisponibilidade, enquanto os Valores Guia referem-se às concentrações totais dos elementos químicos. Neste caso, o fato da concentração de um determinado elemento químico está próximo ou acima do valor guia no âmbito deste trabalho, pode ser considerado de um alerta ainda maior, quando se leva em conta que a concentração total deste elemento químico seria ainda mais elevada do que a sua concentração susceptível a biodisponibilidade ora discutida.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado (*Processo nº 134.644/2007-7*). Aos Drs. Mário de Lima Filho e Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann, do Grupo de Pesquisa Laboratório de Geologia Sedimentar e Ambiental (LAGESE) da UFPE, pelo apoio com veículos para as atividades de campo e suporte bibliográfico. Ao último, também pela visita aos afloramentos de rochas vulcânicas recentemente descobertas. Ao Gilberto Nascimento de Arruda, do Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-CNEN), pelas etapas conjuntas de campo e discussões a cerca das fontes potencialmente contaminadoras da área e análises geoquímicas.

REFERÊNCIAS

Aguiar, E. 2005. *Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos*

estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE. Trabalho de Conclusão de Curso. Graduação em Geologia – UFC. 64p.

- Alloway, B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, New York, 368 p.
- Almeida, C. B.; Cruz, L. R.; SA, E. F. J.; Vasconcelos, P. M. P.; Medeiros, W. E. 2005. Tectônica e relações estratigráficas na Sub-bacia de Pernambuco, NE do Brasil: contribuição ao conhecimento do Rifte Sul- Atlântico. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. 13: 167-180.
- Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; La Guardia, M. 2000. Especificação de arsênio – uma revisão. *Química Nova*. 23: 58-70.
- Bryan, G.W.; Langston, W.J. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*. 76: 89-131.
- Carral, E.; Puente, X.; Villares, R.; Carballeira, A. 1995. Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (northwest Spain) as determined by modal analysis. *The Science of the Total Environment*. 72:175-188.
- Carvalho, I.G. 2005. *Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos*. Bureau Gráfica e Editora, Salvador, 239 p.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1992. *Resolução 1984/91*. IBAMA, Brasília, 245p.
- CONDEPE/FIDEM., 2006. *Rio Una, GL 4 e GL 5*. Agência Estadual de Planejamento e Pesquisas de Pernambuco, Recife. 85 p.
- CPRH. 1998. *Diagnóstico Sócio Ambiental APA Guadalupe – Litoral Sul de Pernambuco – Brasil*. CPRH, Recife. 128p.
- CPRH. 2003. *Diagnóstico Sócio ambiental do litoral Sul de Pernambuco*. CPRH, Recife: 87 p.

- Dassenakis, M.; Degaita, A.; Scoullou, M. 1995. Trace metals in sediments of a Mediterranean estuary affected by human activities (Acheloos river estuary, Greece). *The Science of the Total Environment*. 168:19-31.
- Dean, W.E. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*. 44: 242-248.
- DEEP GEOLOGICAL ENVIRONMENTS NAOTO TAKENO. *Atlas of Eh-PH diagrams*. Disponível em: <http://www.gs.jg.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419epdf>. Acesso em 01 jul 2009.
- ENVIRONMENTAL CANADA. 2003. *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update*. Disponível em: http://www.ccme.ca/publications/ceqg_rcqe.html. Acesso em: 10Set2008.
- Garlipp, A.B., 2006. *Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto*. Tese de doutorado, Pós-graduação em geodinâmica – UFRN. 205 p.
- Kralik, M. 1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry*. 14: 807-816.
- Lima, E. DE A. M., 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. Tese de doutorado, Pós-graduação em Geociências – UFPE. 208p.
- Lima, E. DE B.; Paiva, S. C. DE; Gazineu, M. H. P.; Rego, R. C. Pereira; Salgueiro, Alexandra Amorim. 2005. Presença de metais na água do Rio Formoso, PE, Brasil. *Higiene alimentar*. 19: 49-53.
- Lima Filho, M.F. 1998. *Análise Estrutural e Estratigráfica da Bacia Pernambuco*. Tese de doutorado em Geociências – USP. 139 p.
- Luoma, S.N. & G.W. Bryan. 1981. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science Total Environmental*. 17:165-196.
- Manahan, Stanley E. 2005. *Environmental chemistry*. CRC Press, Boca Raton, 783 p.
- Mantei, E. J., Sappington, E. J. 1994. Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions. *Environment Geology*. 24: 287-292.
- Martino, M.; Turner, A.; Nimmo, M., Millward, G.E. 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry*. 77:171– 186.
- Oliveira, M. DO S. R. 2006. Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita-PB. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em química analítica – UFPB. 69p.
- PAIVA, C. G., PAULO, T. C. C., MARIA, E. A. 2008. Estrutura e organização da ictiofauna de águas rasas em um estuário tropical. *Revista Brasileira de zoologia*. 25: 647-661.
- PERNAMBUCO. 1997. *Decreto Estadual nº 19.635, de 13 de março de 1997*. Diário oficial do estado de Pernambuco, Poder Executivo, 3p.
- Rodrigues, F. S.; Ribeiro, J. M.G.; Alcover, Neto, Arnaldo; Silva, Marilu de Meneses; Zimbres, Eurico; Yallouz, Allegra; Castilhos, Zuleica; Silva, A. R. DA; Araújo, J. F. M. DE., 2002. *Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio*

- Paraíba do Sul*. CETEM-MCT, Rio de Janeiro, 36 p.
- Santos, J.A. 2005. *Determinação de Cu e Zn em fazendas produtoras de camarão do litoral leste do estado do Ceará*. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais – UFC. 73p.
- Lopes Da Silva, A. P. L., 2008. *Aspectos morfodinâmicos e diagnóstico geoquímico do sistema estuarino - lagunar do Roteiro, litoral sul de alagoas*. Tese de doutorado, Pós-graduação em Geociências – UFPE. 95p.
- Silva Filho, A. F.; Guimaraes, I. P.; Schmus, W. R. V. 2002. Crustal evolution of the Pernambuco-Alagoas Complex, Borborema Province, NE Brazil: Nd Isotopic Data from Neoproterozoic Granitoids. *Gondwana Research*. 5: 409-422.
- Sutherland, R. A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Fe, Ni, Mn, Pb e Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and deposited sediment. *Applied Geochemistry*. 14: 353-365.
- Tessier, A. & P.G.C. Campbell. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*. 149: 43-52.
- US EPA. 2001. *Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual*, US EPA: Washington, 2p.
- US EPA. *Contaminated sediment management strategy*. Disponível em: www.epa.gov/waterscience/cs/library/strategy.pdf. Acesso em: 23Mar2008.