

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS
DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO MARINHO DO
MUNICÍPIO DE SANTA RITA-PB**

Por

Maria do Socorro Ribeiro de Oliveira

**Orientadora: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano
Co-orientador: Prof^o Dr Edvan Cirino da Silva**

João Pessoa, Agosto de 2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS
DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO MARINHO DO
MUNICÍPIO DE SANTA RITA-PB**

Por

Maria do Socorro Ribeiro de Oliveira

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em “Química Analítica”.

**Orientadora: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano
Co-orientador: Prof^o Dr Edvan Cirino da Silva**

João Pessoa, Agosto de 2006

**“ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM
SEDIMENTOS DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO
MARINHO DO MUNICÍPIO DE SANTA RITA-PB”**

Maria do Socorro Ribeiro de Oliveira

Aprovada em 31 de Agosto 2006

BANCA EXAMINADORA:



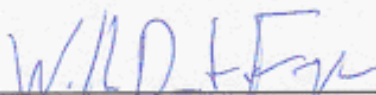
Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora



Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva,
2º. Orientador



Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva
Examinadora



Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso
Examinador

O 48 e

Oliveira, Maria do Socorro Ribeiro de Oliveira.

Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita-PB./Maria do Socorro Ribeiro de Oliveira – João Pessoa,2006.

69p.

Orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano.

Dissertação (mestrado) CCEN/UFPB

1. Especiação de metais 2.Camarão 3.Estuário

UFPB/BC.

CDU:669:595.371 (043)

Aos meus pais José Pereira e Margarida,

Aos meus sobrinhos Ana Carolina, Bruno e Isadora

Com muito amor e carinho,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus por me dá disposição, força de vontade e saúde para a realização deste trabalho;
- ❖ À minha família, em especial minha mãe por sempre lutar e me apoiar nos estudos;
- ❖ Aos professores Ilda e Edvan, pela orientação, pelo apoio e incentivo;
- ❖ À professora Teresa pelo apoio, ajuda, incentivo e amizade;
- ❖ À professora Vânia Maria (CEFET-PB), pela ajuda nas discussões finais deste trabalho;
- ❖ Ao Professor Wallace Duarte Fragoso, pela ajuda e incentivo no final deste trabalho;
- ❖ Ao professor Mário Ugulino, pelo apoio deste trabalho.
- ❖ Ao professor Marco Tadeu Grassi, pela torcida, apoio e envios de materiais importantes para o trabalho;
- ❖ Ao professor Fabrício Zara e a técnica Tatiana Batista pelas medidas realizadas no laboratório da Universidade Católica de Brasília.
- ❖ À CAPES, pela bolsa de estudo;
- ❖ À coordenação de Pós Graduação em Química;
- ❖ À Aline, Amália e Valmir pela grande ajuda no campo e no laboratório;
- ❖ Aos colegas do LAQA, Elaine, Sueny, Pedro, Valdomiro, Josenita, Gaião, Luciano, Wellington, e aos demais laqueanos pelas discussões deste trabalho e amizade.
- ❖ À amiga Sara pela ajuda e incentivo e discussões deste trabalho;
- ❖ À amiga Evanisa, pelo incentivo, apoio, e amizade;
- ❖ Aos amigos Edson Filho e Zeine pela torcida e incentivo mesmo distantes;
- ❖ Aos professores do departamento de Química pela formação acadêmica;

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS	VI
1-INTRODUÇÃO	1
1.1-Aqüicultura	1
1.2-Carcinicultura marinha	3
1.2.1–Cultivo de Camarão Marinho e Estuários	5
1.2.2-Práticas de Manejo	9
1.2.3-Carcinicultura e os ambientes aquáticos	11
1.3-Metais no Ambiente Aquático	13
1.3.1- Contaminação do ambiente por metais traços	15
1.4 -Sedimentos	17
1.4.1-Metais em Sedimentos	18
1.5-Toxicidade dos metais em estudo	21
1.6-Complexação e Adsorção de Metais	23
1.6.1-Complexação	24
1.6.2-Adsorção	26
1.7-Determinação de Metais	29
2-OBJETIVOS	32
2.1-Geral	32
2.2-Específicos	32
3-EXPERIMENTAL	33
4-RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5-CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS	57
6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
7- GLOSSÁRIO	68

RESUMO

Como a prática da carcinicultura vem crescendo no país, todo e qualquer estudo no sentido de se obter informações sobre possíveis impactos ao ambiente deve ser incentivado. Principalmente, se os criatórios podem afetar o ecossistema manguezal considerado como um dos mais complexos do planeta. O presente trabalho pretende contribuir para um melhor conhecimento sobre a distribuição dos metais (Cobre, Ferro e Zinco), no sedimento. Para isto, foram coletadas amostras de sedimentos de um viveiro de criação (pontos V1 e V2) e do rio adjacente a este (pontos montante e jusante), localizado no município de Santa Rita, na região estuarina do rio Ribeira, PB durante o período de engorda do camarão. Os teores dos metais foram determinados por espectrometria de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), após extração seqüencial que gerou quatro frações: A) íons trocáveis e ligados a carbonatos; B) óxidos de ferro e manganês; C) metais na forma de sulfetos e ligados à matéria orgânica e D) metais em fases minerais residuais. Os dados analisados por meio de análises univariada e multivariada (PCA) revelaram um maior acúmulo de Cobre no ponto V₂, o qual foi atribuído principalmente à fração CuB (metal ligados a óxidos de ferro e manganês), uma vez que o cobre participa da composição da ração o que pode evidenciar que a alteração observada pode ter sido provocado pela alimentação fornecida ao camarão. Nos pontos a montante e jusante do rio, observam-se os maiores teores de Zinco e Cobre. Todavia, não se pode considerar se está havendo danos ao sistema com base apenas nos resultados dessa investigação. Para isso, é necessário um estudo abrangendo um conjunto maior de dados envolvendo outros parâmetros (tais como, pH, salinidade, oxigênio dissolvido, etc).

Palavras-chave: Especiação de metais, Estuário, Camarão.

ABSTRACT

As the practical of the shrimp farming in the mangrove ecosystem and its adjacent areas comes growing in the country, and any study in the direction of getting information on possible impactsto the environment must be stimulated. Mainly if the coastal mangroves tanks can affect this ecosystem. The present work is looking to a better knowledgement about partitioning among chemical fractions of metals (copper, iron and zinc) of the sediment. Two sediments samples were collected in the shrimp's tanks (V1 and V2) and two points in the river, located in the district of Santa Rita, estuary area of the Ribeira river, in Paraiba state in grow up cycle. Metals concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) after sequential extraction in: *A*) exchangeable metal fraction and carbonate-bound metal fraction, *B*) Fe-Mn oxide metal fraction, *C*) organic and sulfide metal fraction and *D*) residual metal fraction. Univariate and multivariate analyses (principal component analysis - PCA) were applied to the evaluation of the metals distributions in the sediment. The results show highest contents of Cu at V2, probable associated to CuB fraction, suggesting vertical variations. In the samples of river sediments were found significant concentrations of Zn and Cu. A preliminary evaluation indicated no pollution in the sediment-associated metals from shrimp ponds. However, the results are need consider together with environmental factors (temperature, salinity, dissolved O₂, pH, phytoplanktonic biomass, seston, and total N)

Índices de Figuras

Figura 1.1- Evolução da produção e da posição brasileira no ranking da FAO para aqüicultura mundial 1990/2001	2
Figura 1.2- Principais países produtores de camarão no mundo	3
Figura 1.3. Bandeja com ração para camarão.	10
Figura 1.4- Descrição simplificada do ciclo dos metais no meio ambiente	14
Figura 1.5- Fatores que podem influenciar na toxicidade de metais aos organismos aquáticos	16
Figura 1.6- Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal.(A) Comportamento do metal essencial (B) Comportamento do metal não essencial	17
Figura 3.1- Mapa do Estado da Paraíba	32
Figura 3.2- Viveiro Água Preta, circulada em vermelho, com os pontos de coleta V1 (rosa), V2 (roxo), montante (verde) e jusante (azul).	34
Figura 3.3 - Localização dos pontos de coleta V ₁ e V ₂ do interior do viveiro.	35
Figura 3.4 – Esquema de fracionamento de extração seqüencial pelo método BCR	39

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Produção nacional, no ano de 2002	1
Tabela 1.2 - Situação do camarão marinho cultivado em 2003, no Brasil	4
Tabela 1.3 - Composição média presente em 1 kg de ração comercial comumente utilizada pelos criadores de camarão	11
Tabela 3.2 - Limites de detecção e quantificação do método e comprimentos de onda λ (nm) utilizados durante a análise de metais	39

Lista de Abreviaturas

ABCC - Associação Brasileira dos Criadores de Camarão

BCR - Standard, Measurements and Testing Program

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

FAO - Food and Agriculture Organization

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP-OES- Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry

LMRS - Laboratório de Meteorologia, Recursos Hídricos

SEMARH - Secretaria Extraordinária do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e Minerais.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aqüicultura

A aqüicultura pode ser definida como o processo de produção, em cativeiro, de organismos com habitat predominantemente aquático, tais como peixes, camarões, rãs, entre outras espécies. Apesar de ser uma atividade produtiva muito antiga, o crescimento mundial da aqüicultura, nos últimos anos, tem preocupado os pesquisadores. A razão principal é que essa prática deve ser desenvolvida de maneira sustentável para que o ambiente seja utilizado de forma racional e a atividade possa ser praticada por muito tempo (SCHOBER, 2006).

No Brasil, aqüicultura é praticada em todos os estados e abrange, principalmente, as modalidades de piscicultura (criação de peixes), carcinicultura (crustáceos), ranicultura (rãs) e malacocultura (moluscos: ostras, mexilhões, escargot). Ainda, outras modalidades de produção aquática, como o cultivo de algas, são praticadas, mas em menor escala (FILHO, 2006).

A piscicultura, na classificação nacional por produção em 2002, teve uma produção de aproximadamente 158.058 toneladas, correspondendo a 67,1% da produção total da aqüicultura, que foi de 235.640 toneladas (IBAMA, 2004). As outras modalidades de aqüicultura, mesmo com menor produção, tiveram sua importância no contexto nacional (**Tabela 1.1**).

Tabela 1.1 - Produção da aqüicultura nacional em 2002.

Modalidade	Produção (t)	Participação (%)
Piscicultura	158.058,0	67,1
Carcinicultura	64.171,5	27,2
Malacocultura	12.813,5	5,4
Ranicultura	597,0	0,2
Total	235.640,0	100,0

A aqüicultura nacional também vem despontando como atividade promissora, registrando um crescimento superior a média mundial, passando de 20,5 mil toneladas, em 1990, para 210 mil toneladas, em 2001 (**Figura 1.1**) Neste período, apresentou um crescimento de aproximadamente 825%, enquanto a aqüicultura mundial cresceu 187% no mesmo período. O resultado desse crescimento fica evidenciado na classificação mundial estabelecida pela FAO (*Food and Agriculture Organization*), em que o Brasil se encontrava na 36ª colocação em 1990, passando a ocupar a 19ª posição em 2001, assim como a 13ª posição na geração de renda bruta. No *ranking* da América do Sul, o Brasil encontra-se em segundo lugar, com 210 mil toneladas, sendo superado apenas pelo Chile, com 631,6 mil toneladas.

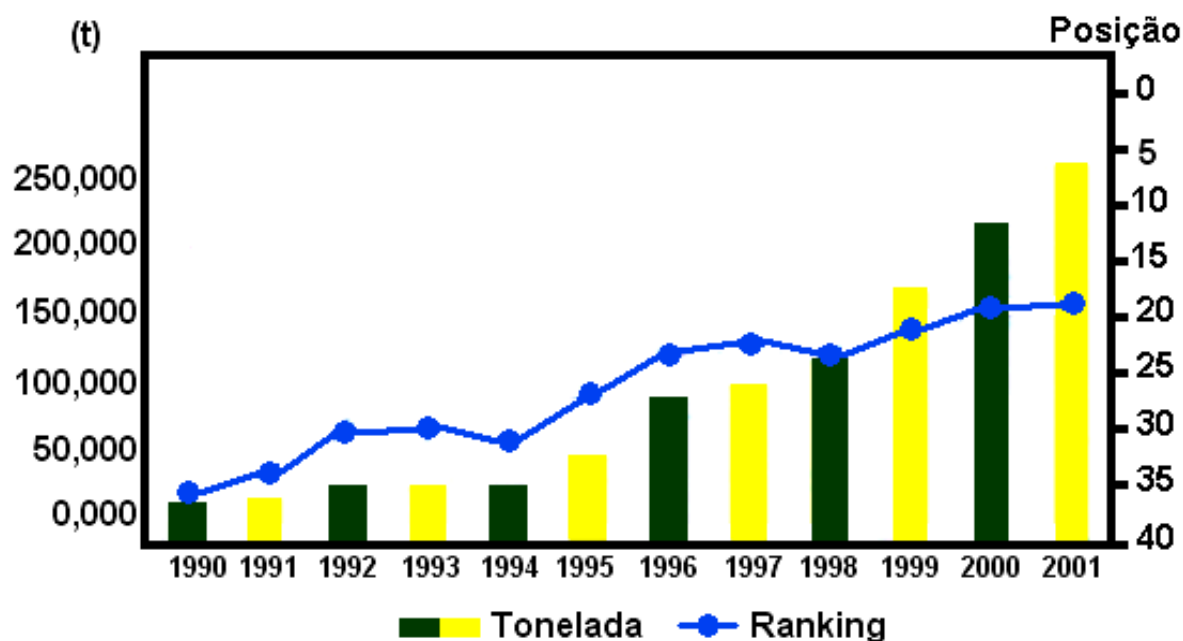


Figura 1.1- Evolução da produção e da posição brasileira no ranking da FAO para aqüicultura mundial 1990/2001. Fonte: Bascardin *et al.* 2003.

Embora seja o setor de produção de alimentos de maior crescimento no mundo, muitos pesqueiros naturais já se encontram em seu limite máximo de exploração, devido ao aumento da produção de pescado pela aqüicultura nos últimos anos (FILHO, 2006).

1.2. Carcinicultura Marinha

A carcinicultura marinha representa a única alternativa para o atendimento da crescente demanda mundial por camarões, a qual vem se constituindo numa importante atividade sócio-econômica, cujos reflexos positivos têm favorecido as suas regiões de cultivo. Dentre os crustáceos, os camarões destacam-se não só pelo valor nutritivo mas também pelo seu sabor e à grande resistência na criação em cativeiro. Além disso, trata-se de um produto que tem mercado externo crescente uma vez que, a cada dia, aumenta a preferência dos consumidores por esse alimento no mundo, principalmente entre as nações mais desenvolvidas (ROCHA; FREITAS, 2006).

A estatística do setor de camarão cultivado demonstra uma produção mundial de 1.263.736 toneladas no ano 2001, e no ano seguinte, um volume de 1.455.246 t de camarão que foram desenvolvidos em 1.642.100 ha de viveiros. A produção mundial é concentrada na grande maioria no hemisfério oriental. A **Figura 1.2** mostra os principais países produtores em 2004: China (370.000 t), Tailândia (280.000 t), Vietnã (220.000 t), Indonésia (168.000 t), Índia (160.000t), Banglades (60.000 t), Malásia (21.000 t) Brasil (90.190 t), Equador (81.000 t) e México (38.000 t) (Anais,VIANA 004).

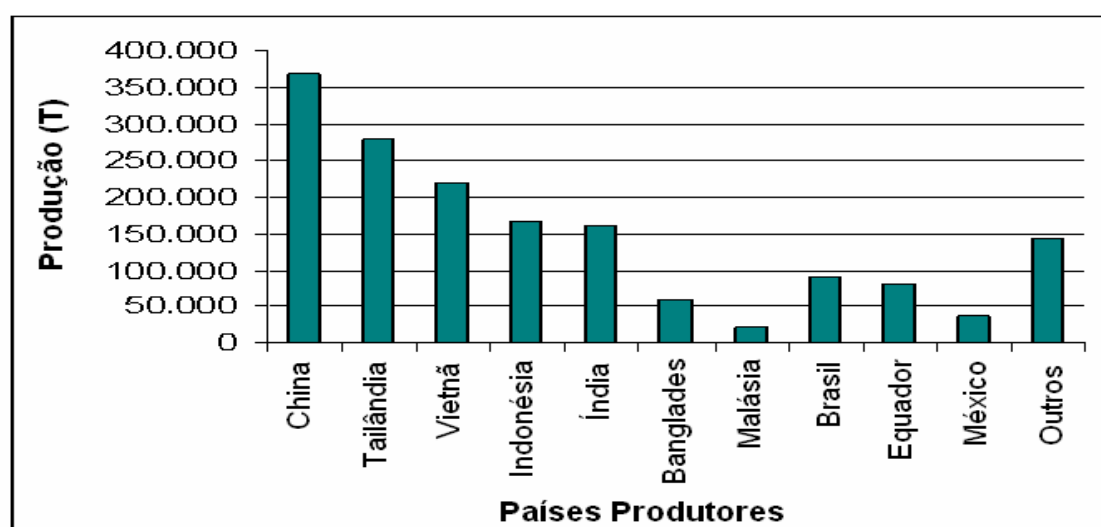


Figura 1.2- Principais países produtores de camarão no mundo. Fonte: ROCHA e RODRIGUES, 2004.

Principalmente na costa do Nordeste, a criação de camarão marinho é umas das atividades capazes de trazer viabilidade econômica para o setor primário da região. Segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC), o Nordeste, com 3.300 km de litoral, é responsável por 94% de todo o camarão produzido no Brasil. Entre os maiores produtores estão o Rio Grande do Norte e a Bahia, mas a atividade cresce também nos estados do Ceará, Pernambuco, Paraíba e Piauí (**Tabela 1.2**). As estatísticas da carcinicultura brasileira mostram que, em 2001, foram produzidas 40.000 t, contra 3.600 t, em 1996, revelando a importância comercial do agronegócio com o camarão do tipo *Litopenaeus vannamei*, que é a única espécie que se cultiva no Brasil (CARLI, 2006).

Tabela 1.2 - Situação do camarão marinho cultivado em 2003, no Brasil.

<i>Estado</i>	<i>Fazendas (Nº)</i>	<i>Área (ha)</i>	<i>Produção (t)</i>	<i>Produtividade Média(Kg/ha)</i>
RN	362	5.402	37.473	6.937
CE	185	3.376	25.915	7.676
BA	42	1.737	8.211	4.728
PE	79	1.131	5.831	5.156
PB	66	591	3.323	5.623
PI	16	688	3.309	4.812
SC	62	865	3.251	3.758
SE	54	398	95	2.401
MA	19	306	703	2.293
PR	1	49	390	7.959
ES	10	103	370	3.592
PA	6	159	324	2.038
AL	2	15	130	8.667
RS	1	4	3	842
Total	905	14.824	90.190	6.084

Fonte: Censo ABCC (2003) apud Rocha et al. (2004).

1.2.1. Cultivo de Camarão Marinho e Estuários

Devido ao caráter impactante, os criatórios de camarões afetam, sobretudo o ecossistema manguezal, considerados um dos mais complexos do planeta e de fundamental importância na geração e produção de vida animal (ALFREDO, 2006). Apesar da importância da carcinicultura, esta atividade tem provocado uma série de impactos sócio-ambientais a médio e longo prazo. Segundo JUNIOR, 2006, os principais problemas seriam:

- *destruição de áreas manguezais, gamboas, lagos e matas ciliares ao longo dos rios;*
- *alta concentração de matéria orgânica produzida pelas fezes do camarão e pelos restos de ração.*
- *modificação do fluxo da maré devido às obras para construção de diques, comportas, etc;*
- *a redução e extinção de numerosas espécies;*
- *extinção de áreas de mariscagem, pesca e captura de caranguejos;*
- *extinção de fontes de água doce;*
- *contaminação da água destinada ao consumo humano (por ex., por efluentes de metabissulfito);*
- *privatização de terras da União com conseqüente expulsão de marisqueiras, pescadores e catadores de caranguejo de suas áreas de trabalho;*
- *desestruturação paisagística, geoambiental e ecodinâmica do ecossistema manguezal;*
- *danos ambientais cumulativos ao longo das bacias hidrográficas.*
- *a construção dos tanques revolve os sedimentos onde estão precipitados metais pesados, com isso eles são disponibilizados na cadeia alimentar*

O fato destas construções, muitas vezes, resultarem na destruição de grandes áreas de manguezais, gerou muita preocupação por parte dos órgãos ambientais. Tais preocupações resultaram em leis ambientais, como a Resolução CONAMA nº 312, de 10 de outubro de 2002, que estabelece um rígido controle sobre a ocupação de solos nas zonas costeiras.

Dados alarmantes mostram que nos últimos 40 anos, a carcinicultura devastou praticamente a metade dos manguezais no mundo, para atender a demanda dos países desenvolvidos, sobretudo EUA e Japão. A Tailândia perdeu mais da metade do seu manguezal a partir de 1960, já o Equador, entre 20 a 50 % (MEIO AMBIENTE 2004).

No Brasil, também já há dados preocupantes sobre os impactos da carcinicultura. O texto reproduzido abaixo trata de Crimes Ambientais no Rio Grande do Norte e foi cedido pelo Presidente da Comissão de Meio Ambiente da Assembléia Legislativa do Rio Grande do Norte, o Deputado Fernando Mineiro.

Devastação dos manguezais X carcinicultura

“Não se pode falar de crimes ambientais no Rio Grande do Norte sem se falar da carcinicultura (criação de camarão em viveiros), contudo, que se faça um prelúdio dedicado aos manguezais, para que melhor se possa compreender a extensão do dano aqui discutido. Os mangues são áreas planas, de baixa altitude, situadas próximas à costa, encontrando-se sujeitas às constantes inundações das marés. Costuma-se chamar de manguezais a vegetação encontrada nos mangues. Os manguezais são constituídos por cerca de sete tipos de árvores.

Aparentemente, parece ser um número irrelevante, haja vista a numerosa quantidade de espécies vegetais que

constituem a flora brasileira. Não obstante, a sua importância se encontra na grande diversidade de espécies de microalgas (fitoplâncton), cujo número supera em dez (10) vezes a variante de árvores dos manguezais. A abundância de algas microscópicas no manguezal é o principal motivo para a relevante produtividade desse ecossistema, posta se encontrarem na base da cadeia alimentar, servindo de alimento para os animais menores que, por sua vez, são predados pelos maiores. Entre os comedores das algas microscópicas estão a ostra, o mexilhão, as larvas de camarão e o sururu. Essas são espécies filtradoras que, ao engolirem a água do estuário, retêm as microalgas. Há também aqueles organismos que se alimentam exclusivamente das microalgas, como o zooplâncton, constituído, entre outros animais, por microcrustáceos e larvas de moluscos, que integram o segundo elo da cadeia alimentar do manguezal. Além de dar suporte a toda a teia alimentar estuarina, as algas microscópicas ainda fornecem, por meio da fotossíntese, mais de 90% do oxigênio dissolvido existente na água. Ou seja, são elas que garantem a sobrevivência dos animais. Pode-se afirmar ainda que os mangues são verdadeiros berçário de diversas espécies animais, posta propiciarem alimentos e condições físicas para o desenvolvimento de crustáceos e peixes.

Apesar de estarem protegidos pelo Decreto nº 750/93, os manguezais vêm sendo alvo de constantes devastações, motivadas pela poluição, corte da vegetação para fabricação

de carvão vegetal e, agora, pela implementação da carcinicultura.

A imprensa noticiou amplamente a devastação dos manguezais para a prática da carcinicultura em vários Municípios do Rio Grande do Norte, como Nísia Floresta, Tibau do Sul, Canguaretama e mesmo em Natal, onde no estuário do Rio Potengi. O Ibama chegou a constatar uma devastação de cerca de 400m² de mangues para a construção irregular de viveiros. Em Municípios como Canguaretama e Tibau do Sul os danos foram ainda maiores. A Lagoa de Guaraíras sofreu grandes transformações em suas margens. Onde antes havia mangues, hoje predominam os viveiros de camarão. A cultura do camarão, enquanto atividade econômica, tem relevante importância para o desenvolvimento de nosso estado e para o Brasil, seja pelo fator exportação, ajudando a equilibrar a balança comercial, seja pela geração de emprego, renda e oportunidades de outros negócios que se desenvolvem a partir desta atividade.

No entanto, é necessário que os produtores e criadores de camarão não precisem devastar mangues para instalar suas fazendas e criadouros. No limiar do século 21, as novas tecnologias já permitem a instalação destas fazendas em áreas onde o homem não agrida a natureza, mantendo a mesma taxa de retorno de seu investimento, preservando o meio ambiente e contribuindo com a qualidade de vida em nosso estado”.

Dentro do contexto do texto acima e do ponto de vista científico, deve-se evitar a concentração de fazendas de criação de camarões, a fim de minimizar os impactos. Além disso, deve-se estar atento à entrada de espécies

exóticas, controlar a qualidade da água e monitorar constantemente os criatórios. Tais cuidados visam evitar a poluição dos mangues e de outros recursos hídricos.

1.2.2. Práticas de Manejo

Atualmente a carcinicultura busca uma tecnologia sustentável, tanto para não prejudicar os animais, quanto para não gerar efluentes prejudiciais ao meio. Pode-se citar como exemplo de tecnologia sustentável a preparação dos tanques de cultivo; tipo de cultivo, arraçoamento; troca da água dos tanques, etc. Toda obra de engenharia, como a construção de canais e tanques para carcinicultura, por exemplo, causa impacto e seu grau dependerá da qualidade e intensidade do tensor (agente causador do impacto). A construção de tanques sobre sedimentos ricos em matéria orgânica (tais como os de mangue-vermelho, *Rhizophora mangle*) origina sérios problemas. Os tanques logo após as construções são drenados e secados para promover a oxidação da matéria orgânica. Com a dessecação e a oxidação, os compostos de enxofre do sedimento formam ácido sulfúrico e a decomposição das argilas, devido à ação do ácido, pode liberar íons ferro e alumínio em quantidades tóxicas à biota. A presença do ácido sulfúrico no fundo dos tanques causa um decréscimo no pH quando se inundam, alcançando valores entre 4 e 5 (WEBER.J; WEBER.H, 1978).

No Brasil, a grande maioria dos criadores de camarão adota a metodologia de cultivo semi-intensivo, caracterizada por densidades populacionais relativamente moderadas (20 a 30 camarões/m²), pela utilização de aeradores em horários críticos de diminuição do oxigênio dissolvido na água e também pelo uso de ração como complemento ao alimento natural presente no viveiro (**Figura 1.3**) (PONTES, ARRUDA, 2005). A frequência de arraçoamento e a quantidade de alimento a fornecer são partes importantes do planejamento alimentar de uma operação de cultivo.

Acredita-se que com o fracionamento alimentar, ou seja, a distribuição da ração balanceada em múltiplas refeições ao dia, se consegue um incremento nas taxas de crescimento do camarão cultivado e uma redução na deterioração dos parâmetros qualidade da água (CARVALHO, 2004).



Figura 1.3 – Bandeja com ração para camarão.

Nos cultivos semi-intensivos, as rações formuladas são utilizadas para aumentar a produção além dos níveis suportados pela produtividade natural do viveiro, que pode alcançar até 85% da dieta dos camarões. Contudo, torna-se bastante relevante definir quando e quanto deste alimento deve ser ofertado, para que os animais sejam supridos com quantidades adequadas de alimento para seu crescimento e manutenção, diminuindo perdas econômicas e os riscos de problemas de qualidade da água. A evacuação completa desse alimento após ingestão e digestão ocorre entre 2h e 4h (NUNES e PARSONS, 2000).

O fato do consumo médio ser de um quilo de ração para um quilo de camarão e na ração estarem presentes diversos compostos orgânicos e inorgânicos, contribui de maneira significativa para que as águas dos tanques de cultivo se tornem ricas em matéria orgânica e metais dissolvidos, que podem ser altamente reativos do ponto de vista químico. A fim de minimizar a perda física e nutricional do alimento balanceado, todo alimento não consumido é removido no arraçoamento seguinte.

A **Tabela 1.3** apresenta a composição média da ração comercial para camarões, comumente utilizada nos cultivos.

Tabela 1.3. Composição média presente em 1 kg de ração comercial comumente utilizada pelos criadores de camarão.

<i>Minerais</i>	<i>Enriquecimento por Kg de produto</i>
Magnésio (mg)	400
Manganês (mg)	10
Cobre (mg)	50
Zn (mg)	100
Iodo (mg)	0,3
Selênio (mg)	0,15
<i>Ingredientes</i>	<i>Porcentagem na fórmula</i>
Farinha de peixe	47,6
Farinha de lulas	4,8
Farinha de crustáceos *	6,9
Massa de soja	16,9
Massa de amendoim	7,1
Farinha de trigo	5,9
Farelo de arroz	9,5
Complemento vitamínico	0,6
Óleo de peixes	0,6
Vitamina C	0,1
(Taxa de vitaminas ~37 %)	100 %

*A utilização de farinha de crustáceos deve excluir as farinhas de camarões de aquíicultura.

1.2.3. Carcinicultura e os Ambientes Aquáticos

A carcinicultura é uma das atividades que mais consomem água, utilizando-se 50 a 60 milhões de litros de água por tonelada produzida.

Devido ao tamanho do espelho de água dos viveiros, o índice de evaporação é altíssimo. Como a atividade se desenvolve também às margens de rios e lagoas, utilizando água doce, em regiões onde o abastecimento de água é precário, como nas regiões do semi-árido, torna-se imprescindível o controle de um consumo de água tão elevado.

O maior problema das trocas da água dos tanques após a despesca é o lançamento de altas quantidades de substâncias químicas oriundas das excreções do camarão, exoesqueletos, sobras de ração não consumida e de produtos químicos, que podem provocar a mortandade de peixes, caranguejos, mariscos e crustáceos (JUNIOR, 2006).

Dentre os possíveis agentes contaminantes, os metais pesados estão entre os poluentes mais tóxicos e persistentes dos ambientes aquáticos. Por isto, suas fontes, transporte e destino precisam ser criteriosamente avaliados (CAMPOS e VIEL, 2002). Os processos químicos e biológicos são comuns nos estuários, a exemplo da distribuição de metais traço cujas reatividades variam dependendo de fatores ambientais, como tempo de residência hidrodinâmica, e processos de transporte (HATJE et al, 2003).

O lançamento das águas dos viveiros diretamente nos estuários eleva a concentração de material particulado podendo alterar seriamente as características da região, uma vez que neste ambiente há inúmeras vertentes. A manutenção de uma adequada qualidade da água depende em grande parte da adoção de níveis adequados de arraçoamento, do uso de rações de grande estabilidade na água e alto valor nutricional e do uso de estratégias eficazes de alimentação (KUBITZA, 2006).

Em um ambiente aquático quatro compartimentos abióticos merecem destaque: o material em suspensão, os sedimentos, as águas superficiais e as águas intersticiais. Esses compartimentos possuem fortes interações entre si podendo ocorrer processos de adsorção/desorção e co-precipitação entre o material em suspensão e os contaminantes em solução (PASSOS, 2005).

Também, o sedimento apresenta-se associado a contaminantes que podem ser transportados por ressuspensão de partículas do próprio sedimento, se acumulando na cadeia alimentar ou afetando a biota ou ainda a qualidade da água no ambiente aquático (LEMES, 2001).

1.3. Metais no Ambiente Aquático

Dentre os diversos poluentes que geralmente ocorrem em ambientes aquáticos, os metais têm recebido atenção especial por se tratarem de contaminantes conservativos, não biodegradados ou biotransformados, permanecendo como contaminantes do ecossistema e de cadeias alimentares específicas (SMITH, 1993). O aumento no aporte de metais, nos ecossistemas aquáticos, tem despertado interesse sob vários aspectos, incluindo a avaliação do destino e o efeito desses contaminantes, sua distribuição nas cadeias alimentares e sua ciclagem biogeoquímica (REINFELDER et al. 1998).

Nos sistemas aquáticos, os metais estão presentes em vários compartimentos ou reservatórios. Uma descrição simplificada da posição dos metais nos ecossistemas aquáticos baseia-se em quatro reservatórios abióticos e três bióticos (**Figura 1.4**). Os sedimentos depositados, as águas intersticiais, materiais em suspensão e a água superficial podem ser distinguidos como reservatórios abióticos. Sob condições redutoras os sedimentos depositados podem fornecer à água intersticial altas concentrações de nutrientes e metais pesados, o que pode influenciar na composição da água superficial através do processo de difusão, consolidação e erosão. A contribuição dos quatro reservatórios abióticos à carga de metais pesados para os organismos aquáticos depende da sua biodisponibilidade em seu habitat. Filtradores e organismos planctônicos são expostos a metais pesados dissolvidos e particulados.

Dentro de cada compartimento os metais estão presentes em várias formas (espeiação) com diferenças no comportamento geoquímico e biodisponibilidade, como mostra a **Figura 1.4** (SALOMONS et al, 1998).

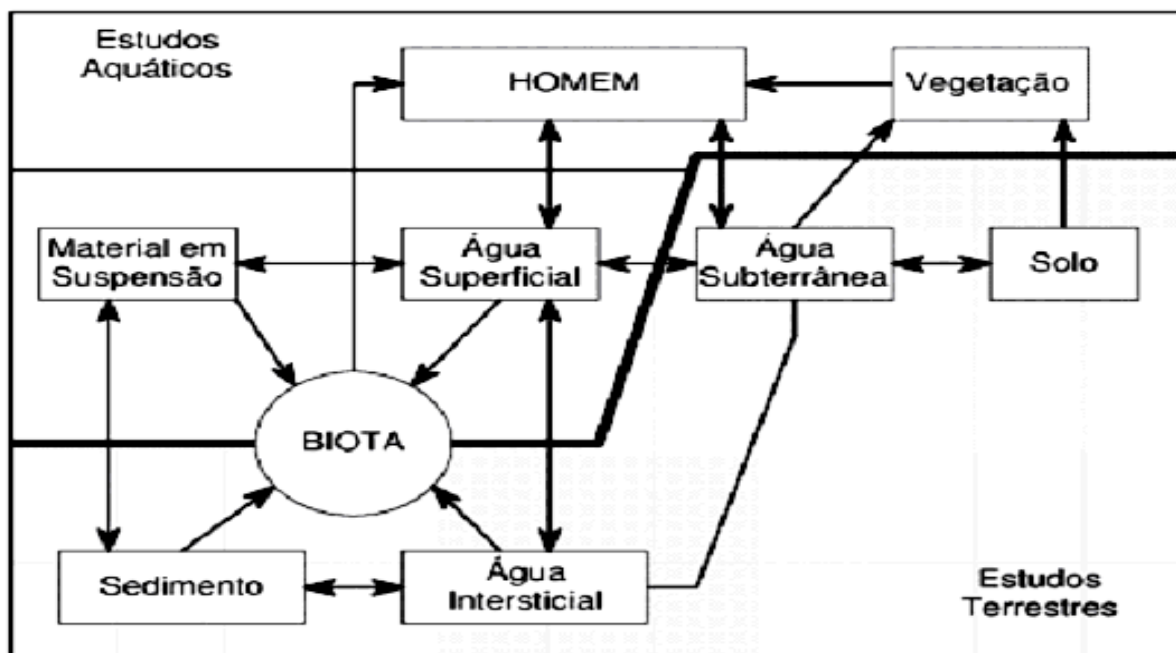


Figura 1.4. Descrição simplificada do ciclo dos metais no meio ambiente.

A concentração desses elementos traços em lagos e reservatórios vai variar não só pelas características dos ciclos naturais, mas por peculiaridades de cada ambiente, como as características geológicas, físicas, químicas e biológicas. Existem quatro processos importantes de remoção de elementos traço: adsorção a óxidos de ferro, manganês e alumínio; adsorção e complexação com material orgânico particulado; adsorção ou utilização pelo fitoplâncton; e exportação pelas saídas principais do sistema em forma particulada e dissolvida.

Segundo as características de mobilidade dos diferentes elementos, assim como sua mobilidade de formar complexos e de se dissolver, BORG (1995) propôs uma classificação simplificada da performance dos metais mais estudados em águas naturais. Esta classificação ajuda muito na compreensão das condições de biodisponibilidade e da toxicidade dos metais, como apresentado abaixo:

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

1.3.1. Contaminação do Ambiente por Metais Traços

A descarga de metais pesados em ambientes aquáticos pode levar a inúmeras respostas físicas, químicas e biológicas que podem ser classificadas em duas categorias principais: i) efeitos do ambiente no metal e ii) efeitos dos metais no ambiente. O esquema da **Figura 1.5** ilustra as possíveis maneiras de como os metais (ou espécies químicas) podem circular em um ecossistema aquático.

A primeira categoria enfatiza que as condições nas águas receptoras podem conduzir a uma mudança na especiação e na toxicidade dos metais. Tais condições incluem diferentes contribuições de materiais de origem geoquímica e antropogênica, qualidade de efluentes industriais, concentrações de queladores e sólidos em suspensão. (MOORE E RAMAMOORTHY, 1984).

As respostas biológicas na segunda categoria são também freqüentemente diversas, sendo de grande interesse principalmente na ecotoxicologia. Dependendo das condições ambientais, pode haver

mudanças na densidade, diversidade, estrutura da comunidade
composição das espécies da população.

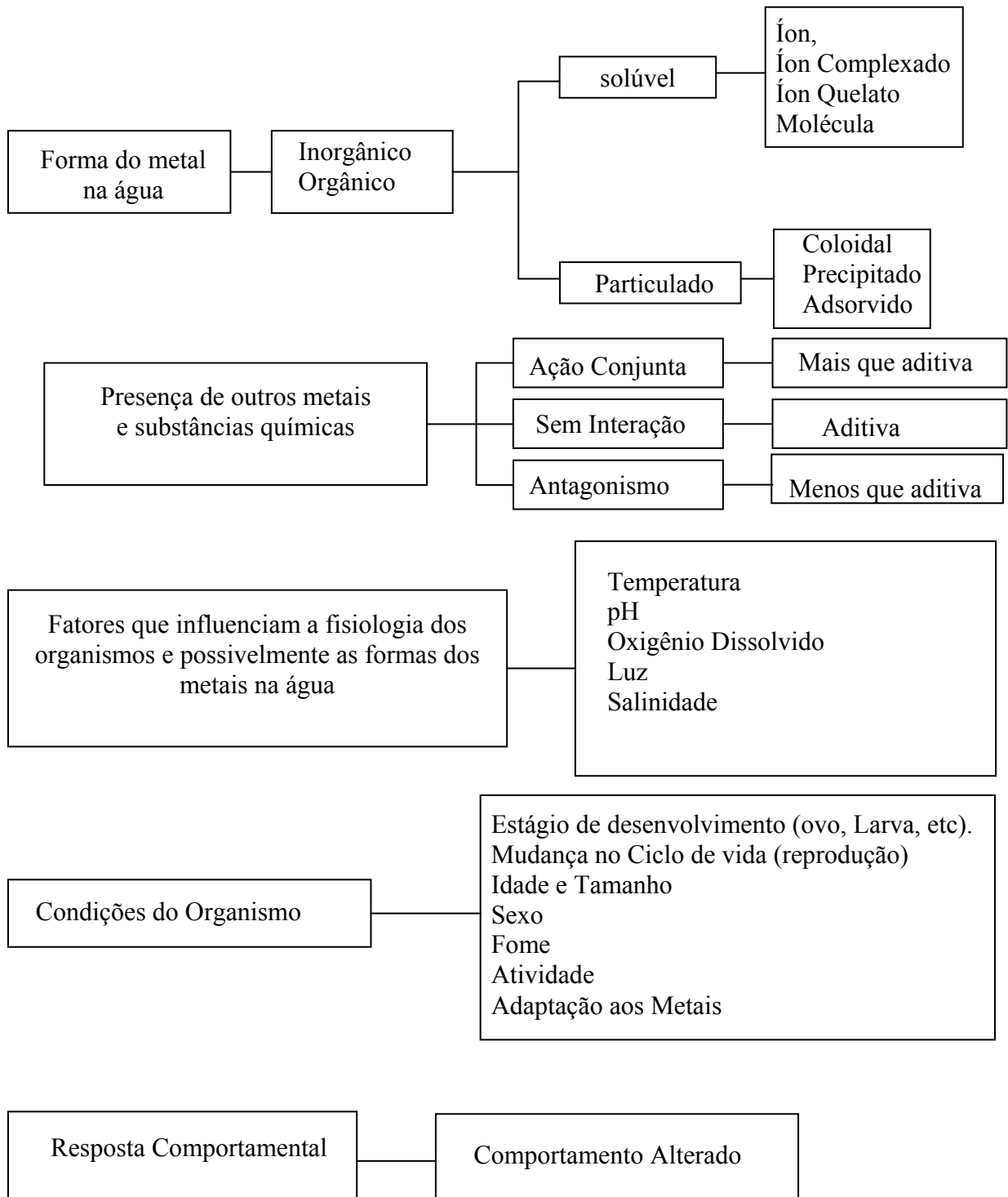


Figura 1.5- Fatores que podem influenciar na toxicidade de metais aos organismos aquáticos (WITTMANN, 1983).

A natureza e extensão destas respostas biológicas dependem amplamente da concentração das espécies de metais pesados e de processos físicos e químicos na água e sedimentos.

Alguns organismos apresentam tolerância a metais considerados não essenciais, em processos bioquímicos, mas até a um limite, que ao ser atingido, começa a provocar efeitos tóxicos. Caso a concentração aumente ainda mais, o organismo não tolera a presença daquele metal e morre.

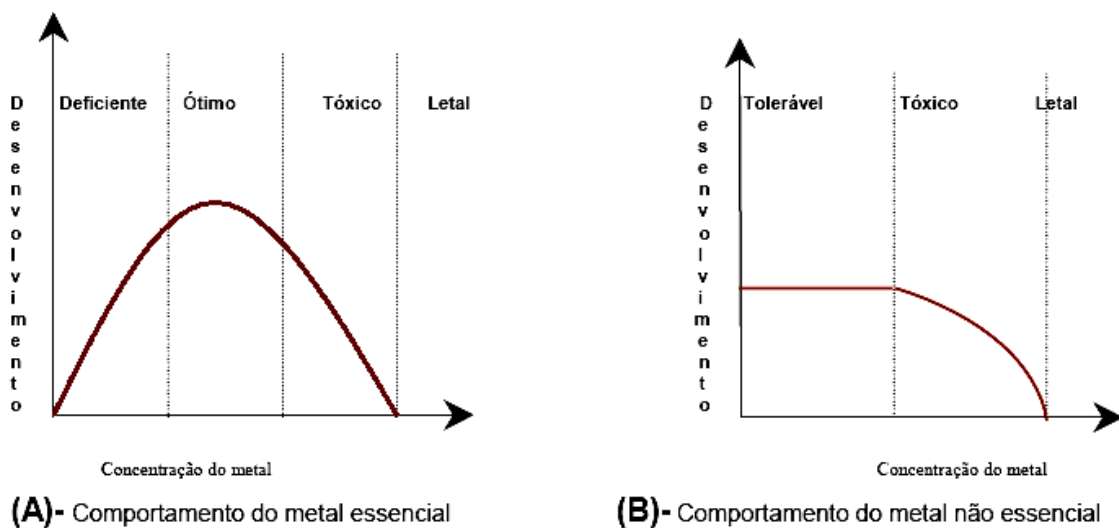


Figura 1.6- Correlação entre o desenvolvimento de organismos vivos e a concentração do metal. (A) Comportamento do metal essencial (B) Comportamento do metal não essencial (WITTMANN, 1983).

A **Figura 1.6** ilustra a essencialidade de metais traço como uma curva de dose resposta variando da deficiência até o suprimento excessivo em relação a resposta dos organismos (como crescimento ou reprodução).

A complexidade da exposição dos organismos à contaminação por metais traço não se restringe apenas à espécie metálica e a concentração da exposição, mas também à forma como esta exposição ocorre e o tempo de duração.

1.4. Sedimentos

Os sedimentos são formados por camadas de partículas minerais e orgânicas com granulometria muito fina que cobre o fundo dos rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos. Constituído de partículas heterogêneas, como colóides, detritos, bactérias, algas, óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos (MANAHAN, 1992).

Dentre as justificativas de se estudar a contaminação dos sedimentos por metais as duas mais importantes são:

- 1) *a presença desses contaminantes nos sedimentos de rios, lagos, represas, áreas alagáveis, estuários e águas marinhas costeiras apresenta potencial de degradação desses ambientes, mesmo que não apresentem concentrações desses elementos acima das previstas na legislação vigente da qualidade da água;*
- 2) *os sedimentos são uma fonte significativa de poluição que pode (dada a eventual baixa taxa de liberação desses contaminantes à coluna d'água e à biota) deteriorar, continuamente a qualidade da água de mananciais mesmo após a redução ou completa eliminação das emissões.(MOZETO, 2001).*

1.4.1. Metais em Sedimentos

A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser avaliados. Tanto águas, materiais particulados, sedimentos como organismos aquáticos têm sido utilizados na avaliação da qualidade, sendo que os três

últimos compartimentos abióticos são preferíveis devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento das amostras.

Os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas. As concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores que nas águas correspondentes, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental, tanto atual como remota (p.ex. através da estratificação). Possibilita ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (JESUS, et al, 2004).

Os metais não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo, assim, serem redistribuídos à coluna d'água através de alterações do meio. Assim a determinação de metais traço em sedimentos nos permite detectar acréscimo de contaminação a que a água está sujeita, bem como os organismos bentônicos (LIMA, 2001).

Apesar de alguns metais serem essenciais aos seres vivos como magnésio, ferro, zinco, cobre, cobalto, molibdênio e boro, em altas concentrações geralmente podem ser tóxicos (REINFELDER et al, 1998). A toxicidade de um poluente é determinada por sua forma de ligação específica e não somente de sua taxa de acumulação. Isto porque apenas uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados é lábil, móvel ou biologicamente disponível. Portanto é possível o sedimento estar contaminado por um metal (com concentração maior que o natural), mas não apresentar efeito tóxico, o que depende da disponibilidade do metal no sedimento. Conseqüentemente, a mobilidade dos metais é considerada mais importante, na definição de toxicidade, do que somente a concentração total (FORSTNER, 1985, BEVILACQUA, 1996).

A mobilização dos metais pesados presentes no material suspenso e no sedimento é potencialmente perigosa, não somente para o ecossistema, mas também para o suprimento de água potável. Essa mobilização pode ser causada, principalmente, por quatro tipos de mudanças químicas na água:

- 1) *Elevada concentração de sal pela qual os metais alcalinos e alcalino-terrosos, podem competir com os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas;*
- 2) *Mudança na condição redox, em geral, concomitante à diminuição do potencial de oxigênio devido à avançada eutrofização. Hidróxidos de ferro e manganês são parcialmente ou completamente dissolvidos e, parte dos metais pesados incorporados ou absorvidos são liberados;*
- 3) *Queda do pH, que pode dissolver carbonatos e hidróxidos, bem como aumentar a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com íons H^+ ;*
- 4) *O aumento do uso de agentes naturais e sintéticos pode levar à formação de complexos solúveis de alta estabilidade com metais pesados que são, por outro lado, absorvidos às partículas sólidas.*

Além desses quatro processos, existem outros processos de transformações pelos quais os metais pesados são transferidos do sedimento para o corpo d'água, para o animal ou para as plantas. O tipo de solo também pode influenciar na mobilização dos metais. Solos que contêm argilominerais e matéria orgânica possuem diferentes capacidades de troca que estão relacionados com a redução do tamanho da partícula e conseqüentemente ao aumento da área superficial (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

Os metais, principalmente os metais pesados, em grande concentração merecem maior atenção por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos. Nos últimos anos, têm aumentado os estudos sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (COTTA et al., 2005).

Segundo JESUS e et al (2004), a disponibilidade dos metais nos sedimentos depende da intensidade da interação ligante/suporte. Como exemplos de importantes suportes geoquímicos encontram-se os óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (na forma de substâncias húmicas) e sulfetos metálicos.

1.5. Toxicidade dos Metais em Estudo

◆ Cobre

O cobre ocupa o 26º lugar em abundância na crosta terrestre, estando presente nos mais importantes minérios de cobre, como óxidos, sulfetos e carbonatos (MAHAN, 1995). Em ambientes aquáticos o cobre ocorre tanto na forma solúvel como na particulada e coloidal, sendo estas duas últimas as mais freqüentes. A fração solúvel pode conter tanto o íon livre, como o cobre complexado a ligantes orgânicos e inorgânicos. Sua especiação em águas naturais é determinada pelas características físicas, químicas e biológicas do ambiente.

O cobre é considerado essencial em baixas concentrações, por estar presente em praticamente todos os organismos vivos. Seu transporte se dá principalmente na forma adsorvida uma vez que é rapidamente adsorvido nos sedimentos, resultando em níveis residuais muito altos. As taxas de adsorção variam de acordo com o tipo do sedimento, pH, presença de cátions competidores e de ligantes e óxidos de Fe e Mn. A dessorção também

depende do pH, salinidade e da presença de compostos quelantes naturais ou artificiais (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984). No entanto, o cobre é biodisponível, podendo migrar pelo ambiente, quando não se encontra ligado à matéria orgânica ou como precipitado insolúvel (ALLOWAY 1990, MANCE et al.1984).

Um estudo de toxicidade com o cobre utilizando camarão marinho mostrou não haver nenhuma mortalidade nos tratamentos com 10, 20 ou 40 µg/L e um único indício de mortalidade em uma das réplicas com 80µg/L (ERIKSEN et al.,2001). Já para o camarão de sete barbas - *Xiphopenaeus Kroyeri* – que é um crustáceo de grande importância comercial na Baía de Ubatuba-SP a toxicidade foi avaliada durante um ano e concentrações de cobre foram encontradas com uma variação de 31,22 a 73,03 µg/L, deve-se considerar que estes crustáceos ocupam nível trófico da cadeia alimentar, com conseqüente poder de bioacumulação (MANTELATTO, et al 1999).

Em seres humanos as necessidades diárias para o homem adulto são de aproximadamente 2 mg (SANDSTEAD,1991). O uso de compostos de Cobre como algicidas, fungicidas e pesticidas no tratamento de solos e águas pode acarretar ao homem, em doses excessivamente altas, irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão.

◆ Zinco

O zinco faz parte do grupo II e tem a habilidade de formar complexos com amônia, aminas, cianetos, bases fortes e fracas. Quando no sedimento está principalmente associado aos óxidos de Fe e Mn. Em pH baixo (~6,5), esse metal se complexa com a matéria orgânica e com os minerais em suspensão (RUSSEL, 1994). As faixas normais de concentrações em solos e

plantas para o zinco é respectivamente de 10 a 300 $\mu\text{g Zn/g}$ de 15 a 200 $\mu\text{g Zn/g}$ (BRADY, 1989).

No ambiente aquático a toxicidade do zinco é modificada por fatores ambientais como dureza, oxigênio dissolvido e temperatura (MOORE E RAMAMOORTHY, 1984). São bastante conhecidos os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e certos tipos de algas. A faixa de concentração considerada crônica para os peixes varia de 26 a 1.368 $\mu\text{g Zn/L}$, causando alterações fisiológicas morfológicas, como o enfraquecimento generalizado atingindo a maioria dos órgãos e as brânquias, retardando o crescimento e a maturidade (CETESB, 1996). Estudos investigando os efeitos do zinco nas crias de uma espécie de camarão (*Artemia Salina*), apontaram que, embora concentrações elevadas de zinco não tenham afetado o desenvolvimento antes do nascimento, o estágio larval de desenvolvimento foi altamente sensível ao metal e fortemente afetado por ele (BAGSHAW et al, 1986).

◆ Ferro

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo em concentrações reduzidas. A geoquímica do ferro é muito complexa no ambiente terrestre e é fortemente determinada pela diversidade de seus estados de oxidação. O comportamento do ferro encontra-se ligado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre (RUSSEL, 1994).

Os óxidos de ferro mais importantes são FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_3 e cada um deles é oxidado ou reduzido com certa facilidade para as outras formas. Em pH abaixo de 7,5 e baixas concentrações de O_2 , ocorre a redução de Fe^{+3} para Fe^{+2} . A forma reduzida do ferro torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato, ou íons Fe^{+3} em equilíbrio com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, após sua oxidação (ESTEVES, 1998).

O excesso de ferro no corpo deve-se freqüentemente a uma alta taxa de absorção, via dieta alimentar, pelo sistema gastrintestinal, danos teciduais e prejuízo funcional dos órgãos envolvidos, especialmente fígado, pâncreas, coração e hipófise e evoluindo para cirroses, diabetes alterações na pigmentação da pele, artritea, cardiomiopatias e atrofia das gônadas (CARNEIRO, 2006).

1.6. Complexação e Adsorção de Metais

Alguns dos processos físicos e químicos predominantes na especiação de metais em nível de traço, observados em sistemas aquáticos, são a complexação e a adsorção. Estes são governados pelo material dissolvido e particulado que influenciam tanto na biodisponibilidade quanto na eventual toxicidade à do sistema (GONZALEZ, 1995).

1.6.1. Complexação

Quando um dado metal (M^{m+}) aporta em um sistema aquático ele pode se complexar com um ligante (L^{n-}) formando um complexo $ML^{(m-n)}$ que pode ser representado por (NEUBECKER *et al*, 1983; GIMENEZ,1986):



E sua constante de formação é dada por:

$$K = \frac{[ML^{(m-n)}]}{[M^{m+}] \times [L^{n-}]} \quad (1.2)$$

onde : $[M^{m+}]$ = concentração do metal livre em mol/L

$[L^{n-}]$ = concentração do ligante livre em mol/l

Em qualquer sistema aquático, a concentração analítica do metal (C_M), pode ser encontrada através da equação descrita por (XUE; ZIGG, 1993):

$$C_M = [M^{m+}] + \sum_i [M(In)_i] + \sum_i [M(Or)_i] \quad (1.3)$$

onde, $\sum [M(In)_i]$ representa as formas inorgânicas dos complexos metálicos;

$\sum [M(Or)_i]$ representa as formas orgânicas dos complexos metálicos

Pela equação acima se observa que apenas uma fração do metal, α_M , encontra-se disponível para complexar o ligante L, a qual pode ser definida como:

$$\alpha_M = \frac{[M^{m+}]}{C_M} \quad (1.4)$$

A concentração analítica total do ligante (C_L) em mol/l, pode ser representada de maneira análoga (GIMENEZ,1986):

$$C_L = [L^{n-}] + \sum_i [H_i L] + \sum_i [N_i L] \quad (1.5)$$

Os dois últimos termos da equação (1.5) referem-se às outras espécies de cátions que podem complexar com o ligante, incluindo os íons H^+ , competindo desta forma com o metal M^{m+} pelo ligante L^{n-} . Devido a estas reações concorrentes, apenas uma fração do ligante total, α_L , está disponível para formar o complexo ML. Esta fração é definida como:

$$\alpha_L = \frac{[L^{n-}]}{C_L} \quad (1.6)$$

O complexo ML formado, pode também sofrer reações de competição. A formação de complexos protonados é um exemplo deste tipo de interação, como mostra a equação abaixo,



Cuja constante de formação é:

$$K_{ML}^H = \frac{[MLH]}{[ML][H]} \quad (1.8)$$

A fração [ML] a ser considerada é representada por:

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{C_{ML}} \quad (1.9)$$

onde C_{ML} representa a concentração analítica de todas as espécies do complexo ML em mol/l.

Uma vez que o valor de K não considera interações que possam existir entre o metal e outros ânions diferentes de L, ou entre L e outros cátions que não M, bem como pH e força iônica, que afetam a complexação do metal, torna-se necessário definir uma constante condicional (K') que leva em consideração estes efeitos (JARDIM; ALLEN, 1984; CABANISS; SHUMAN, 1988; HOLM, 1990).

A relação entre a constante de formação termodinâmica e a constante de formação condicional pode ser representada por:

$$K' = \frac{K \times \alpha_L \times \alpha_M}{\alpha_{ML}} \quad (1.10)$$

Esta equação leva em consideração os efeitos como, por exemplo, pH e salinidade que são fatores que podem ter influência significativa na formação ou não do metal complexado, auxiliando assim o melhor entendimento da partição do metal em diferentes frações em ambientes aquáticos.

1.6.2. Adsorção

Os conhecimentos atuais sobre a química de superfície provêm principalmente de estudos de equilíbrio de adsorção de metais em sistemas modelos (DZOMBAK; MOREL, 1987; SUNG, 1995).

Quando duas fases imiscíveis, adsorbato e adsorvente, são colocadas em contato, a concentração do adsorbato numa fase tende a ser maior na interface do adsorvente do que no seu interior. Quando isso ocorre, com a

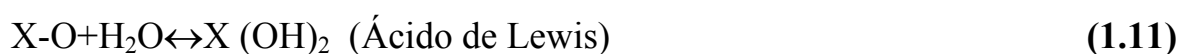
conseqüente acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente, está caracterizado o fenômeno da adsorção. O adsorbato, que é a espécie adsorvida sobre a superfície, é, via de regra, um gás ou um soluto dissolvido em um meio (SHAW, 1975; LIMA, 1999). As formas de adsorção comumente encontradas em estudos ambientais são a adsorção física, a química e a troca iônica (O'NEILL, 1985).

A adsorção física ocorre quando uma espécie aquosa é adsorvida pela superfície externa de uma partícula sólida, por meio de interações fracas do tipo dipolo-dipolo, também chamadas de Van der Waals. Neste tipo de interação não existe arranjos moleculares tridimensional, ocorrendo principalmente na adsorção de metais por silicatos e matéria orgânica (NAKSHINA, 1985).

A adsorção química caracteriza-se mediante uma associação química direta entre os íons ou moléculas em solução e a fase sólida, por exemplo, entre óxidos metálicos e sulfetos (GARGIONO, 1991).

Na troca iônica, metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura mineral. Este mecanismo é característico de argilominerais.

Das hipóteses propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos sobre superfícies sólidas, a que mais contribui para o conhecimento atual é a teoria da adsorção na superfície de óxidos metálicos hidratados. Este modelo, chamado de modelo de complexação de superfície, foi desenvolvido a partir de estudos de compostos como Al_2O_3 (alumina), Fe_2O_3 (hematita) e outros silicatos (HONEYMAN; SANTACHI, 1988). O modelo assume que a superfície do óxido funciona como um ácido que pode receber um par de elétrons da água (STUMM, 1995).



O óxido hidroxilado (decorrente da dissociação da água) comporta-se como ácido fraco ou base fraca (caráter anfótero), diante de variações de pH do sistema.



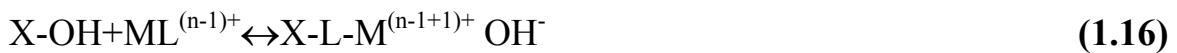
O metal presente na coluna d'água pode interagir com a superfície hidroxilada, por complexação:



Ou por quelação:



Na presença de ligantes, a complexação na superfície pode ser coordenada pelo ligante multidentado (1.16) ou pelo metal (1.17).



A adsorção do íon metálico é prevista pelo modelo através de fatores específicos do adsorvente, tais como a densidade dos sítios de adsorção e a acidez; ou do adsorbato, através da constante de dissociação entre o metal e os sítios da superfície (GSCHWEND;WU,1985). A presença de agentes complexantes, a força iônica do meio e a competição entre solutos pelos sítios de ligação, são fatores que podem afetar a adsorção e também são previstas pelo modelo (DAVIS,1984).

A reação global representando a passagem do íon metálico da fase aquosa para a fase sólida pode ser representada pela equação (1.17), cujo coeficiente de partição condicional (K_p') é:

$$Kp' = \frac{[X-OM] \times \{H^+\}^\chi}{[X-OH] \times [M_{(aq.)}]^{m+}} \quad (1.18)$$

onde, [X-OM] corresponde a soma da superfície complexada pelo metal.

[X-OH] representa a concentração total dos sítios livres

[M_(aq.)] é a concentração do metal em solução e

χ representa o coeficiente de troca H/M_(aq.).

Os parâmetros χ e Kp' são empíricos e variam com o pH, força iônica, tipo e concentração do adsorvente (HONEYMAN; SANTSCH, 1988). Embora o modelo de complexação em superfície tenha obtido êxito como ferramenta no entendimento das interações básicas, adsorção/dessorção, ele apresenta algumas limitações, como, por exemplo, não considerar a heterogeneidade de sítios do sistema natural e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

A literatura indica uma lista com os três maiores fatores que afetam a distribuição de metais traços entre a solução e particulado que devem ser levados em consideração no estudo de partição e especiação de metais:

- 1) *a forma química do metal dissolvido originado de ambas as formas: natural e antrópica (FÖRSTNER; SALOMONS, 1983);*
- 2) *o tipo de processo interativo, tais como sorção/dessorção ou mecanismo de precipitação controlada (SALOMONS, 1985);*
- 3) *concentração e composição do material particulado, principalmente a respeito da fase ativa da superfície.*

1.7. Determinação de Metais

Um dos maiores desafios para o estudo do comportamento de metais, em amostras ambientais, reside na complexidade dessas matrizes, por apresentarem muitas espécies em concentrações abaixo do nível de detecção

das técnicas empregadas. Embora as concentrações de cada espécie sejam muito baixas, elas contribuem de forma significativa para a contaminação da biota aquática, além de colaborar para o desequilíbrio do sistema aquático.

Alguns dos problemas predominantes associados à determinação experimental são as sensibilidades e as aberturas da amostra (obtenção das diferentes frações). A sensibilidade é um problema particular nesse tipo de amostra onde as concentrações das espécies individuais são realmente muito baixas. Quanto às frações, estas podem variar de acordo com a técnica usada e por isso o perfil da partição obtida é dependente do método utilizado.

Nos últimos anos, vários pesquisadores publicaram artigos científicos referentes ao estudo de comportamento de metais em sistemas aquáticos e em sedimentos. Em 2004, ALVAREZ e seus colaboradores compararam o desempenho de duas resinas quelantes, Chelex-100 e Lewatit TP-207, para distinguir entre espécies lábeis e espécies inertes de metais em águas naturais. A literatura também é vasta quando se trata de definir as diferentes espécies ou frações de metais, como foi apresentado na **Figura 1.5**. Como exemplo, o trabalho de (HOROWITZ *et al.*, 1996), mostra que um número de outros fatores, além do tamanho do poro da membrana filtrante, podem introduzir erros significantes nas concentrações de metais dissolvidos. Entre tais fatores, citam-se, por exemplo, o diâmetro, o fabricante, volume de amostra processada e conteúdo de matéria em suspensão.

Uma análise da distribuição geoquímica de metais traço de sedimentos de estuário foi feita com uma técnica de extração seqüencial e determinação dos teores dos metais por voltametria de pulso diferencial. Os autores concluíram que a maioria dos íons disponíveis está na forma de íons inorgânicos (IBHADON *et al.*, 2004).

Em 2003, Caruso e Montes-Bayon revisaram as novas técnicas de análise de metais traço, considerando sua importância em relação à concentração total do metal e discutindo vantagens e desvantagens do

acoplamento de alguns métodos instrumentais como a espectrometria de emissão ótica-espectrometria de massas (ICP-MS) e cromatografia líquida.

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) tem sido cada vez mais usada na determinação de metais traços em amostras ambientais, por oferecer limite de quantificação suficiente para determinação de elementos, tais como: Cu, Zn, Al, Ba, V, Cr. (MENEGÁRIO & GINÉ, 1998; MILLWARD, 1995; MACHADO & CALDAS, 2004; ZHOU *et al*, 2003).

A técnica de ICP-OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna ao seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de radiação eletromagnética.

As espécies atômicas emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições eletrônicas; as linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento, a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição, e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado. A radiação emitida é focalizada para uma lente que tem a função de ampliar e focalizar a zona de descarga luminosa do plasma quando projetada sobre a fenda de entrada, promovendo uma melhor iluminação da rede de difração. Após passar pela lente, a luz emitida direciona-se à fenda de entrada do separador de linhas e chega ao monocromador, onde um prisma ou uma rede de difração isola a linha medida. Em amostras de matrizes complexas, a escolha da linha isenta de sobreposições é necessária para funcionamento ideal da técnica. Essa é uma das razões pelas quais, a linha de maior intensidade nem sempre seja a escolhida (MONTASER & GOLIGHTLY, 1992).

Uma abordagem detalhada dos conceitos, princípios e instrumentação básica da técnica ICP-OES pode ser encontrada na referência (Skoog, Análise Instrumental)

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Estudar o comportamento dos metais Cobre, Ferro e Zinco no sedimento de um tanque de cultivo de camarão e do Rio Ribeira localizados no município de Santa Rita-PB.

2.2. Específicos

- Determinar as concentrações de Cu, Fe e Zn em diferentes frações de amostras do sedimento coletadas no tanque de cultivo e no Rio;
- Estudar o acúmulo de metais no tanque de cultivo em função da profundidade;
- Estudar o comportamento dos metais nos pontos a montante e a jusante do Rio para investigar se ocorre alguma alteração das características do sedimento decorrente da prática de cultivo do camarão.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Localização do Sistema e Pontos de Amostragem

A área de estudo está localizada no município de Santa Rita na Mesorregião Mata Paraibana do Estado da Paraíba, com uma área de 727 km², representa 1,3% do Estado (**Figura 3.1**). O clima é do tipo Tropical Chuvoso com verão seco e período chuvoso começando no outono, em fevereiro e término em outubro. A precipitação média anual é de 1.634.2 mm. (Beltrão et al, 2005).



Figura 3.1-Mapa do Estado da Paraíba

O presente trabalho teve como sítio de estudo a Fazenda Galé, situada na localidade de Livramento, Distrito de Santa Rita, como se pode observar no destaque em azul da **Figura 3.1**. É importante salientar que a referida criação de camarão marinho possui licenciamento ambiental.

Esta fazenda apresenta uma área de aproximadamente 17 ha de criação de camarão, distribuídos em sete viveiros. Dentre eles, o Água Preta com área 5000 m² onde foram feitas as coletas de sedimento (**Figura 3.2**). Este tanque de cultivo é conhecido como Água Preta em virtude do alto teor de material orgânico dissolvido (substâncias húmicas).

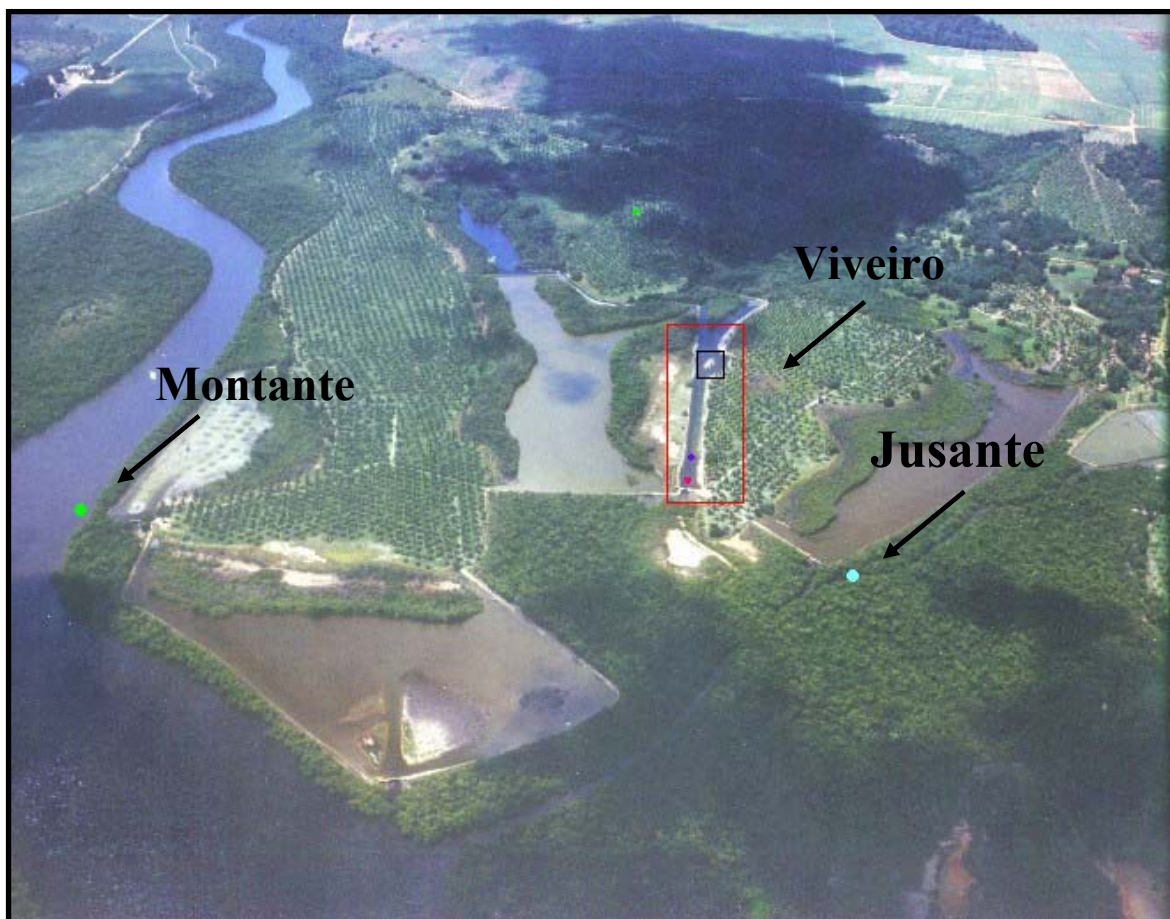


Figura 3.2– Viveiro Água Preta, circulado em vermelho, com os pontos de coleta Branco (preto) V1 (rosa), V2 (roxo), montante (verde) e jusante (azul).

No sistema de criação desta fazenda, a água é captada para os tanques de cultivo através das gamboas (canais estreitos distribuídos em grande quantidade dentro do bosque de mangue, responsáveis pela distribuição e processamento de nutrientes que fornecem a base para a cadeia alimentar do ecossistema.), sendo renovada de acordo com a cheia da maré do Rio Ribeira. Como não existe lagoa de sedimentação, toda a água da despesca, tem como destino o mangue.

Na região delimitada pelo retângulo em vermelho da **Figura 3.2**, encontra-se o viveiro de cultivo do camarão, objeto desse estudo, que apresenta 500 m de comprimento e 10 m de largura. A **Figura 3.3** ilustra a localização dos pontos de coleta, V_1 (próximo à comporta) e V_2 , com diferentes profundidades e do branco (retângulo preto).

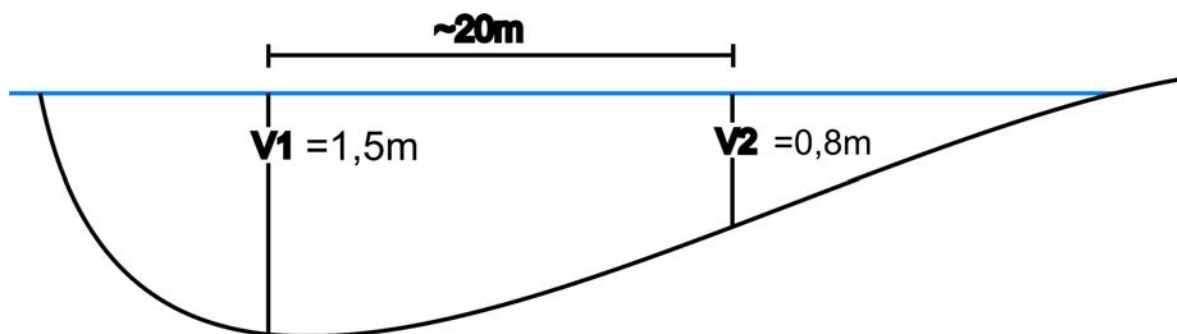


Figura 3.3 – Localização dos pontos de coleta V_1 e V_2 do interior do viveiro.

3.1.2. Coleta e Preparo das Amostras de Sedimentos

As amostragens de sedimentos foram realizadas com frequência mensal e no período da manhã (exceto a terceira coleta), durante o período de novembro de 2005 a abril de 2006, coincidindo com o ciclo do cultivo do camarão. As amostras foram retiradas nos pontos V_1 e V_2 (**Figura 3.3**), bem como nos pontos a montante e a jusante do rio (**Figura 3.2**). O material para o “branco”, utilizado para análise de todas as amostras, foi coletado numa área localizada dentro do viveiro onde não há contato com a ração.

As amostras de sedimentos foram coletadas em duplicatas, totalizando cinquenta e seis amostras, usando um coletor simplificado constituído de um tubo de PVC. As amostras de sedimentos foram colocadas em sacos plásticos etiquetados e transportadas em caixa de isopor até o laboratório. Em seguida, foram acondicionadas à temperatura de 5 °C, até o momento de serem secas em estufa a 105 °C, por oito horas. Após a secagem, foram trituradas com o auxílio de gral e pistilo de porcelana e peneiradas em

abertura de 0,075 mm. A estocagem foi em potes plásticos previamente lavados com solução de HNO₃ 15%.

O sistema de troca das águas dos tanques de cultivo dos camarões é dependente da altura da maré. Quando a maré está baixa, as comportas dos tanques são abertas para escoamento da água; conforme a maré vai subindo e ocorre a elevação do nível da água do rio Ribeira. A água do rio passa pelas comportas completando o volume dos tanques. Com este sistema, cerca de 1/3 da água dos viveiros é renovada diariamente, garantindo a aeração necessária para a sobrevivência dos camarões.

3.1.3. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico p.a e as soluções preparadas com água deionizada em equipamento Milli Q.

3.1.4. Equipamentos

Os equipamentos utilizados na abertura das amostras e nas determinações analíticas encontram-se mencionados abaixo.

- Centrífuga, marca Celm, modelo LS 3 plus;
- Bloco Digestor, marca Tecnal, modelo TE 040/25;
- Termostato, marca Tecnal, modelo TE 007^a;
- Espectrômetro de ICP-OES, marca Varian, modelo Sequential Liberty II, com tocha de sistema radial e detecção fotomultiplicadora;

3.2. Determinação da Concentração dos Metais

Para o estudo do comportamento dos metais, foi feito um fracionamento por extração seqüencial em três etapas, como descritos em “Standard, Measurements and Testing Program–BCR”. Na extração seqüencial, as formas extraíveis dos elementos traços são determinadas. A amostra é tratada com uma sucessão de reagentes extratores, com a intenção

específica de dissolver suas diferentes fases (ou frações) e assim, determinar os metais associados. De um modo geral os extratores parciais podem ser classificados em concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior. A progressão tem início utilizando-se um extrator fraco, como água, e termina com um extrator forte, como um ácido concentrado (FERREIRA, 2003).

As extrações foram feitas em duplicatas, usando alíquotas de aproximadamente 1,0 g de sedimento seco e, após cada etapa de extração as suspensões foram centrifugadas por 20 minutos sendo todas etapas executadas em um mesmo tubo. Entre cada etapa, os resíduos foram lavados com 20 mL de água ultra pura, a fim de retirar resíduos do extrator da etapa anterior. Assim, em cada extração/etapa foram obtidas diferentes formas de metais que podem estar associados ao sedimento (**Figura 3.4**).

Etapa 1: 40 mL de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados aos tubos contendo a alíquota do sedimento; as suspensões permaneceram em agitador rotativo 360° por dezesseis horas, em temperatura ambiente. Nesta etapa, foram extraídos as frações de metais lábeis e associados aos carbonatos.

Etapa 2- Adicionou-se 40 mL de cloridrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aos tubos com os resíduos de sedimentos da etapa 1 e ajustou-se o pH a 2 com HNO_3 $15,8 \text{ mol L}^{-1}$. As suspensões foram agitadas por dezesseis horas, a temperatura ambiente. Nesta etapa, foi extraído a fase redutível ou metais associados a óxidos de ferro e de manganês.

Etapa 3 - Adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ aos tubos contendo os resíduos da etapa anterior. A extração ocorreu a frio por 1 h e em

seguida a 85 °C, com eventual agitação manual, até redução do volume para 3 mL. Mais uma alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ foi adicionada aos tubos e as suspensões foram reaquecidas a 85 °C até próximo à secura. Após resfriamento foram adicionados, em cada tubo, 50 mL de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ e ajustado pH a 2 com HNO₃ 15,8 mol L⁻¹ para prevenir reabsorção. As suspensões foram agitadas por dezesseis horas. Esta é considerada a fase oxidável ou metais associados a sulfetos e matéria orgânica.

Etapa 4 - Ao resíduo da Etapa 3 e em alíquotas de sedimento integral (1,000g) foram adicionados 9,3 mL de água régia (7,0 mL de HCl 12,0 mol L⁻¹ e 2,3 mL de HNO₃ 15,8 mol L⁻¹). A digestão ocorreu a frio por 16 h e, em seguida, as suspensões foram aquecidas por 2 h a 90°C com os tubos parcialmente tampados. O material foi então centrifugado e o volume completado para 50 mL.

A digestão com água régia, tanto do resíduo da Etapa 3 quanto do sedimento integral, recomendada pelo método BCR, é denominado como “digestão pseudototal” porque disponibiliza os metais associados às fases minerais residuais (óxidos fortemente cristalinos e alguns silicatos).

Após o processo de extração seqüencial, todas as amostras foram analisadas quanto a concentração de metais (Cu, Fe e Zn) por Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), utilizando um espectrômetro de plasma marca Varian, modelo Sequential Liberty II, com tocha de sistema radial e detecção fotomultiplicadora.

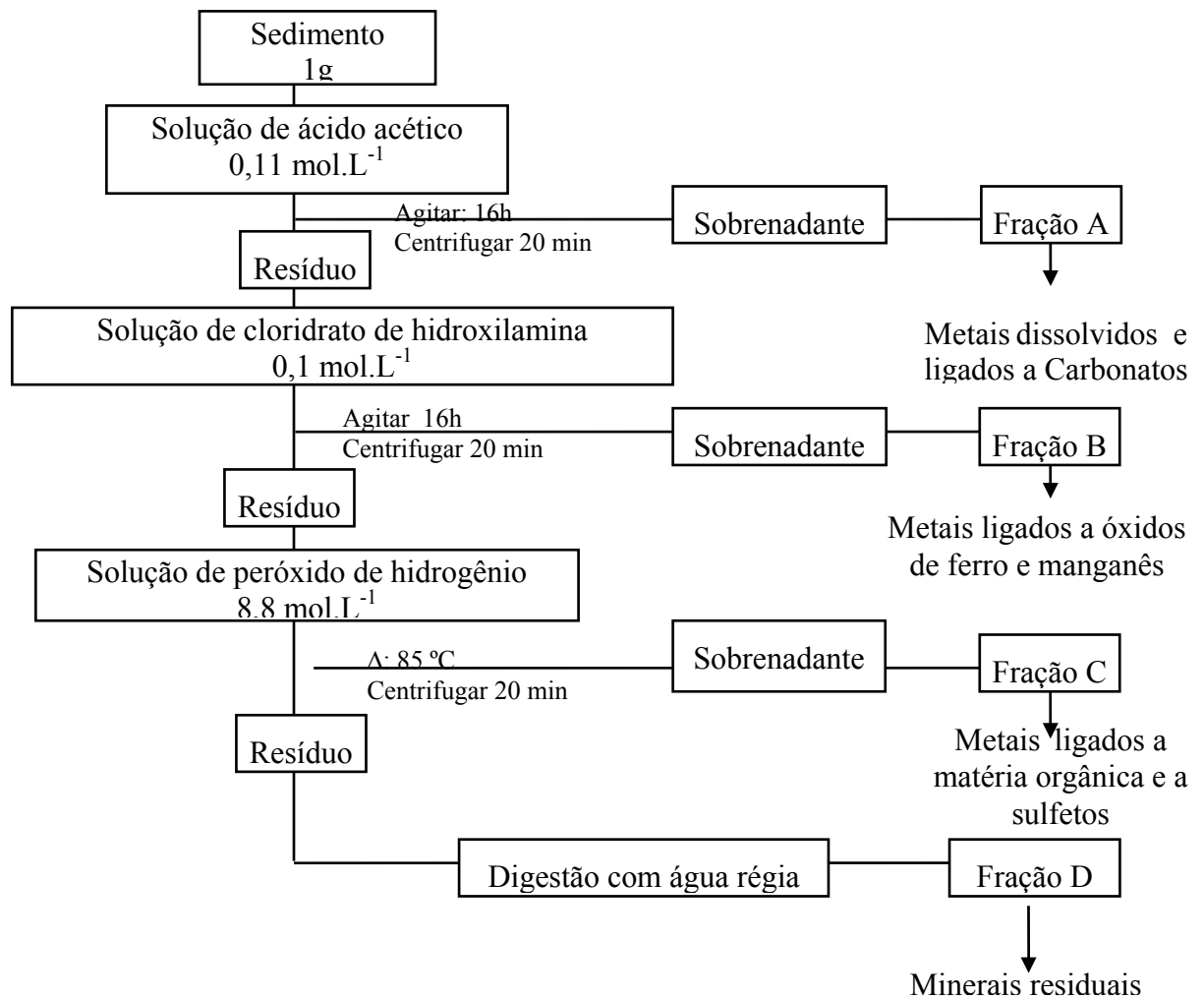


Figura 3.4- Esquema de fracionamento de extração seqüencial pelo Método BCR. (LIMA, 2001).

A **Tabela 3.1** apresenta os limites de detecção do método de cada metal em estudo e seus respectivos comprimentos de onda

Tabela 3.1. Limites de detecção e quantificação do método e comprimentos de onda λ (nm) utilizados durante a análise de metais.

Metais	Limite de Detecção (mg L⁻¹)	Limite de Quantificação (mg L⁻¹)	Comprimento de Onda λ (nm)
Cu	0,0015	0,0050	324,754
Fe	0,0011	0,0037	259,940
Zn	0,0007	0,0023	213,856

3.3. Tratamento Estatístico dos Dados

Os resultados das concentrações dos metais em todas as frações obtidas das Etapas 1, 2, 3 e 4, foram analisados aplicando tratamento estatístico com auxílio do programa Excel usando gráficos de barras para uma análise univariada dos dados.

Devido à natureza multivariada dos dados, é apropriado uso da quimiometria, onde foi utilizada a técnica multivariada de Análise por Componentes Principais (Principal Component Analysis-PCA)(BEEB, 1998; ESBESSEN, et al. 1994).

Essa técnica consiste em projetar os dados nas direções do espaço multidimensional (definido pelas variáveis medidas) contendo a maior variância (informação) possível. Desse modo, obtém-se um número menor de dimensões sem perda significativa de informações, permitindo a visualização global dos dados por meio de gráficos bi e tri-dimensionais.

Os novos eixos são ortogonais e não correlacionados, e resultam das combinações lineares dos eixos originais. Cada componente é caracterizada por três entidades matemáticas o vetor dos pesos, o vetor dos escores e a variância descritiva.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos por meio de uma análise: *i*) univariada, usando gráficos de barras, a fim de investigar tendências no comportamento de cada metal no sistema e *ii*) multivariada, empregando Análise por Componentes Principais (PCA), com o intuito de identificar possíveis interações e efeitos conjuntos dos metais no sistema.

4.1. Análise Univariada

Os resultados das determinações dos teores dos metais em estudo encontram-se apresentados sob a forma de gráficos agrupados na seqüência de coletas, nos dois pontos de amostragens e de acordo com a fração obtida em cada etapa de extração. As frações resultantes das extrações foram: *A* (etapa 1 - fração trocável ou lábil e ligada a carbonatos), *B* (etapa 2 - fração ligada a óxidos de ferro e manganês), *C* (etapa 3 - fração ligada a matéria orgânica) e *D* (etapa 4 - fração residual ou ligadas a minerais).

Observando-se a **Figura 4.1**, nota-se em todas as coletas que o cobre foi extraído em menor proporção na fase considerada lábil, não ultrapassando o valor 0,05 mg/L. Uma possível explicação pode ser o fato de que os complexos metálicos de cobre com carbonatos, sendo menos fracamente ligados, se dissociam libertando o metal que poderá se ligar a outros agentes complexantes. Ligantes podem ser um simples ânion, como por exemplo, Cl^- , F^- , ou moléculas neutras como H_2O , NH_3 , ou espécies carregadas, como CN^- . Ainda que o número de agentes complexantes ou quelantes conhecidos seja muito grande, os átomos doadores que se combinam com os íons metálicos estão restritos aos elementos não metálicos (N, O, S etc.) (BACCAN et al 2001).

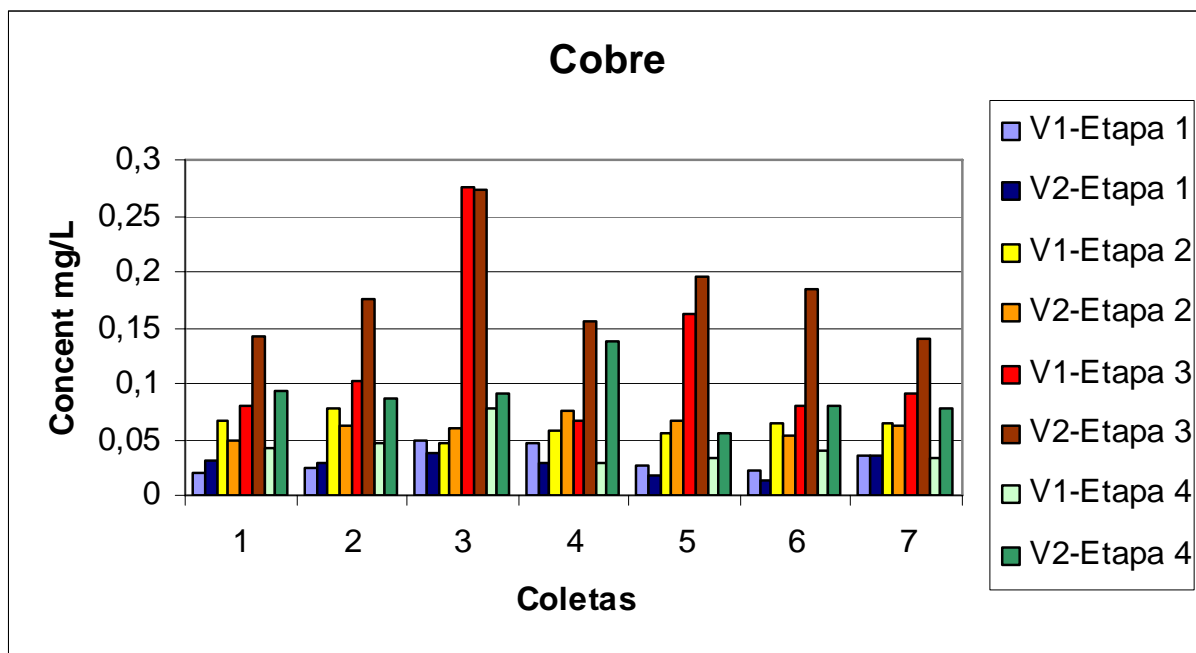


Figura 4.1 - Gráfico das concentrações de cobre nas etapas para os pontos V₁ e V₂.

A liberação do metal para o meio aquoso é bastante dependente de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Dentre eles, pode-se citar a força iônica da água (salinidade), granulometria do sedimento, pH, sólidos em suspensão, potencial redox, fito e zooplâncton, etc. Portanto, nas águas de um viveiro de criação de camarão coexistem inúmeras variáveis que, juntas, são responsáveis pelas alterações nas concentrações dos metais, nas diferentes frações extraíveis.

Também, há que se considerar a cinética do processo complexante que influencia na formação dos complexos metálicos e também no equilíbrio de solubilidade, que juntos governam a biodisponibilidade tanto dos cátions como dos ânions (ou contra-íons).

O processo de formação de um novo complexo, quando outros ligantes são introduzidos, não deve ser considerado como um processo direto de ligação entre o cátion metálico e os ligantes que estão presentes, mas um processo de substituição das moléculas de água (ligantes) do complexo

aquoso pelos ligantes mais estáveis. Ex.: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ para $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, cuja constante de formação, $K_f = 1,18 \times 10^{12}$.

A substituição de um ligante por outro, junto ao átomo metálico central, pode ocorrer em diferentes velocidades, o que permite classificar os complexos em lábeis (quando a substituição de ligantes ocorre rapidamente) ou inertes (quando a substituição é lenta). Para ser considerado lábil, a troca de ligantes em um complexo tem que ocorrer em um tempo inferior a 1 minuto a 25°C e em uma solução 0,1 mol L⁻¹ (por convenção). A maioria dos complexos, incluindo os aquosos é lábil.

O Cobre pode formar tanto complexos como quelatos com os contra-íons abundantes nos sistemas de águas salobras, como por exemplo, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (complexo íon tetraamino cobre II, $\log K_f = 12,03$) e $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ (quelato íon di-etilenodiamino cobre II). Formam-se também compostos insolúveis de variadas magnitudes: CuCl ($K_{ps} = 3,2 \cdot 10^{-7}$), CuI ($K_{ps} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), Cu(OH)₂, ($K_{ps} = 1,6 \cdot 10^{-19}$) e CuS ($K_{ps} = 8,5 \cdot 10^{-45}$) (BACCAN et al., 2001)

Devido à baixa concentração destes compostos, que provavelmente coexistem no tanque de criação, pequenas variações nos teores dos ânions são suficientes para promover drásticas mudanças, qualitativa e quantitativas, das espécies metálicas. Assim, os períodos de chuvas são capazes de alterar substancialmente a distribuição da salinidade de curta duração e a amplitude de maré (enchente e vazante) originam a movimentação quase permanente de sedimentos de origem fluvial e marinha.

Ainda observando os resultados da **Figura 4.1**, em relação à etapa C (fração ligada à matéria orgânica), tem-se as maiores concentrações de cobre, durante todo o período de amostragem, indicando que a maior parte do metal encontra-se ligada a sulfetos e material orgânico. Esses altos valores podem ser explicados pela afinidade do metal com a matéria orgânica ou pela precipitação de sulfetos. A própria liberação do cobre torna-se também difícil

devido à formação do sulfato insolúvel. A troca de cobre entre o sedimento e a solução sobrenadante (coluna d'água) deve obedecer, neste caso, aos produtos de solubilidade do sulfato em meio oxidante e do sulfeto em meio redutor. Isto tem coerência já que a água que abastece o viveiro é rica nestas substâncias.

Em estuários com predominância da espécie *Rhizophora mangle*, como no local em estudo, há uma maior concentração de compostos de enxofre reduzido que aqueles recobertos com *Avicennia*. A *Rhizophora* influencia de forma menos efetiva as condições gerais do solo abaixo de sua rizosfera, sendo, por conseguinte, altamente sulfídrica. Um padrão de associação metal-traço/pirita crescente ao longo da coluna sedimentar, foi observado num solo recoberto por *Rhizophora*. As altas condições sulfídricas neste tipo de rizosfera parecem propiciar a interação e acumulação desta associação (LACERDA, 1993).

As maiores concentrações de cobre encontradas neste estudo foram na fração ligadas a material orgânico. Isto pode ser corroborado pelo fato de que rios urbanizados apresentam, em geral, uma razão N:P de 16:1 (Jonge et. al., 2002). Portanto, este resultado poderia ser esperado uma vez que nas águas dos viveiros são adicionadas vitaminas, proteínas, farinhas de lulas e de peixes ricas em $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{X}$, que são fontes destes nutrientes, que agem como ligantes.

Este resultado parece estar em concordância com um estudo de Paula e Mozeto, 2001, onde citam que o cobre tem grande afinidade por partículas orgânicas.

Estudos realizados em diversos estuários evidenciam que ocorre uma troca de fósforo na interface sedimento-coluna d'água, fato que pode disponibilizar tal elemento para o meio, dependendo de fatores biogeoquímicos autóctones (Vaithiyanathan et al, 1993). Uma das espécies do fósforo, P não-ocluído (P_{noc}), é considerada a fração que se encontra

adsorvida sobre os óxidos hidratados de Fe e Al. O P_{noc} é a maior fração do P inorgânico na superfície de um sedimento (~66%). Como o P_{noc} está mais diretamente em contato com a fase aquosa, esta forma responde mais prontamente às variações físico-químicas do ambiente e é considerada a mais importante em relação a biodisponibilidade (VAITHIYANATHAN et al. 1993).

As características químicas dos sedimentos são dominadas por ferro (2,21 – 21,93%), alumínio (0,36 – 2,44%), matéria orgânica (2,84 – 13,26%) e relativamente pequena quantidade de cálcio (0,15 – 0,29%). A fração P_{noc} apresenta uma forte correlação com Al e Fe (BOYLE, 1977). Com base nestas informações, pode-se considerar como dentro do esperado os resultados obtidos na fase extratora *D* relativa à fração residual ou ligada a minerais, uma vez que se mostraram ser a segunda maior fonte de cobre dos sedimentos em estudo. Um estudo recente de Corsi e Landim, 2002, observou que o transporte de cobre ocorre principalmente associado aos residuais (26,02%) e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (24,54%), seguido pela matéria orgânica (24,08%), carbonatos (18,99%) e adsorvidos (6,35%).

Na **Figura 4.1**, pode-se ver que, na coleta 3, houve um aumento significativo das concentrações no ponto V_2 . Provavelmente isto foi devido ao início da fase de arraçoamento dos animais, implicando na adição de material orgânico e metais, com conseqüente acúmulo de ração na parte menos profunda do viveiro.

As variações entre os pontos de coleta, V_1 e V_2 , podem ser atribuídas às diferentes alturas da coluna d'água que, por sua vez, são dependentes dos movimentos das marés. Como o ponto V_2 é menos profundo, ocorre maior revolvimento e arraste do sedimento em direção ao estuário, sempre que a comporta é aberta para troca da água do viveiro.

Os valores das concentrações de zinco, determinadas em cada etapa de extração, são apresentados na **Figura 4.2**.

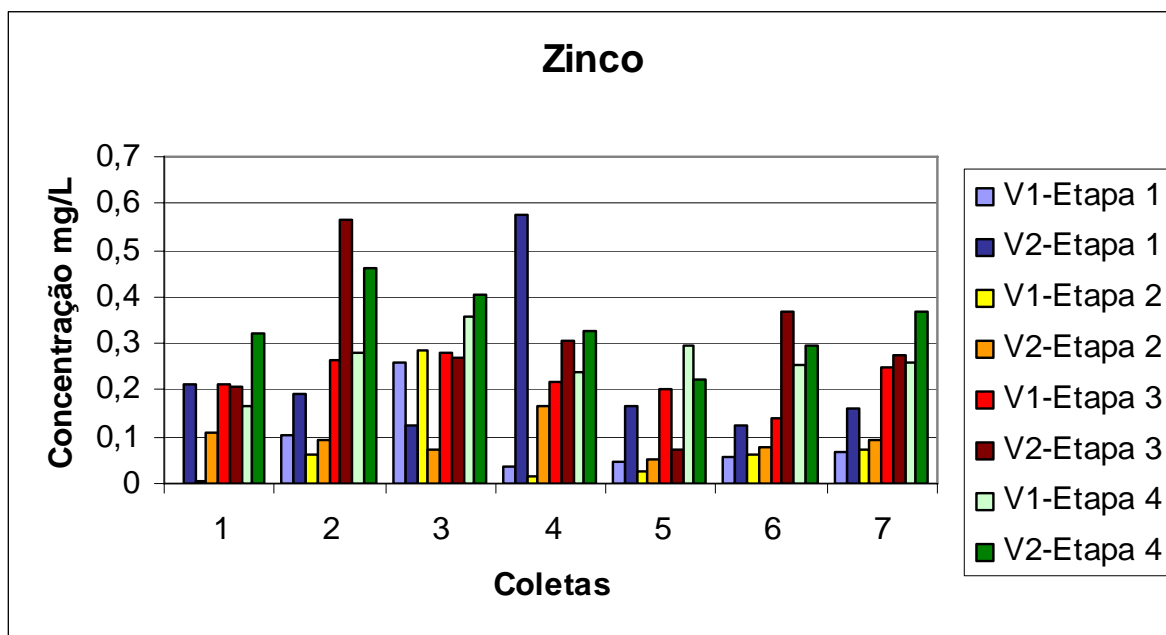


Figura 4.2 - Concentrações de zinco nas quatro etapas de extração para os pontos V_1 e V_2

Diferentemente do cobre, o zinco foi encontrado no geral em maior concentração no ponto V_2 , em todas as coletas e frações. Excepcionalmente, na fração da etapa 1, da coleta 4 percebe-se um aumento muito grande nos teores do metal, em comparação com as outras coletas. Além disso, não é possível estabelecer um padrão de comportamento até a coleta 4; a partir daí nota-se uma tendência do zinco permanecer nas frações das etapas 3 (ligada à matéria orgânica e sulfetos) e 4 (fração residual ou ligadas a minerais).

Comparando-se os valores das concentrações de zinco e de cobre numa mesma extração, os valores de zinco são maiores do que do cobre com exceção apenas de duas coletas para o ponto V_2 . Uma explicação para esse fato pode estar relacionada à quantidade de zinco na ração ser maior que a de cobre, como pode ser visto na **Tabela 1.3**.

Corsi & Landim, 2002, relatam que o zinco mostra uma distribuição específica entre as várias frações analisadas nos sedimentos de corrente, sendo que o transporte se dá principalmente associado à matéria orgânica (25,43%) e residual (25,17%), seguido pelos óxidos e hidróxidos de ferro e

manganês (20,03%), carbonatos (16,22%) e adsorvidos (11,64%). Somente em uma amostra, o transporte dá-se principalmente na fração residual.

Alguns fatores podem auxiliar no entendimento da variabilidade encontrada nas concentrações de Zinco nos sedimentos do viveiro de camarões. Förstner e Wittman, 1981, observaram que a concentração de zinco diminui com o aumento da salinidade. Isto pode ser relacionado com o período de coletas do presente estudo, que coincidiu com o ciclo de engorda do camarão. Em geral, um ciclo de engorda tem duração de cerca de 90 dias, durante os quais a água do viveiro é trocada diariamente, exceto quando a amplitude da maré não é suficiente para promover a troca. Isto é, quando a maré não atinge altura para retornar ao tanque. Com isto, houve um acúmulo de ração na água, com conseqüente deposição dos restos de alimento no sedimento, devido à falta de movimentação da água. Esses eventos isolados podem ser responsáveis pelas discrepâncias nos resultados relativos ao zinco.

Um estudo da distribuição de metais (Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Pb, Ni e Cd) ao longo das folhas de duas espécies vegetais características dos manguezais (*Avicennia schaueriana* e *Rhizophora mangle*) e dos sedimentos associados a essas plantas, mostrou uma alta variabilidade espacial e temporal das concentrações dos metais nos sedimentos, tendo sido verificado por análise estatística que a salinidade e as condições de oxirredução são os principais fatores responsáveis pela alta variabilidade encontrada. Da mesma forma que aconteceu com as concentrações nos sedimentos, a variabilidade nas folhas foi muito alta, o que pode ter provocado uma variação de mais de 100% nas taxas de retranslocação dos elementos. Assim, os resultados encontrados estão de acordo com os encontrados na literatura e evidenciam a alta variabilidade das concentrações de metais nos sedimentos ou nas plantas nos aspectos de distribuição espacial e sazonal (HERMS, 2001)

Aplicando os conceitos dos equilíbrios químicos juntamente com valores tabelados para a formação de complexos solúveis e insolúveis, nota-se as diferenças entre zinco e cobre. Por exemplo, os produtos de solubilidade, mostrados na Tabela 4.1. Assim, pode-se afirmar que alguns compostos de zinco são mais solúveis que os de cobre, o que justifica uma maior concentração de zinco nas frações lábeis.

Tabela 4.1-Produtos de solubilidade para alguns compostos de Zn e de Cu

ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$	Zn(OH) ₂	$1,9 \times 10^{-17}$
CuS	$5,5 \times 10^{-45}$	Cu(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-19}$

Apesar da falta de informações sobre o tipo de ambiente aquático estudado, pode-se considerar que os resultados revelam a tendência da maioria dos sistemas aquáticos urbanizados.

A **Figura 4.3** revela que o metal ferro apresentou as maiores concentrações em todas as extrações. Este comportamento era esperado devido às próprias características dos sedimentos e da água do mar, ricos nesse metal.

Em geral, em ambientes de condições anóxicas (redutoras) o ferro encontra-se na forma do íon complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pelo fato do ambiente em estudo conter altos teores de matéria orgânica é grande a possibilidade de formação de pirita (FeS_2), que se oxidam por exposição ao oxigênio, liberando o metal. A pirita quando exposta ao ar e à umidade, se oxida gerando H_2SO_4 e compostos de ferro que acabam sendo carregados de alguma forma para os cursos d'água. Esses compostos de ferro reagem formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que se acumula na interface sedimento/água onde vive o camarão. A formação do sulfeto de ferro “pirita” em ambiente anóxico sedimentar temperado tem sido bastante estudada ao longo das últimas

décadas. A pirita é encontrada associada à matéria orgânica, sendo um mineral indicador da diagênese sulfídrica. Estudo feito por Morse resumiu da seguinte forma os processos formadores de minerais de sulfeto sedimentar:

- (i) Matéria Orgânica + SO_4^{2-} (mediado por bactérias) $\Rightarrow \text{H}_2\text{S}$
- (ii) Minerais de ferro + $\text{H}_2\text{S} \Rightarrow \text{AVS}$ (FeS-amorfa, mackinavita e greigita, considerados ‘Acid Volatile Sulfides’)
- (iii) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ (mediado por bactérias) $\Rightarrow \text{S}^0$ (Parte do H_2S proveniente da sulfato-redução é parcialmente oxidado por bactérias a S^0).
- (iv) $\text{AVS} + \text{S}^0 \Rightarrow \text{Pirita (FeS}_2)$

É importante ressaltar que os resultados da **Figura 4.3** estão em concordância com a literatura, segundo a qual os sedimentos de sistemas manguezais são ricos de ferro (HERMS, 2001).

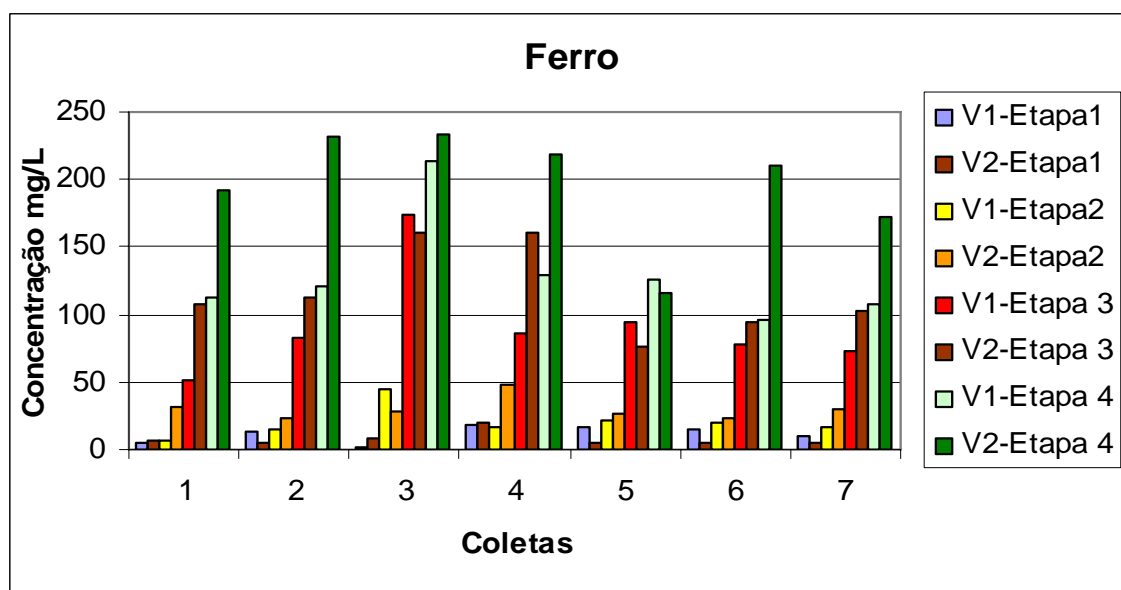


Figura 4.3 -Concentrações de ferro nas quatro etapas de extração para os pontos V₁ e V₂

Uma porção substancial de metais associados à pirita torna-se reativa se o sedimento for exposto a condições óxidas. O sedimento anóxico é um importante depósito para metais tóxicos e uma matriz controladora de sua

biodisponibilidade. Mudanças na redoxclina, dragagens e resuspensões podem tornar estes metais potencialmente biodisponíveis para afetar a cadeia trófica de ambientes aquáticos. O entendimento dos processos biogeoquímicos ocorridos

no ambiente sedimentar propicia uma percepção satisfatória das conseqüências do aporte antrópico nos ecossistemas (ANDRADE, 2000).

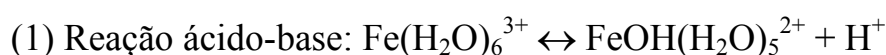
Estudos em relação ao comportamento do Fe em estuários sugerem que o mesmo é transportado na forma coloidal estabilizada organicamente. Em regiões de baixa salinidade, o colóide desestabiliza e floclula e os óxidos hidratados de Fe, que tem forte afinidade pelo fosfato, removem o fósforo da água (BOYLE et al, 1977).

Além disso, uma comparação entre os produtos de solubilidade dos compostos (Tabela 4.2), passíveis de serem formados, pode ser útil na explicação dos dados. Como por exemplo, a facilidade da precipitação do ferro na forma de sulfetos e de hidróxidos ocorre graças à presença abundante destes ânions em águas e sedimentos de manguezais. A variação dos resultados das concentrações é grandemente afetada pelas reduções redox e de salinidade do meio.

Tabela 4.2-Produtos de solubilidade para alguns compostos de ferro

FeCO ₃	3,5 x 10 ⁻¹¹	FeS	4,0 x 10 ⁻¹⁹
Fe ₂ S ₃	3,5 x 10 ⁻⁵²	FeSO ₄	Solúvel
Fe(OH) ₂	8,0 x 10 ⁻¹⁶	Fe(OH) ₃	1,5 x 10 ⁻³⁶

Um exemplo dos processos que podem ocorrer com o ferro, em meio aquoso, está representado nas reações descritas pelas equações (1 – 3):



(2) Reação de precipitação: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+$

(3) Reação redox: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}^+$

4.2. Análise Multivariada

A técnica de análise por componentes principais (PCA) possibilita a realização de uma análise exploratória de dados multivariados, permitindo a verificação de padrões de comportamento do sistema em estudo.

Nas seções a seguir, encontram-se discutidos os resultados da PCA para a análise exploratória dos dados das amostras de sedimento dos pontos V_1 e V_2 do interior do viveiro, bem como dos pontos a montante e a jusante do Rio Ribeira.

4.2.1-Estudo das Diferenças entre Amostras dos Pontos de Coleta V_1 e V_2

A **Figura 4.4** mostra o resultado da PCA em termos dos escores no plano definido pelas duas primeiras PCs. As componentes PC_1 e PC_2 descrevem, respectivamente, 46% e 19% da variância (informação) dos dados. Observa-se que, em geral, as amostras se agrupam conforme os pontos de coleta, ou seja, as amostras do ponto V_1 agrupam-se na região com escores positivos enquanto as do ponto V_2 em escores negativos.

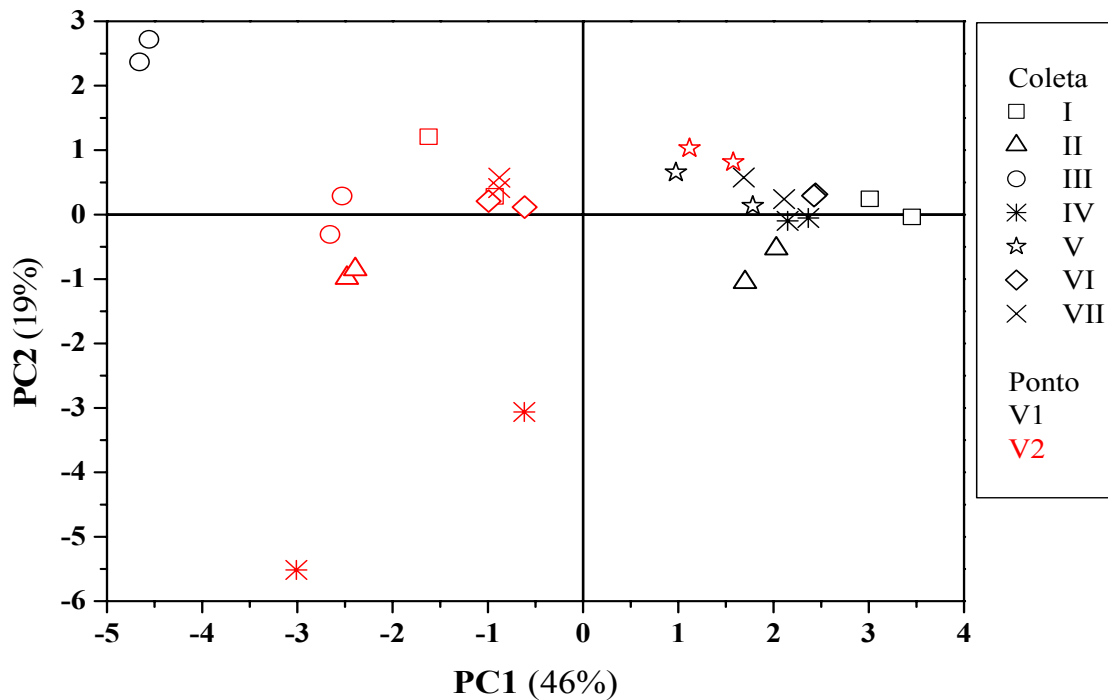


Figura 4.4 - Gráfico dos escores de PC1 versus PC2 para os metais no viveiro.

O padrão de comportamento das amostras de V_1 e V_2 , revelado ao longo de PC1, pode ser explicado com base na **Figura 4.5** que mostra o peso (importância) de determinadas variáveis (frações) para a separação das amostras. Nota-se que as amostras dos pontos V_1 e V_2 foram deslocadas para escores, respectivamente, positivos e negativos devido à maior influência das frações FeA e CuB (ponto V_1) e FeC e FeD (ponto V_2). Todavia, as variáveis FeA e CuB merecem uma maior atenção tendo em vista que as frações A e B contêm a forma do metal mais disponível para sistema aquático (FERREIRA, 2003).

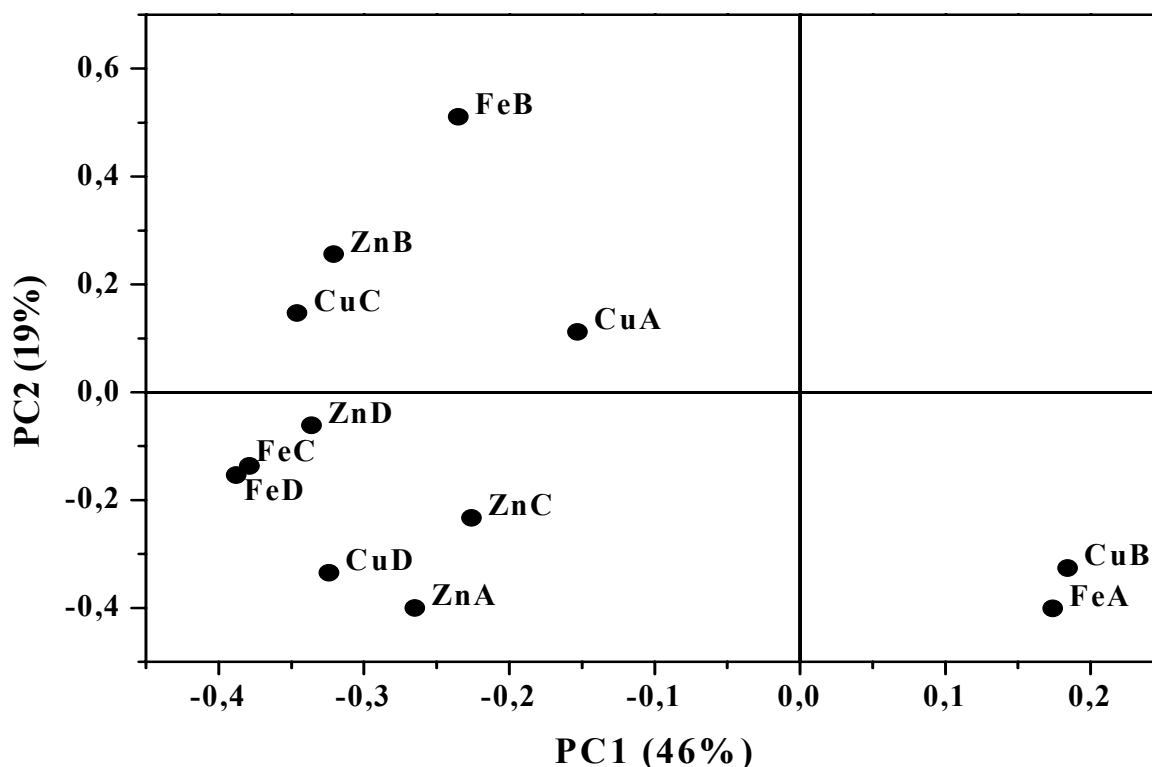


Figura 4.5 - Gráfico dos pesos das variáveis em PC1 e PC2.

A **Figura 4.4** revela também um comportamento anômalo das amostras da 3ª coleta no ponto V_1 e da 5ª coleta em V_2 . A razão das amostras do ponto V_1 terem migrado para a região com escores negativos pode ser atribuída ao fato das frações ZnA e ZnB (**Figura 4.2**) e FeB e FeC (**Figura 4.3**) terem apresentado concentrações desses metais maiores que para as amostras das demais coletas. As amostras da 5ª coleta do ponto V_2 deslocaram-se para a região das amostras de V_1 em virtude das baixas concentrações de ferro nas frações FeC e FeD (**Figura 4.3**), exibindo, assim, um comportamento contrário ao das amostras de V_2 das demais coletas.

4.2.2. Investigação de Alterações Entre Pontos a Montante e a Jusante

A aplicação da PCA ao conjunto dos dados envolvendo as amostras a montante e a jusante resultou no gráfico de escores mostrado na **Figura 4.6**.

Neste caso, PC1 explica 43% da variância dos dados, enquanto PC2 descreve 15%. Nota-se, geralmente, que para as mesmas coletas as amostras do ponto a jusante encontram-se deslocadas para maiores valores de escores em relação às amostras a montante.

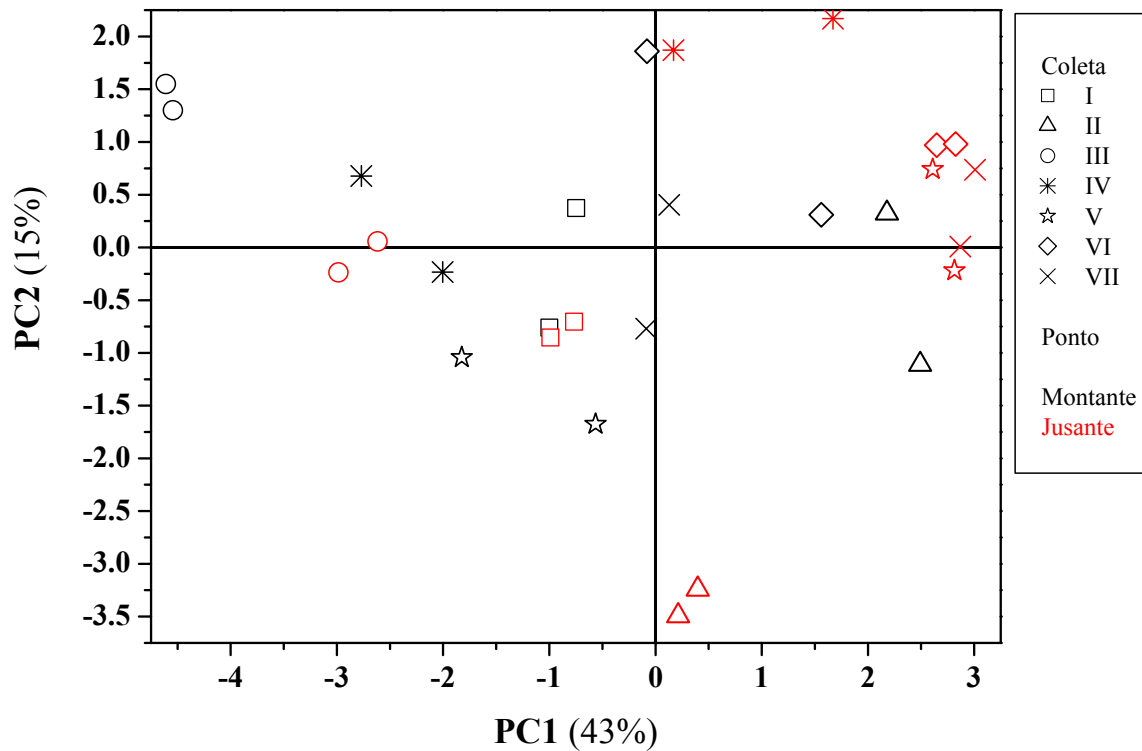


Figura 4.6 - Gráfico dos escores (PC1 x PC2) para as amostras dos pontos a montante e a jusante.

O gráfico da **Figura 4.7** fornece informações que permitem explicar o comportamento destacado acima, pois mostra os pesos das variáveis (frações) na obtenção de PC1 e PC2. A fração ZnB apresentou uma maior contribuição no deslocamento das amostras a jusante para maiores escores ao longo de PC1, ao passo que as frações ZnC, CuB e CuC foram mais importantes para PC2. Esse resultado indica um aumento das concentrações desses metais nas amostras coletadas a jusante após a adição da ração (a partir da 3ª coleta). Como esses metais encontram-se na composição da ração (**Tabela 1.3**), é provável que o cultivo do camarão tenha contribuído para o aumento de sua concentração nas amostras a jusante.

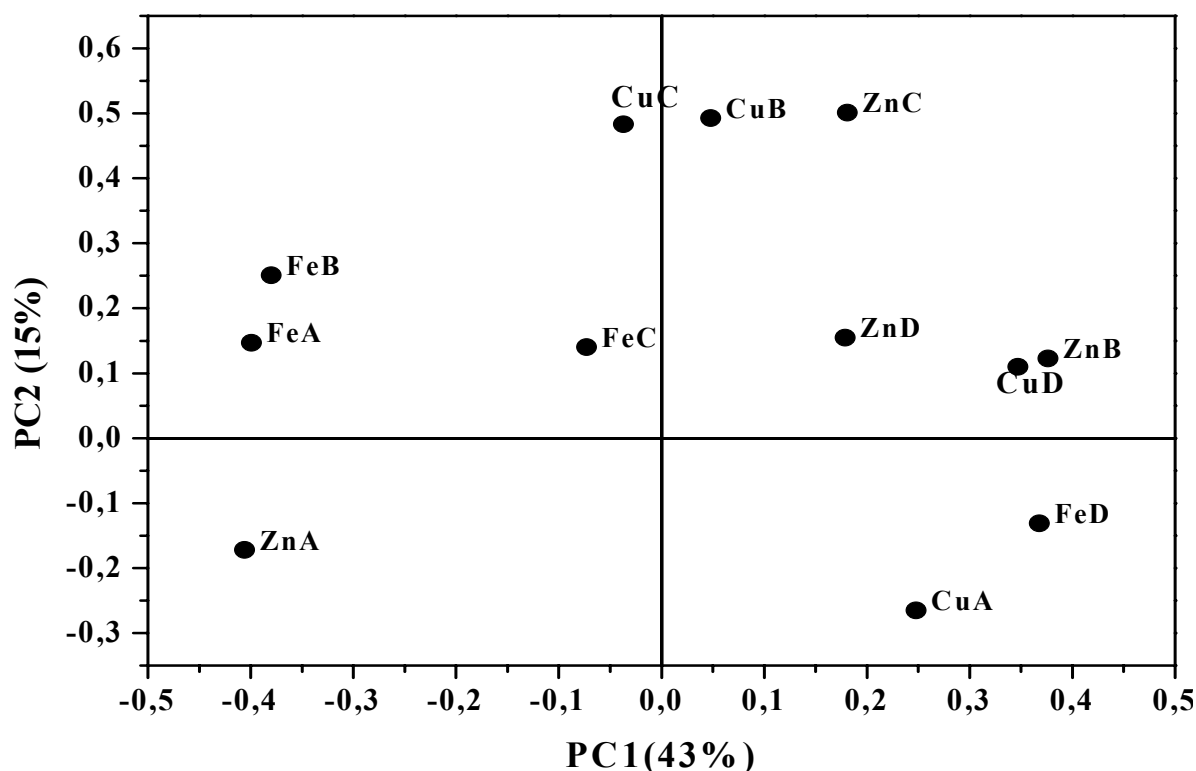


Figura 4.7 - Gráfico dos pesos (frações) nas componentes PC1 e PC2.

Vale ressaltar que as amostras da 3ª coleta exibiram um comportamento contrário ao geral. De fato, o gráfico da **Figura 4.6** revela um deslocamento das amostras a montante para maiores escores ao longo de PC2 em relação à jusante. O gráfico dos pesos, ilustrado na **Figura 4.7**, pode ser utilizado para averiguar que variável(eis) contribui(uem) para esse comportamento. Observar-se que as frações FeA e FeB foram as responsáveis por deslocar as amostras de montante para valores de escores mais positivos em PC2. Para confirmar essa inferência, realizou-se uma nova PCA retirando-se variáveis FeA e FeB da matriz de dados. Os resultados em termos de escores e pesos são apresentados, respectivamente, nas **Figuras 4.8** e **4.9**. Nota-se, na terceira coleta, na **Figura 4.8** que a remoção dessas frações promoveu a aproximação das amostras a montante e a jusante. Isso indica que as frações FeA e FeB contribuíram, efetivamente, para a separação dessas amostras revelada no gráfico da **Figura 4.7**. Além disso, não

se observa mudanças significativas na distribuição das outras amostras (**Figuras 4.6 e 4.8**), bem como da importância das frações para PC1 e PC2 (**Figuras 4.7 e 4.9**).

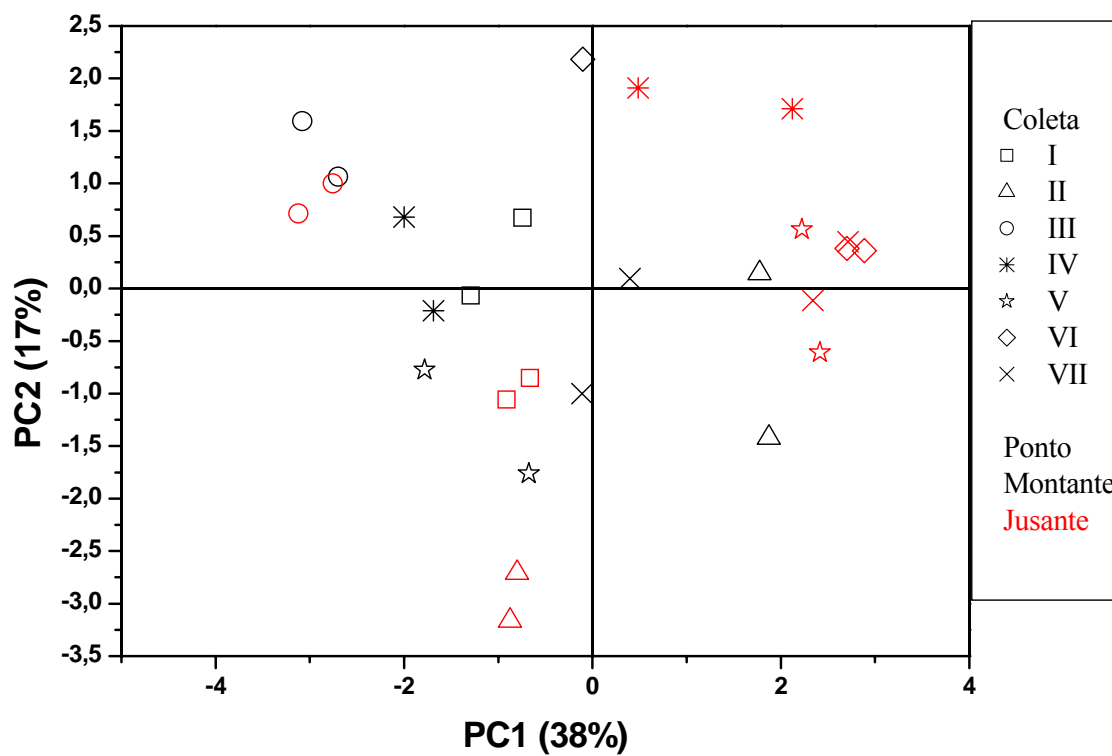


Figura 4.8 - Gráfico dos escores (PC1 x PC2) para as amostras dos pontos a montante e a jusante retirando-se as frações FeA e FeB.

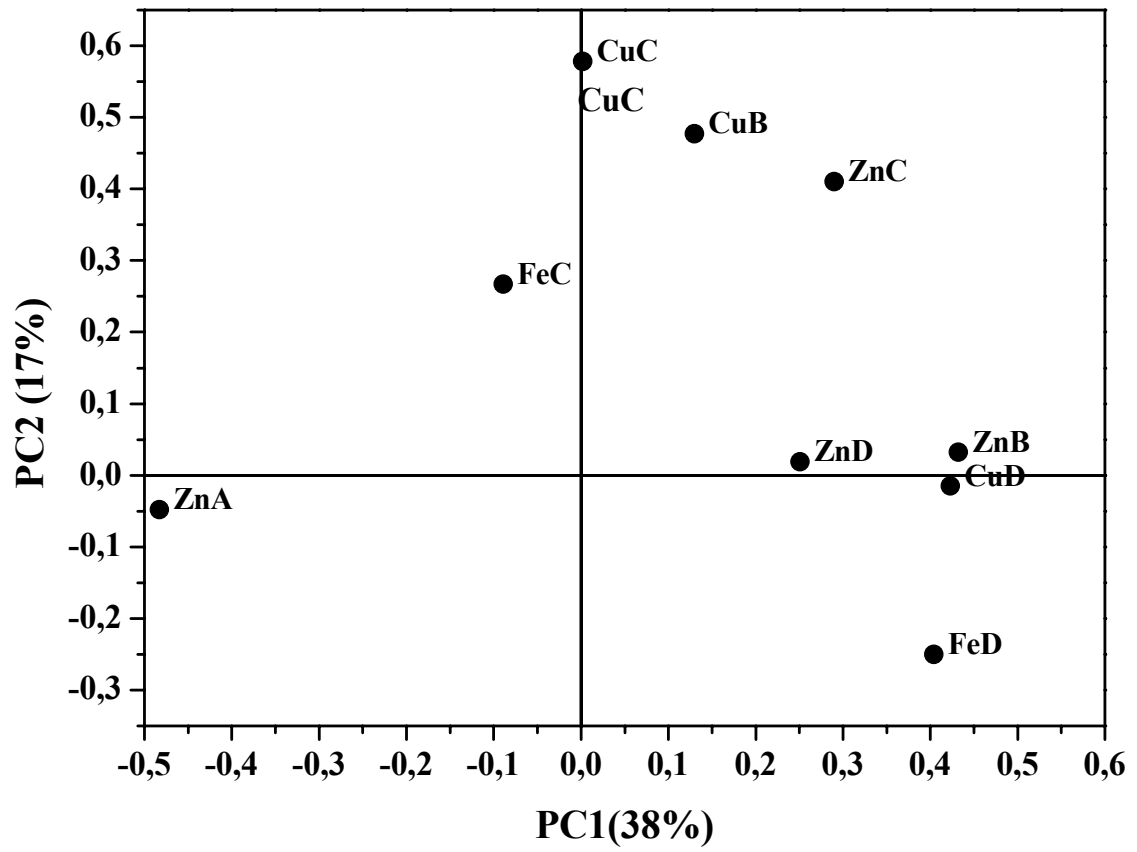


Figura 4.9 -Gráfico dos pesos (frações) nas componentes PC1 e PC2 retirando-se as frações FeA FeB

5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

No presente trabalho, realizou-se um estudo da distribuição dos metais Cobre, Ferro e Zinco no sedimento de um tanque de cultivo de camarão e do Rio Ribeira localizados no município de Santa Rita-PB. Para esse propósito, foram aplicadas técnicas estatísticas e quimiométricas a um conjunto de dados de concentração dos metais de diferentes frações obtidas por extração.

Os resultados do estudo relativo ao tanque de cultivo revelaram um maior teor de cobre no ponto V_2 , o qual foi atribuído principalmente à influência da fração CuB. Uma vez que o cobre participa da composição da ração, isso evidencia que a alteração observada pode ter sido provocada pela alimentação fornecida ao camarão. Além disso, a maior concentração de cobre em V_2 indica a influência das diferentes profundidades no acúmulo do metal. Neste sentido, é importante lembrar que a ração do camarão é normalmente disponibilizada no ponto V_2 do viveiro.

Em relação ao estudo dos pontos a montante e jusante do Rio, os resultados indicam que a prática do cultivo do camarão pode ter contribuído para o aumento das concentrações de zinco e cobre no ponto a jusante. Todavia, não se pode considerar que houve impacto com base apenas nos resultados dessa investigação. Para isso, é necessário realizar um estudo mais aprofundado baseado em um conjunto maior de dados envolvendo outros parâmetros (tais como, pH, salinidade, oxigênio dissolvido, etc). Esse aspecto é de capital importância do ponto de vista da carcinicultura sustentável de forma que o ambiente seja preservado e a atividade possa ser praticada por muito tempo.

5.1. Propostas Futuras

O presente trabalho pode ser um ponto de partida para futuros estudos no campo da carcinicultura usando técnicas quimiométricas multivariadas, com vistas à consecução de outros objetivos ou focalizando outros problemas. Algumas possibilidades são propostas a seguir:

- Realização de especiação dos metais e investigar eventuais correlações com parâmetros físicos e químicos do sistema;
- Com o estudo dos parâmetros físicos e químicos, utilizar ferramentas quimiométricas para identificar quais desses parâmetros influenciam de forma significativa na especiação de metais no estuário;
- Inferir a origem, mobilização e transporte de metais, modo de ocorrência e disponibilidade biológica;
- Realizar um diagnóstico sócio-econômico da região do presente estudo baseado em dados de caracterização geológica da área e de atividades antrópicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ ALFREDO, J. **Criação de Crustáceos em Cativeiro** <http://www.joaoalfredo.org.br/Carcinicultura_resumo.doc > acesso 03 de ago, 2006
- ❖ ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. John Wiley and Sons, Inc. New York,1990
- ❖ ANDRADE,R.C.B.;PATCHINEELA,M.S.R. **Especiação de Metais Traço em Sedimentos de Florestas de Manguezais com AVICENNIA E RHIZOPHORA.**Química Nova v.23, p.733-736,2000.
- ❖ BAGSHAW, J. C.; RAFIEE, P.; MATTHEWS, C. O; MACRAE, T.H. **Cadmium and zinc reversibly arrest development of Artemia larvae**. Bull. Environ. Contam. Toxicol.37:289-296, 1986.
- ❖ BRADY, N.C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos.p.85-125,1989. BOYLE, E.A., EDMOND, J.M. & SHOLKOVITZ, E.R.. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41,01313-1324,1977.
- ❖ BEVILACQUA, J.E. **Estudo sobre Caracterização e a Estabilidade de Amostras de Sedimentos do rio Tietê- SP**. São Paulo,1996.171p. Tese (Doutorado)Universidade de São Paulo.
- ❖ BELTRÃO,B.A., MORAIS.F.MASCARENHAS.J.C. MIRANDA.J.L.F. JUNIOR.L.C.S. MENDES.V.A. “ **DIAGNÓSTICO DO MUNICÍPIO DE SANTA RITA**”, Recife setembro de 2005 (<http://www.cprm.gov.br/rehi/atlas/paraiba/relatorios/SANT219.pdf>) acesso 12 de junho de 2006,14:26:32
- ❖ BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, B.; **CHEMOMETRICS - A PRACTICAL GUIDE**, WILEY, NEW YORK, 1998.
- ❖ BORG,H. Trace elements in lakes. In B. Salbu & E. Steinnes. **Trace Elements in Natural Waters**. CRC Press, Boca Raton,USA,1995

- ❖ CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. **Cooper binding by dissolved organic matter: I. Survance River fulvic acid equilibria.** *Geoquim. Cosmoquim. Acta*, v.52, p.185-193, 1988.
- ❖ CARVALHO, E.A., **Freqüência de Arraçoamento sobre o Desempenho Zootécnico do Camarão Branco *Litopenaeus Vannamei* Cultivado em Cercados sob Condições Intensivas.** Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- ❖ CAMPOS, M.L.A.M. BENDO, A. VIEL, F.C. **Métodos de Baixo Custo para Purificação de Reagentes e Controle da Contaminação.** *Química Nova* v.25, p.808-813, 2002 CARLI, J.C.;
- ❖ CARLI, J.C.; **Produção de Camarão**
<http://www.cna.org.br/Gleba02/Julho/Carnicultura.htm>>acesso 24 de fev, 2006, 14:22:00
- ❖ CARNEIRO, A.A.O.; JUNIOR, J.E.; COVAS, D.T.; BAFFA, O. **Avaliação do Nível de Ferro Hepático através da Relaxometria em Imagens por ressonância Magnética.** http://www.canalciencia.ibict.br/pesquisas/pesquisa.php?ref_pesquisa=137 acesso 20 de agosto de 2006
- ❖ CETESB. <<http://www.cetesb.sp.gov.br/aguas/rios/variaveis.asp#oxigenio>> Acesso em : 22 ago, 2005, 13:30:15.
- ❖ CONAMA, 2002
<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agua/salgada/index.html&conteudo=./agua/salgada/artigos/carcinicultura.html>. Acesso em 15 de julho, 2006, 15:54:12
- ❖ CORSI, A.C.; LANDIM, P.M.B. **Chumbo, Zinco e Cobre em Sedimentos de Corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego Barrinha no Município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR).** Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. 2002
- ❖ COTTA, J.A.O. RESENDE, M.O.O., PIOVANI, M.R. **Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil.** *Química Nova* v.29, p 40-45. 2006.
- ❖ COONEY, J.D. **Freshwater Tests** p71-98, 1995.
- ❖ DAVIS, J. A. **Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matters.** *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v.48, p.679-691, 1984.

- ❖ DEJONGE, V. N.; ELLIOT, M. & ORIVE, E. **Causes, historical development, effects and future Challenges of a common environmental problem: eutrophication.** *Hydrobiologia*, 475-476. 1-19, 2002
- ❖ DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. **Development of a data base for modeling adsorption of inorganics on Iron and Aluminum oxides.** *Environ. Prog.*, v.6, p.1333-137, 1987.
- ❖ ERIKSEN, R. S.; NOWAK, B.; VAN DAM, K. A. **Copper speciation and toxicity in a contaminated estuary.** Supervising Scientist Report 163, Supervising Scientist Report, Darwin. Australia, 2001
- ❖ ESTEVES, F. A. 1998 **Fundamentos de Limnologia.** FINEP. Ed Interciência. Rio de Janeiro. 575p.
- ❖ FERREIRA, F. N.; MONTEIRO, M. I. C.; SILVA, L. I. D. **Especiação de Cromo em amostras de Rocha Petrolífera: Método BCR** acesso 23 de agosto de 2006
- ❖ FILHO, J. D. S.; **Panorama da Aqüicultura Nacional.** <http://www.pesca.sp.gov.br/arquivos/Panorama_aquicultura> acesso em 20 de fev, 2006, 16: 46:00.
- ❖ FORSTNER, U. **Chemical Methods for Assessing Bioavailable metals in Sludges Soils.** Londres, Elsevier, 1985. 954p;
- ❖ FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** 2ed. Berlin: Springer-Verlag. 1981.
- ❖ FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. **Trace element speciation in surface water: interactions with particulate matter.** In: GG Leppard (ed) **Trace element speciation in surface waters and its ecological implications.** Nato Conf Ser I; *Plenum Press New York*. v.6, p. 245-273, 1983.
- ❖ GIMENEZ, S. **Estudos potenciométricos das interações do cobre (II) com ligantes de ocorrência natural.** Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; 1986.
- ❖ GARGIONO, V. **Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial.** Campinas-SP. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1991.

- ❖ GONZALEZ, D. M. **The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater.** *Mar.Chem*, v.48, p.215-236; 1995.
- ❖ GSCHWEND, P. M.; WU, S. **On the sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants.***Environ.Sci.Technol.*,v.19,p.90-96,1985.
- ❖ HATJE,V.,APTE,S.C.,HALES,L.T,BIRCH,G.F. **Disolved Trace Metal Distributions in Port Jackson Estuary (Sydney Harbour),Australia.** *Marine Pollution Bulletin* v.46,p.719-730,2003.
- ❖ HERMS,F.W.,**Metais em Duas Espécies Vegetais de Mangue Distribuição nos Sedimentos e nas Folhas.** Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC/RJ,2001.
- ❖ HOROWITZ, A. J.; KENR. LUM; JOHN. R. GARBARINO; GWENDYE .M.H.; CLAIRE LEMIEUX; CHARLESR DEMAS. **Problems Associated with Using Filtration To Define Dissolved Trace Element Concentrations in Natural Water Samples.** *Environ. Sci. Technol.*,v.30, n.3, p.954-963,1996.
- ❖ HOLM, T. R. **Cooper complexation by natural organic matter in contaminated and uncontaminated ground water.** *Chem.Spec.Bioavil.*v.2,p.63-76,1990.
- ❖ HONEYMAN, B. D.; SANTSCI, P. H. **Metals in aquatic sytems.** *Environ, Sci.Technol.*,v.22,p.862-871,1988.
- ❖ IBHADON, A. O.; WRIGHT, P.; DANIELS, R. **Trace metal speciation and contamination in an intertidal estuary.** *Journal of Environmental Monitoring*, n.6, p.679-683, 2004.
- ❖ JARDIM, W. F.; ALLEN, H. E. **Measurement of cooper complexation by naturally occurring ligands. Em: “Complexation trace metal in natural waters”.** (Kramer, C. J.; Duinker, C. J.-Martins Nijhoff, Amsterdan), 1984.
- ❖ JESUS, H.C., COSTA, E.A., MENDONÇA, A.S.F, ZANDONADE, E. **Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES.***Química Nova.*v.27,p.378-386.2004.
- ❖ JUNIOR, F.A.,A. **Criação de Camarão em Cativeiro no Brasil**
<<http://www.redmanglar.org/redmanglar.php>>acesso 14 de jul,2006,18:19:00

- ❖ KUBITZA, A. **Word frequency effect for synaesthetic word colour in German NN-compounds (case study)**. Paper presented at the UKSA Meeting, London, 2006.
- ❖ LACERDA,L.D.;SILVA,L.F.F.;MAIA,L.P.;SOUZA,G.M.;MONTEIRO,L.H.U.;
Evolução das Áreas de Manguezal do Litoral Nordeste Brasileiro entre 1978 e 2004.Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 2004
- ❖ LEMES, M.J.L.,FILHO,P.M.F.,PIRES,M.A.F. **Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público.v.26,p.13-20.2003.**
- ❖ LIMA,M.C.,GIANCOMELLI,M.B.O.,STUPP,V.,ROBERGE,F.D. **Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier**.Química Nova Vol 24,p 734-742, 2001.
- ❖ LIMA, I. L. **Determinação de parâmetros de equilíbrio do processo de quimisorção de cátions metálicos sobre matrizes de sílica proílamina e propilpiperazina**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 1999.
- ❖ MACHADO. L. L.; CALDAS. E. D. **Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil**. *Food and Chemical Toxicology.*, v.42, p.599-603,2004.
- ❖ MAHAN, B.H. **Química: Um curso universitário**. 4 ed .São Paulo, Edgar Blucher, p 396-452.1995.
- ❖ MANAHAM, S. E. **Toxicological Chemistry**.2ed New York, Lewis Publisher ,p 249-251 ,1992.
- ❖ MANCE, G., BROWN, V.M. and YATES, J. **Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper**. Water Research Centre Technical Report TR210.1984
- ❖ MARTIN,R.B.;SIGEL,H. **Bioorganic Chemistry of Metal in Toxicity.ed. Metal in ions Biological Systems**. New York, Marcel Deker, v 18,p 21-65,1980.
- ❖ MENEGÁRIO, A. A; GINÉ, M. F. **Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS)**. *Química Nova*, v.21,n.4.1998.
- ❖ MILLWARD.G.E. **Processes affecting trace element speciation in estuaries. A review**. *The Analyst.*, v.120,p.60-614,1995

- ❖ MONTASER. A.; GOLIGHTLY. D. W. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**, 2nd Ed. *VCH Publishers, New York*, 1992.
- ❖ MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment**. Springer-Verlay, New York. 268p. 1984
- ❖ MOZETO, A.A., **critérios de qualidade de sedimentos (cqs) para metais pesados: fundamentos teóricos e técnicos para implementação**
- ❖ MOREIRA, R.C.A., BOAVENTURA, G.R. **Referência Geoquímica regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá-DF**. *Química Nova* Vol 26, p.812-820. 2003.
- ❖ NAKSHINA, Y. P. **Heavy metals in the water sediment interface of water of bodies: A survey**. *Hydrobiol*, v.21, p.92-101. 1985.
- ❖ NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. **The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters**. *Wat. Res.* 17:1-4; 1983.
- ❖ NUNES, A.J.P. E PARSONS, G.J. **Size-related feeding and gastric evacuation measurements for the southern Brown shrimp *Penaeus subtilis***. *Aquaculture*, 187: 133-151. 2000.
- ❖ O'NEIL, P. **Environmental Chemistry**. *George Allen & Unwin*. London, 1985.
- ❖ PASSOS, E.A. **Distribuição de sulfetos Volatilizado em Meio Ácido e Metais Pesados em Sedimentos em Estuário do Rio Sergipe**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2005
- ❖ PONTES, C.S.; ARRUDA, M.F. **Acesso ao Alimento Artificial e Enchimento do Trato Digestivo de Juvenis do Camarão Marinho *Litopenaeus vannamei***. *Revista Brasileira de Zoologia*. v.22, p.1039-1043, 2005.
- ❖ REINFELDER, R.; FISHER, N.S.; LUOMA, S.N.; NICHOLS, J.W.; WANG, W.X.; **Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model Approach**. *The Science of the Total Environment* v 219 p.117-135, 1998
- ❖ ROCHA, I.P.; ROCHA, M.M.R.; FREITAS, C.M.C. **Panorama da Aqüicultura Brasileira**. <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Carcinicultura>> acesso em 21 de fev, 2006, 10:02:00.
- ❖ ROCHA, I.P.; RODRIGUES, J.; AMORIM, L. **A carcinicultura Brasileira em 2003**. *Revista ABCC*, n. 1; 2004.

- ❖ RUSSEL, J.B. **Química Geral. 2 ed São Paulo** Mc-Graw- Hill v.2, p.1048-1060.
- ❖ SALOMONS, W., KERDIJK, H. VAN PAGEE, H., KLOMP, R. CHREUR, A. **Behavior and Impact Assessment of Heavy Metals in Estuarine and Coastal Zones**, p.157-198.1998
- ❖ SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals the Hydrocycle**. Springer-erlag, p.349.1984
- ❖ SALOMONS, W. **Sediments and water quality**. Environ Technol Letts, v.6, p. 315-368,1985.
- ❖ SANDSTEAD, H. H. **Interactions that influence bioavailability of essential metals to humans**, em : **“Metal Speciation, Theory, Analysis and application”** (Kramer, J.R.; Allen, H.E. – *Lewis Publishers*, New Orleans), 1991.
- ❖ SCHOBBER. J; **Sustentabilidade é Fundamental para Desenvolvimento da Aquicultura**. <<http://www.pescabrasil.com.br/aquicultura.asp>> acesso em 20 de fev,2006,16:15:02.
- ❖ SKOOG, D. A., HOLLER F. J. e NIEMAN T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, tradução da 5^a ed., Porto Alegre, Editora Bookman, 2002, p.836.
- ❖ SHAW, D. J. **Introdução á química dos colóides e superfície**. *Edgard Blücher*, São Paulo,1975.
- ❖ SMITH, R.P. **A Primer of Environmental Toxicology**. Lea & Febiger .p 142-150,1993.
- ❖ SOARES, M.L.G.; AMARAL, S. KAMPELL, M.; **Imagens CCD/CBERS e TM/Landsat para análise multi-temporal de manguezais no Nordeste brasileiro. Um estudo no litoral do Estado do Ceará, 2002.**
- ❖ SUNG, W. **Some observation on surface partitioning of Cd, Cu, and Zn in estuaries**. *Environ. Sci. Techno*, v.29, p.1303-1312,1995.

- ❖ STUMM, W. **The inner-sphere surface complex: A key to understanding surface reactivity**, em “Aquatic Chemistry, aquatic and interspecies processes” (Huang,C.P.; O’melia,C.R.; Morgan,J.J. – American Chemical Society, Washington), 1995.
- ❖ VIANA, E.M. **Panorama Geral, Reprodução e Larvicultura**. Florianópolis: BRDE, 2004.
- ❖ VAITHIYANATHAN, P., JHA, P.K. SUBRAMANIAN, V. **Estuarine Coastal . Shelf Science** 37, 603 – 614,1993.
- ❖ WEBER, R.J. & WEBER, H.H. **Management of acidity in mangrove sited aquaculture**. Rev. Biol. Trop,v 26,45-51,1978.
- ❖ WITTMANN, G. **Toxic Metals ed Metal Pollution in the Aquatic Enviroment**. p-3-70.1983
- ❖ WOO, P. T. K.; SIN, Y. M. & WONG, M. K. **The Effects of Short-term Acute Cadmium Exposure on Blue Tilapia, *Oreochromis aureus***. *Environmental Biology of Fishes*, 37: 67-74.1993.
- ❖ WONGHONA, M. **Banco do Nordeste reabre crédito para produtores de camarão**. In:AGÊNCIA BRASIL. Disponível em:
<<http://www.radiobras.gov.br/materiai2004.php?materia=264082&editoria>>.Acesso em: 10 de Maio de 2006, 20:12:00
- ❖ XUE, H.; ZIGG, L. **Free cupric ion concentration and Cu (II) speciation in a eutrophic lake**. *Limnol.Oceanogr*.v.38, p.1200-1213,1993.
- ❖ ZHOU J. L., LIU Y. P., ABRAHAMS P. W. **Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales**. *Chemosphere*, v.51, p.429-440, 2003.

7 -GLOSSÁRIO

Arraçoamento: Prática de dar ração, alimentação por ração.

Antrópico: relativo à ação do homem sobre a natureza; ligado à presença humana.

Bioacumulação: muitos compostos podem ser absorvidos pelas mucosas e membranas biológicas. A continuidade deste processo é denominada de bioacumulação ou biomagnificação, e pode fazer com que a concentração deles seja muito maior nos organismos do que na própria água do mar.

Biota: é a soma de flora e fauna de um ecossistema.

Carcinicultura: é a técnica de criação de crustáceos em viveiros, muito desenvolvida atualmente, no litoral brasileiro.

Ecossistemas: são todas as relações entre os fatores bióticos e abióticos em uma determinada área.

Efluente: resíduo ou rejeito (de atividade industrial, esgotos sanitários, etc.) lançado no meio ambiente.

Estuário: parte terminal de um rio ou lagoa. Porção de rio com água salobra. Em suas margens se encontram os manguezais, comunidades de plantas tropicais ou subtropicais inundadas pelos movimentos dos mares.

Especiação: Processo em que se determina sob qual forma uma substância, um elemento, ocorre em uma amostra.

Eutrofização: aumento excessivo de nutrientes na água, especialmente fosfato e nitrato, o que provoca crescimento exagerado de certos organismos, comumente algas e, gera efeitos secundários daninhos sobre outros

Jusante: é toda a área que se situada entre um ponto referencial qualquer de um curso de água, até a foz do mesmo.

Manejo: aplicação de programas de utilização dos ecossistemas, naturais ou artificiais, baseada em princípios ecológicos, de modo que mantenha da melhor forma possível as comunidades vegetais e/ou animais como fontes úteis de produtos biológicos para os humanos e também como fontes de conhecimento científico e de lazer.

Mangue: trata-se de um ecossistema pantanoso, constantemente alagado com uma vegetação arbustiva e uma fauna caracterizada pela grande presença de siris e caranguejos. O mangue ocorre geralmente junto a desaguadouros de rios e/ou próximos a praias

Montante: é toda a área que se situa da nascente de um rio até um ponto referencial qualquer

Toxicidade: a qualidade ou grau de ser venenoso ou danoso à vida animal ou vegetal