

**DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE RETENÇÃO
DE METAIS-TRAÇO POR SEDIMENTOS
ORGÂNICOS EM UM VIVEIRO DE
PISCICULTURA EM ÁREA ESTUARINA E
URBANA**

Fátima Maria Miranda Brayner

DEDALUS - Acervo - EESC



31100016635

**Tese apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Ciências da
Engenharia Ambiental**

ORIENTADOR: Prof. Dr Bohdan Matvienko

São Carlos

1998



Class.	TESE
Cutt.	0953
Tombo	0190/98.

17/06/98

311 00016635

at 0.984 113

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP**

B827d Brayner, Fátima Maria Miranda
Determinação de taxas de retenção de metais-
traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de
piscicultura em área estuarina e urbana / Fátima
Maria Miranda Brayner. -- São Carlos, 1998.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 1998.
Área: Ciências da Engenharia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Bohdan Matvienko.

1. Metais-traço - determinação. 2. Taxas -
retenção. I. Título.

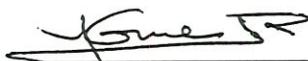
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Engenheira **FÁTIMA MARIA MIRANDA BRAYNER**

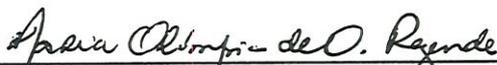
Tese defendida e aprovada em 17-06-1998
pela Comissão Julgadora:



Prof. Associado **BOHDAN MATVIENKO SIKAR (Orientador)**
(Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Associado **MARIA FERNANDA GEORGINA GINÉ ROSIAS**
(Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutora **MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE**
(Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **IRINEU BIANCHINI JÚNIOR**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)



Prof. Doutor **WAGNER LUZ POLITO**
(Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutora **MARIA DO CARMO CALJURI**
Coordenadora da Área de Ciências da Engenharia Ambiental



JOSE CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

À memória de meu pai, José
Brayner.

À minha mãe, Zuleide Miranda
Brayner,

pelos ensinamentos de ética e
respeito ao próximo.

“ A ciência é incapaz de resolver os mistérios finais da natureza, porque nós somos parte da natureza e, portanto, do mistério que tentamos resolver.”

Max Planck
(físico alemão)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que de uma maneira ou de outra tornaram possível esta tese. Acredito que este trabalho reafirma a convicção de que a criação é um processo coletivo, onde o papel de cada um dos envolvidos é determinante. O desenvolvimento do processo científico, na sua concepção, é fruto do compartilhar do conhecimento e da ética. Estendo os meus agradecimentos, particularmente, a todos que participaram do meu caminhar.

Ao Professor Bohdan Matvienko, na qualidade de orientador, pelo empenho, incentivo e competência na condução das discussões temáticas que subsidiaram a construção da tese, sendo evidenciado o espírito do pesquisador, na sua essência.

A José Elísio da Costa (Seu Zezito) por sua disponibilidade ao ceder o espaço do viveiro de sua propriedade para a realização dos experimentos, estendendo os agradecimentos aos seus familiares.

A Tânia Siqueira e Maria Lúcia Claudino Gomes pela solidariedade e apoio significativo, possibilitando o acesso às diferentes áreas da comunidade.

À engenheira química Ana Maria de Freitas Barbosa que através de seu conhecimento em química analítica contribuiu de forma expressiva para a realização deste trabalho.

A Creuza Marinho da Paixão, pela sempre atenciosa e prestativa ajuda na análise das amostras de sedimento e Manuel de Pontes pelo seu prestimoso apoio na árdua tarefa de preparar as amostras de sedimento para análise.

À Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco-ITEP, na pessoa do presidente Fernando Thomé Jucá, pelo apoio ao desenvolvimento da tese, em todas as suas etapas.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia - FACEPE, pelo apoio financeiro relativo à realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa concedida.

Ao biólogo José Carlos Nascimento de Barros pela identificação dos peixes e demais organismos.

À engenheira civil Lucyana Vieira de Melo no que se refere à elaboração dos mapas planialtimétricos e análises de solo.

À engenheira química Isabel Freire que em todas as etapas do trabalho contribuiu de forma significativa.

À engenheira química Maria Fernanda Pimentel, doutora pela UFPE, pela análise dos dados e discussões sobre diferentes aspectos da abordagem estatística.

Ao geólogo Osmar Baraúna pela análises de Difração de Raio-X.

Aos bolsistas, Taciana Cavalcanti, Howard Gutemberg, Helena Katz e Carlos Frederico - FACEPE/CNPq - pela ajuda no desenvolvimento de cada uma das etapas do trabalho.

Às equipes do Laboratório de Química Analítica Inorgânica (LQAI) e do Laboratório de Microbiologia da Água do ITEP, pelas análises da água.

À equipe do Departamento de Engenharia Civil pela ajuda na coleta e análise dos sedimentos, em particular, aos técnicos, João Félix de Oliveira, João Luiz de Souza, Gilberto Martins da Silva, Paulo Amaro da Silva, Aguinaldo Barbosa da Silva e Genivaldo Alves da Silva e aos desenhistas João Antônio Alves e Gilvan Ferreira Bittencourt.

A Antônio Valença, Ernando Duarte, Giselda Ângelo e à bibliotecária Maria Aparecida Morais pelo atendimento às questões de informação e buscas realizadas na Biblioteca do ITEP.

Ao Professor José Galízia Tundisi pelas primeiras discussões e incentivo ao desenvolvimento desta pesquisa.

À Professora Maria do Carmo Calijuri, Coordenadora do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA) da Escola de Engenharia de São Carlos-USP, pelo incentivo ao desenvolvimento desta tese.

A Claudete Apoianas secretária da pós-graduação do CRHEA, pela competência no encaminhamento dos procedimentos formais e sua sensibilidade na compreensão de nossas dificuldades.

A Maria Nazareth Gobato Röhm, chefe administrativo do serviço de pós-graduação da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), por sua competência no exercício de suas tarefas, associada à sua generosidade.

Aos bibliotecários da Biblioteca Central da EESC pela disponibilidade e competência, em particular Elena Luzia Paloni Gonçalves.

À professora Maria do Carmo Brayner, que com sua experiência profissional ajudou de forma decisiva na montagem do projeto da tese e na discussão final do texto, além do estímulo durante o desenvolvimento de todo o processo.

À socióloga Socorro Góes pela solidariedade em todos os momentos da elaboração da tese.

À estatística Marieta Baltar de Souza Leão pela editoração final do texto e preparação do material visual que subsidiará a apresentação da tese.

À bibliotecária Eva Maria Vianna de Menezes pela normalização técnica e revisão do texto.

À geógrafa Glauce Campelo pela sensibilidade nas sugestões apresentadas.

À arquiteta Antônia Santamaria pela contribuição na obtenção de fotos e mapas.

À Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife (FIDEM) pela liberação de mapas e aerofotocartas.

Ao professor Pêrsio de Souza Santos que colaborou, com sua enorme experiência, para o melhor entendimento da questão das argilas.

Ao engenheiro químico Antônio de Pádua que com suas valiosas sugestões, a partir da sua competente bagagem de conhecimento temático, e amizade, contribuiu para o resultado desta pesquisa.

À engenheira química Lúcia Helena Aguiar pelas constantes trocas de conhecimentos na temática, contribuindo, de forma valiosa, para a minha formação científica.

À Arminda Saconi Messias pelo compartilhamento dos diferentes momentos que marcaram a construção das nossas teses.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA	8
3 MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 ETAPA DE CAMPO	27
3.1.1 Coleta de água	27
3.1.2 Coleta de substâncias húmicas	28
3.1.3 Coleta dos peixes	28
3.1.4 Coleta do sedimento	28
3.1.5 Sondagem, análise granulométrica e batimetria	31
3.2 PROCEDIMENTO DE LABORATÓRIO	31
3.2.1 Análise de água	31
3.2.2 Análise de substâncias húmicas	32
3.2.3 Identificação e análise dos organismos	33
3.2.4 Análise do sedimento	33
3.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO: VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS	34
3.3.1 Validação do método para análise de sedimento de estuário	35
3.3.1.1 Amostras certificadas	35
3.3.1.2 Amostras não certificadas	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 RESULTADOS DA SONDAÇÃO E BATIMETRIA	41
4.1.1 Sondagem	41
4.1.2 Batimetria	42

4.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS DA ÁGUA DO VIVEIRO.....	42
4.2.1 Análises físicas e químicas.....	42
4.2.2 Análises bacteriológicas.....	47
4.3 RESULTADOS DA IDENTIFICAÇÃO DE ALGUNS ORGANISMOS E ANÁLISE DOS PEIXES.....	49
4.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES DO SEDIMENTO NO VIVEIRO.....	52
4.4.1 “Background”.....	54
4.4.2 Análises do sedimento consolidado e das “armadilhas” no viveiro.....	58
4.4.3 Razão Metal/Silício.....	72
4.5 TAXAS DE RETENÇÃO DOS METAIS.....	76
4.6 ANÁLISES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	82
4.6.1 Substâncias húmicas na água.....	83
4.6.1.1 Amostras do viveiro.....	83
4.6.1.2 Experimento realizado no laboratório.....	85
4.6.2 Substâncias húmicas no sedimento.....	89
5 CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR.....	103

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Mapa do baixo estuário do rio Capibaribe-Recife.....	12
FIGURA 02 - Vista parcial da comunidade.....	13
FIGURA 03 - Vista parcial do manguezal próximo ao viveiro.....	13
FIGURA 04 - Pesca realizada com tarrafa no viveiro.....	14
FIGURA 05 - Ortofotocarta de um trecho do bairro de Afogados incluindo a Comunidade do Caranguejo.....	18
FIGURA 06 - Formas da resina Chelex em função do pH.....	24
FIGURA 07 - Comparativo entre o sedimento e o padrão IPT-32.....	26
FIGURA 08 - Mapa planialtimétrico do viveiro.....	29
FIGURA 09 - Vista geral da Estação Rádio Pina.....	55
FIGURA 10 - Comparação do “background” com os pontos do viveiro.....	57
FIGURA 11 - Gráfico dos escores das amostras nas duas primeiras componentes.....	70
FIGURA 12 - Gráfico das razões Metal/Silício.....	72
FIGURA 13 - Distribuição das substâncias húmicas na água do viveiro ao longo do tempo...84	
FIGURA 14 - Curva de calibração das substâncias húmicas na água do viveiro.....	84
FIGURA 15 - Distribuição dos metais no sedimento no experimento do tanque.....	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Dados de população pobre da cidade do Recife.....	9
TABELA 2-	Análises físicas e químicas do estuário do Rio Capibaribe na cidade do Recife.....	10
TABELA 3-	Análise de metais na Comunidade do Caranguejo.....	16
TABELA 4-	Análises físicas e químicas realizadas na Comunidade do Caranguejo em 20.09.95.....	17
TABELA 5-	Análises físicas e químicas realizadas nos viveiros em 20.09.95 e no viveiro maior em 28.02.96.....	19
TABELA 6-	Dados metereológicos –1996.....	21
TABELA 7-	Dados metereológicos –1997.....	22
TABELA 8-	Dados de validação dos elementos certificados.....	36
TABELA 9-	Dados de validação de alguns elementos não certificados.....	38
TABELA 10-	Análises de padrão certificado BCR nº 625 (sedimento estuarino – CRM 277).....	39
TABELA 11-	Análises de padrão certificado BCR nº 625 (sedimento estuarino – CRM 277).....	40
TABELA 12-	Análise granulométrica do sedimento da Comunidade do Caranguejo.....	42
TABELA 13-	Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de fevereiro a dezembro de 1996.....	43
TABELA 14-	Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de janeiro a março de 1997.....	44
TABELA 15-	Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de julho de 1997 a março de 1998.....	45
TABELA 16-	Análise bacteriológica de amostras de água coletadas em 28.02.96.....	47
TABELA 17-	Análise bacteriológica de amostras de água coletadas em fevereiro de 1997.....	47
TABELA 18-	Análise bacteriológica de amostras de água coletadas em março de 1998.....	48
TABELA 19-	Resultados de metais na tainha.....	51
TABELA 20-	Concentrações médias de metais no sedimento ao longo do estuário do Rio Capibaribe e os valores médios do viveiro.....	56
TABELA 21-	Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em fevereiro e março de 1996.....	60
TABELA 22-	Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em janeiro de 1997.....	62

TABELA 23-	Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em dezembro de 1997.....	66
TABELA 24-	Tabela de análise de variância (ANAVA) para o chumbo.....	69
TABELA 25-	Razões metal / silício no sedimento consolidado e ressuspensão.....	73.
TABELA 26-	Resultados da sílica no período de julho de 1997 a março de 1998.....	80
TABELA 27-	Taxas de retenção dos metais.....	82
TABELA 28-	Absorbâncias a 420 nm das substâncias húmicas contidas na água do viveiro em pH 8.....	83
TABELA 29-	Quantificação das substâncias húmicas na água do viveiro usando a curva de calibração da FIGURA 14.....	85
TABELA 30-	Concentração de metais na água do viveiro no experimento do tanque.....	87
TABELA 31-	Concentração dos metais nas substâncias húmicas do sedimento.....	90
TABELA 32-	Resumo do comportamento dos metais quelados no sedimento.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	- Atomic Absorption Spectrometry
APHA	- American Public Health Association
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BCR	- Community Bureau of Reference
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	- Companhia Pernambucana do Meio Ambiente
CRM	- Certificate Reference Materials
DOC	- Dissolved Organic Carbon
FIDEM	- Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife
IBGE	- Fundação Instituto Brasileiro de Estatística
ICP-AES	- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
INMET/ Recife	- Instituto Nacional de Meteorologia
IPEA	- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
ITEP	- Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco
OMS	- Organização Mundial da Saúde
PNAD	- Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios
RMR	- Região Metropolitana do Recife
UNICEF	- United Nations Children's Fund
USEPA	- United States Environmental Protection Agency
ANAVA	- Análise de Variância

RESUMO

BRAYNER, F.M.M. (1998). *Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana*. 103 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Focaliza-se o sedimento orgânico de um viveiro de piscicultura localizado no estuário do rio Capibaribe na Região Metropolitana do Recife. A área, originalmente de mangue, sofreu modificações antrópicas por represamento e modificações da vegetação e fauna. Estuda-se a área quanto aos aspectos morfométricos, da qualidade da água (física, química e bacteriológica), do metabolismo do ecossistema (produtividade, clorofila e feofitina) e dos organismos presentes (peixes, crustáceos, moluscos). Caracteriza-se como sendo uma área alagada estuarina, com grande presença de vegetação de mangue. Utilizam-se as mais diferentes técnicas para coleta e análise das amostras das diferentes matrizes. Realizam-se sondagem com trado, ensaios granulométricos e análise de difração de raio-x, permitindo identificar o sedimento a ser estudado. Para as análises do sedimento é feita fusão alcalina com metaborato de lítio e os elementos chumbo, zinco, cromo, manganês, ferro, alumínio e silício determinados no espectrômetro de emissão de plasma (ICP-AES). Desenvolve-se um método para determinar as taxas de retenção dos metais. Determinam-se as concentrações de metais comparando-se com valores de "background", confirmando a contaminação da área, em particular para zinco e cromo. Determinam-se a razão Metal/Silício, as taxas de sedimentação, as taxas de retenção dos metais e efetua-se uma extração das substâncias húmicas, para estimar o coeficiente de partição dos metais entre frações do sedimento. Os resultados da razão Metal/Silício do sedimento consolidado e ressuspensão evidenciam a mobilização do manganês no transporte do oxigênio dissolvido da água para o sedimento. As taxas de retenção mostram que o viveiro atua acumulando os íons metálicos. O cálculo do coeficiente de partição ressalta a tendência do chumbo, zinco e cromo de formar espécies queladas com os ácidos húmicos.

Palavras-chave: Metais-traço, sedimento, taxas de retenção

ABSTRACT

BRAYNER, F.M.M. (1998). *Determination of trace metal retention rates by organic sediment, in an estuarine fishpond within an urban area*. 103 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The sediment of a fish pond was studied which is located in the Capibaribe river's estuary in the Metropolitan Recife Region. The area, originally of mangrove type, had been changed by antropic action in its fauna and vegetation. The study focuses on morphometry, water quality (physical, chemical and biological), the ecosystem's metabolism (productivity, chlorophyll, pheo pigment) and on organisms present (fish, crustaceans, mollusks). Thus it was possible to characterize it as being a flooded estuarine area with strong presence of mangrove vegetation. Sampling with an augur was done and the granulometric and x-ray diffraction analysis allowed mineralogical identification of the sediment. In preparation of a sediment analysis an alkaline fusion with lithium metaborate is performed, the elements lead, zinc, chromium, manganese, iron, aluminum and silicon are then determined on a Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). A method is developed for the determination of metal retention rates. Metal concentrations are determined and the values compared to background, through which contamination of the area is confirmed, for zinc and chromium in particular. Further are determined the metal/silicon ratio, sedimentation rates, the metal retention rates and a humic substance (HS) extraction is performed to estimate the metal partition coefficients between fractions of the sediment. Metal/silicon ratios for consolidated and resuspended sediment bring out evidence of Mn mobilization and its action as an oxygen carrier from water to sediment. Retention rates show that the fish pond is acting as a metal ion sink. The obtained partition coefficients bring out the tendency of Pb, Zn and Cr to form chelates with humic acids.

Key-words: Trace metals, sediment, retention rates

11 5
16
—
27 2

1 INTRODUÇÃO

Os processos de industrialização e de urbanização, nas últimas décadas, têm tornado cada vez mais crítica a questão da contaminação do meio ambiente. Os metais tóxicos têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo, transformando-se numa nova e perigosa classe de contaminantes, vez que a intervenção humana na sua geração e utilização, como subprodutos de atividades industriais, tem criado graves problemas, em escala local e global, levando a um estresse da natureza, associado aos seus efeitos crônicos à saúde humana.

Segundo WOOD (1974), os elementos podem ser classificados considerando sua toxicidade e disponibilidade, de acordo com o seguinte:

- não críticos: Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al e Si;
- tóxicos, mas muito raros ou insolúveis: Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru e Ba;
- muito tóxico e disponíveis: Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi.

Embora não representados, o manganês e molibdênio parecem ocupar mais de uma categoria, considerando sua essencialidade para a vida e sua toxicidade em altas concentrações.

Os metais-traço têm sido transportados ao longo do ciclo hidrológico desde a primeira ocorrência de água no planeta Terra. A água fornece o meio para o intemperismo nos continentes bem como o meio para transportar os metais-traço (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

No entanto, a ação antrópica, interferindo diretamente no ambiente terrestre, afeta os ecossistemas aquáticos, graças à interdependência destes ecossistemas, impondo um estresse no mais sensível ecossistema aquático (STUMM & MORGAN, 1981).

A crescente preocupação com o lançamento de metais tóxicos nos cursos d'água pode ser resumida, considerando-se que:

- o comportamento de metais em águas e sedimentos ainda não pode ser controlado na prática;
- as intoxicações por metais tóxicos desenvolvem-se lentamente e muitas vezes só podem ser identificadas após anos.

Um dos aspectos mais graves da contaminação com metais é a sua amplificação biológica nas cadeias tróficas. Como consequência deste processo, os níveis de metais nos membros superiores da cadeia podem alcançar valores muito acima aos que se encontram no ar e na água.

No ecossistema aquático, os metais estão distribuídos em quatro reservatórios abióticos: o material suspenso, o sedimento, as águas superficiais e as águas intersticiais (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Estes reservatórios interagem entre si através de inúmeros processos, tais como:

- adsorção/desorção e precipitação/coprecipitação entre material suspenso e metal em solução;
- sedimentação e erosão entre material suspenso e sedimento e,
- difusão, consolidação e bioturvação após a deposição do material, podendo influenciar a concentração dos metais nas águas superficiais.

Como resultado destes complexos processos físicos, químicos e biológicos, a maior fração dos metais-traço é encontrada associada com o sedimento do fundo.

No caminho do continente para o oceano os metais estão sujeitos a inúmeros e complexos processos. As mudanças que ocorrem no ambiente afetarão a distribuição dos metais entre as fases dissolvida e particulada. Os metais podem ser acumulados em lagos e rios, através dos sedimentos. O sedimento atua como um reservatório, entretanto, mudanças

nas condições ambientais podem provocar a remobilização do metal acumulado. Existem inúmeros trabalhos discutindo o papel dos sedimentos como reservatório de poluentes (BURTON JR. & SCOTT, 1992; DEELY, 1993; MULLER et al., 1994), os mecanismos de transferência do metal (CALMANO et al., 1993; FÖRSTNER et al., 1990) e o comportamento e biodisponibilidade do metal no sedimento (LUOMA, 1989; POLIC & PFENDT, 1994; SAEKI, 1993).

Processos de acumulação de metais-traço, sejam de origem natural ou antropogênica, ocorrem de forma expressiva na interface rio/oceano. Esta interface de transição entre o rio e o oceano é o estuário. Segundo a definição de PRITCHARD (1967) “ estuário é um corpo de água costeiro semifechado, que possui uma livre conexão com o mar aberto e dentro do qual a água do mar é diluída pela água doce proveniente da drenagem terrestre”.

Os estuários apresentam características marcantes de fortes gradientes na composição química da água, concentrações variáveis de material suspenso e complexos processos hidrodinâmicos, tornando o comportamento dos metais mais complexo e dinâmico (PAUCOT & WOLLAST, 1997; SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Nas regiões tropicais e subtropicais, os estuários caracterizam-se pela presença de uma densa vegetação típica denominada de mangue. Os estuários, quando constituídos pela vegetação de mangue, recebem, desta, importantes aportes de compostos húmicos que favorecem a sua elevada produtividade (ODUM, 1971; PILLAY, 1992).

Em Pernambuco, apesar da estreita faixa de 187 km de linha de costa, os manguezais ocorrem com grande intensidade, desde o limite com a Paraíba, no estuário dos rios Goiana e Megaó, até as proximidades da divisa com Alagoas, no estuário do rio Una. A área ocupada por mangues é de aproximadamente 25.000 ha distribuídos ao longo de 14 estuários (LIRA et al., 1992).

Os manguezais são definidos como áreas alagadas. Segundo MITSCH & GOSSENLINK (1986), áreas alagadas situam-se nas interfaces de ecossistemas terrestres drenados e aquáticos abertos e profundos, o que as torna dependentes de ambos os sistemas,

embora possuam características ecológicas únicas. A definição de áreas alagadas inclui freqüentemente três componentes básicos (WHITAKER, 1993):

- presença de solo saturado ou inundado com água rasa temporária ou permanentemente;
- vegetação especializada ou tolerante às condições de saturação e
- atividades biológicas associadas à baixa tensão de oxigênio.

As áreas alagadas podem efetivamente remover ou converter grandes quantidades de poluentes, incluindo material orgânico, sólidos suspensos, metais e excesso de nutrientes. Alguns são imobilizados por processos físicos ou químicos e permanecem assim por um longo período, a menos que ocorram distúrbios (HAMMER, 1992). Na última década, tem-se empregado grande esforço para entender o papel das áreas alagadas na ciclagem dos metais (BRADLEY & COX, 1990), estudar a contaminação destas áreas (DENNY et al, 1995; STARK, 1996), remover os metais (EGER, 1994) e controlar os impactos adversos sobre os ecossistemas de áreas alagadas. A American Society for Testing and Materials (ASTM) iniciou o desenvolvimento de guias padrão para avaliação das funções e valor destes ecossistemas, criação, recuperação e aumento das áreas alagadas (ETHIER, 1993).

O comportamento dos metais em áreas de manguezais é pouco conhecido. A maioria dos trabalhos existentes refere-se a regiões temperadas e aponta para duas hipóteses: os manguezais podem ser um sumidouro de longo tempo para os metais, imobilizando-os no sedimento ou os metais depositados podem ser remobilizados e exportados para as áreas costeiras (HARBISON, 1986). Estudos realizados para metais e nutrientes em florestas tropicais brasileiras parecem indicar que os mesmos atuam armazenando os metais e nutrientes (SALOMONS et al., 1988; SILVA, 1996). No entanto, considerando sua alta produtividade, as florestas de manguezais desempenham o papel de exportadoras de matéria orgânica para estuários adjacentes.

Embora as substâncias húmicas sejam conhecidas, há pelo menos duzentos anos, pouco se conhece a respeito de sua estrutura e de sua natureza. Somente a partir da década de 60, com a evolução da química orgânica e da bioquímica, desenvolveram-se técnicas analíticas poderosas, particularmente, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que têm ajudado a entender as estruturas e ligações das substâncias húmicas. Uma ampla revisão da

utilização da RMN para análise da matéria orgânica do solo foi feita por PRESTON (1996). Recentemente, foi realizada uma ampla revisão dos fatores que controlam a humificação e mineralização da matéria orgânica do solo nos trópicos (ZECH et al., 1997). O reconhecimento da importância da matéria orgânica na complexação de metais tem conduzido a pesquisas para compreender os processos que afetam a distribuição dos metais bem como a modelos que ajudem a determinar as taxas em que eles são retidos nos sedimentos (MILLWARD & GLEGG, 1997; SANTOSCHI, et al., 1997; ZWOLSMAN et al., 1993).

A matéria orgânica natural presente nas áreas de manguezais cumprirá um papel importante na ciclagem dos metais no ambiente aquático. A maior parte da matéria orgânica particulada e dissolvida presente em ecossistemas aquáticos é oriunda de plantas (macroalgas e fitoplâncton) e microorganismos (bactérias, fungos e vírus). Da matéria orgânica natural existente nos sistemas aquáticos a maior fração corresponde ao carbono orgânico dissolvido.

As substâncias húmicas são formadas continuamente por complexos processos microbianos da biomassa, tanto em sistemas aquáticos quanto em solos. De uma maneira geral, substâncias húmicas são misturas complexas de macromoléculas de variadas composições, estruturas, funcionalidades e pesos moleculares fortemente influenciados por sua gênese e grau de humificação. Em sua estrutura há uma grande variedade de alifáticos, carboidratos aromáticos e estruturas de aminoácidos irregularmente conectados e substituídos por um amplo espectro de grupos funcionais. Devido a esta versatilidade estrutural as substâncias húmicas estão envolvidas em muitos processos ambientais, especialmente na ligação, transporte e deposição de poluentes inorgânicos, como íons de metais pesados. Inúmeros estudos (ASTER et al., 1997; BARROS, 1994; BARROS, 1991; BURBA et al., 1994; HULJEV, 1986; LIVENS, 1991; XIAO-QUAN & BIN, 1993) revelam a habilidade das substâncias húmicas formarem complexos estáveis com íons metálicos.

A idéia central do tema deste trabalho nasceu quando, em 1993, surgiu a oportunidade de realizar um estudo sobre as condições ambientais de uma área alagada na Região Metropolitana do Recife (RMR), cujos resultados obtidos apontaram para uma contaminação por metais-traço envolvendo questionamentos que deram origem a esta tese. Com a formação profissional voltada para a área ambiental, foi possível perceber com clareza toda a dimensão e importância sob o ponto de vista ecológico bem como a extensão dos problemas que afetam as regiões estuarinas que atravessam áreas urbanas. Embora

reconhecendo as implicações de uma abordagem multidisciplinar para a compreensão de todos os aspectos da contaminação ambiental envolvidos numa área urbana, pretendeu-se enfatizar os aspectos relacionados com os mecanismos físicos e químicos do seqüestro de metais pelo sedimento. Pareceu relevante este tratamento, uma vez que a área escolhida é um viveiro de peixes, onde a presença de metais tóxicos levou a suposição de uma possível repercussão sobre a saúde da população. O estudo das taxas de retenção pode esclarecer sobre o papel dos sedimentos neste sistema.

O objetivo geral desta tese é determinar as taxas de retenção dos metais-traço pelo sedimento orgânico num viveiro de peixes, localizado numa área estuarina tipicamente urbana.

Para atingir o objetivo proposto, foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- realização de uma análise completa da água, estabelecendo os níveis de contaminação por metais-traço;
- realização da análise do sedimento consolidado e ressuspensão, estabelecendo os níveis de contaminação por metais-traço;
- desenvolvimento de um método para a determinação da taxa de retenção e
- identificação de elementos para o monitoramento e recuperação destas áreas alagadas.

Para desenvolver os aspectos citados, o corpo deste trabalho foi desenvolvido em quatro partes. No capítulo 2 caracteriza-se a área de estudo, incorporando dados físicos, químicos e biológicos a fim de possibilitar o entendimento dos processos envolvidos na referida área bem como justificar a escolha do viveiro.

No capítulo 3 descreve-se a metodologia usada para coleta, análise de laboratório das amostras de água, sedimentos e organismos e tratamento dos dados.

No capítulo 4 são mostrados os resultados das análises físicas, químicas e bacteriológicas bem como identificados os organismos presentes no viveiro, quantificando-se os metais-traço. São medidas as concentrações dos metais presentes na água e no

sedimento e desenvolvido o método para a determinação das taxas de retenção. Além disso, são apresentados resultados iniciais com substâncias húmicas. Em todos os itens abordados é realizada uma ampla discussão à luz de uma revisão da literatura. As taxas são determinadas demonstrando-se uma correlação dos metais no sedimento com a presença das substâncias húmicas.

Finalmente o capítulo 5 contempla as conclusões a partir dos resultados obtidos, evidenciando-se a possibilidade de que a área estudada possa ser usada de forma sustentável, favorecendo as populações que vivem no local.

Com este estudo pretende-se contribuir para o maior conhecimento sobre o comportamento dos metais em sedimentos orgânicos estuarinos de regiões tropicais, tendo-se, entretanto, a consciência plena das suas limitações diante de uma problemática bastante complexa. Todavia será gratificante se esta tese vier constituir um ponto de partida para despertar o interesse em torno de questões que envolvem aspectos ecológicos, econômicos e sociais.

2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

Segundo Josué de Castro “A cidade é sempre um produto das possibilidades geográficas e da capacidade de utilização das mesmas pelo grupo humano local e nela se refletem sempre as influências do meio natural e as influências do grupo cultural” (CASTRO, 1948). O estudo de uma dada área urbana requer informações acerca do processo histórico de ocupação e uso do solo da área sob análise. A cidade do Recife tem seu processo de urbanização determinado pela presença dos rios, em particular o Capibaribe. A ocupação e a expansão urbanas da planície do Recife vêm ocorrendo através de aterros, principalmente das áreas alagadas, que eram os espaços naturais das águas. Historicamente, as regiões ribeirinhas sempre foram ocupadas pela população mais pobre que habitava nos chamados mocambos (CASTRO, 1948; CAVALCANTI, 1965; FREYRE, 1968). Pesquisa recente mostra que a ocupação urbana na RMR vem dividindo espaço com os mangues e as marés (BRYON, 1994).

O Recife conta com um grande número de favelas, sendo que a sua maioria, está situada próxima aos rios e canais (nas áreas alagadas) localizando-se em áreas centrais da cidade. Embora vivendo em precárias condições de salubridade, a população que permanece nestas áreas, consegue, ainda, retirar sua alimentação e sustento através da pesca de crustáceos e pequenos peixes nos braços das marés e rios. A cidade do Recife está situada a 8°10' latitude sul e 34°55' longitude oeste-Greenwich, sendo a capital do Estado de Pernambuco.

Como acontece com todas as capitais brasileiras, a Região Metropolitana do Recife (RMR) apresenta indicadores sócio-econômicos que apontam para uma situação de extrema pobreza. Segundo o último censo demográfico, a RMR tem 2,85 milhões de habitantes,

correspondendo à 40,2% de toda a população do Estado de Pernambuco. A TABELA 1 mostra dados referentes a infra-estrutura básica para a população pobre do Recife.

TABELA 1 - Dados referentes à população pobre* da cidade do Recife.

Discriminação	Quantitativo
População do Recife	1,29 milhão de habitantes
População pobre	542 mil habitantes
População pobre sem abastecimento d'água adequado	173 mil pessoas
População pobre sem esgotamento sanitário adequado	428 mil pessoas
População pobre sem coleta de lixo	176 mil pessoas
Número de favelas	484

Fonte: IBGE-PNAD, 1991

Os indicadores citados, se por um lado apontam para as dificuldades de acesso, por parte desta parcela da população, aos serviços básicos como saneamento básico e saúde, por outro, dão a exata dimensão da problemática sócio-ambiental. A cidade do Recife foi construída aterrando os espaços naturais das águas, fato que conferiu uma enorme peculiaridade a esta cidade, a rede de macrodrenagem é composta por sessenta e seis canais, atendendo a cinco bacias hidrográficas, sendo que vinte e quatro destes, pertencem à bacia do rio Capibaribe, atravessando toda a cidade, conforme dados apontados pela Prefeitura da Cidade do Recife (PCR) em 1993. Desse modo, vários estudos buscam enfocar a questão da qualidade das águas.

Dados de análises realizadas (julho/93) no estuário do rio Capibaribe, em diferentes pontos da cidade do Recife indicam a presença de alguns importantes contaminantes (TABELA 2). As coletas foram feitas com maré vazante em julho de 1993.

* A definição de pobre é resultante da estrutura de consumo de cada região e obedece ao que foi estabelecido pelo IBGE e IPEA.

Os resultados apresentados na TABELA 2 foram comparados com os valores máximos permissíveis definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, estabelecida para a classificação das Águas Salobras Classe 7, segundo seus usos preponderantes, destinadas :

- à recreação de contato primário;
- à proteção das comunidades aquáticas e
- à criação natural ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

TABELA 2. Análises físicas e químicas do Estuário do Rio Capibaribe na cidade do Recife

Parâmetros	Parque Santana	Parque da Jaqueira	Ponte do Derby	Ponte do Sport	Ponte Velha	Palácio do Governo	CONAMA Resolução nº 20/86
Condutância Específica(uS/cm)	7390,00	10280,00	13720,00	16280,00	>20.000	>20.000	
Cloreto (mg/L)	2644,70	3816,20	5325,00	6301,20	9940,00	12780,00	
DBO (mg/L)	8,10	7,10	5,60	6,00	4,10	3,40	5,00
Zinco (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		0,17
Chumbo (mg/L)	0,11	0,13	0,14	0,14	0,19	0,19	0,01
Cádmio (mg/L)	0,02	0,02	0,02		0,02	0,03	0,01
Cobalto (mg/L)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	
Níquel (mg/L)	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,10
Manganês (mg/L)	0,17	0,10	0,08	0,07	0,04	0,03	
Ferro (mg/L)	0,60	0,52	0,36	0,35	0,19	0,16	
Cobre (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		0,05
Alumínio (mg/L)	0,13	0,21	0,16	0,19	0,16	0,17	
Cromo (mg/L)	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,05

Fonte: CPRH

Nota: N.D. = não detectável

Limites de detecção: [Zn] = 0,01mg/L; [Cu] = 0,03 mg/L

Os dados da TABELA 2 indicam uma contaminação com chumbo e cádmio em todos os pontos coletados, quando comparados aos valores, estabelecidos pelo CONAMA. É interessante observar que as concentrações de chumbo e de cádmio aumentam de acordo com a proximidade da foz do rio Capibaribe. Neste ponto existem duas hipóteses a considerar: o aumento da concentração devido à contribuição das bacias do Pina e do Beberibe ou a ocorrência de interferências na análise devido à alta salinidade. A questão da interferência de sais é bastante conhecida, em particular quando é usado o ICP/AES.

Os dados de contaminação mostrados traçam um perfil preocupante, considerando-se o processo de urbanização da cidade do Recife e a ausência de planejamento na ocupação e uso do solo, não sendo possível distinguir uma área densamente povoada, como acontece com as favelas, de uma área de comércio e pequenas indústrias.

Em meados do mês de outubro de 1991, foi iniciado pela Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco (ITEP) o Projeto de Diagnóstico Ambiental proposto pela Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), numa área favelada da RMR. A Comunidade do Caranguejo localiza-se no bairro de Afogados (Recife-PE), às margens do rio Capibaribe, em uma área alagada no ambiente do baixo estuário do Rio (FIGURA 1). Toda sua área é cortada por um canal (comprimento total 2.400m) que acompanha toda sua extensão (aproximadamente 160m). Este canal deságua diretamente no braço morto da bacia do rio Capibaribe, e dada sua localização, em maré vazante, suas contribuições descem até a bacia do Pina para, em refluxo, subirem o rio Capibaribe (FIGURAS 2 e 3).



FIGURA 1 - Mapa do baixo estuário do rio Capibaribe

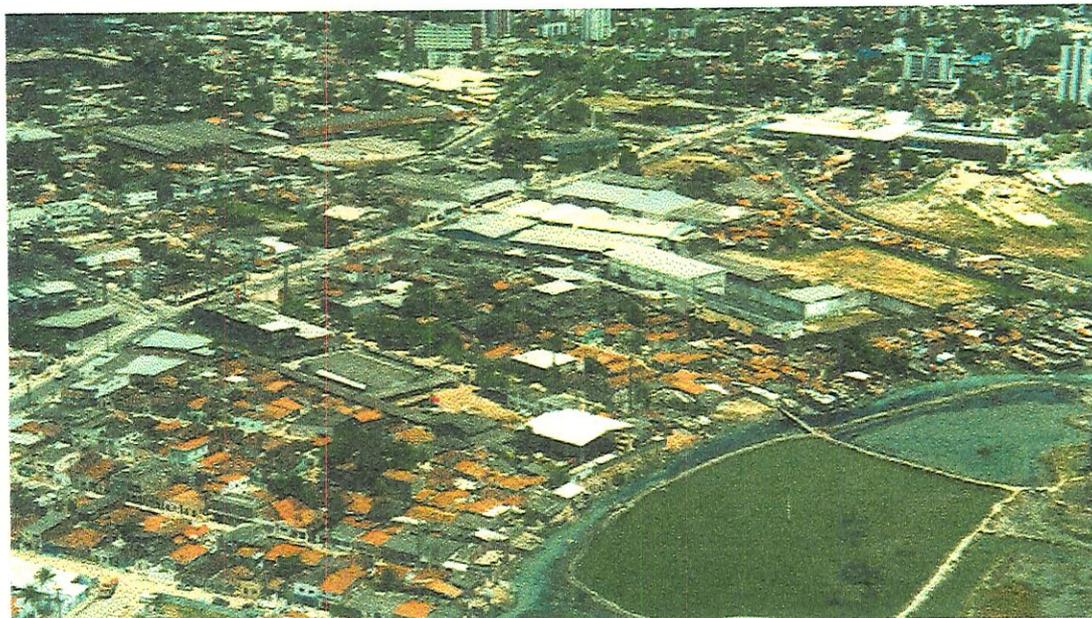


FIGURA 2 - Vista parcial da Comunidade do Caranguejo



FIGURA 3 - Vista parcial do manguezal próximo ao viveiro

A população de cerca de três mil pessoas residentes nesta área tem como um dos meios de subsistência o consumo e venda de peixes e siris, retirados de, aproximadamente,

quinze viveiros pertencentes à comunidade (FIGURA 4). Este fato confere uma enorme peculiaridade à área estudada, sugerindo a possibilidade da contaminação por metais tendo em vista os mecanismos associados ao “seqüestro” destes metais pelo sedimento orgânico em ambiente estuarino, o que poderá ter uma enorme repercussão considerando tratar-se de um viveiro de piscicultura.



FIGURA 4 - Pesca realizada com tarrafa no viveiro

Destaca-se a presença no seu entorno de oficinas mecânicas, lojas de peças para automóveis e uma retífica de motores que lançam seus efluentes diretamente no canal que atravessa a favela ou no braço morto do rio que passa por detrás da mesma, além da completa ausência de esgotamento sanitário e precária coleta de lixo.

Tendo em vista as características da área e as disponibilidades para análise foram escolhidos, para a primeira campanha do Projeto de Diagnóstico Ambiental ITEP/UNICEF, os elementos zinco, cromo, chumbo, manganês e ferro. Na segunda campanha foram introduzidos os elementos cádmio, cobalto e níquel.

As coletas, preservação e preparação das amostras foram realizadas segundo os procedimentos do Standard Methods for Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1989). As amostras foram coletadas em junho de 1992 e abril de 1993, sempre em baixa-mar.

No entanto, os problemas de metodologia associados à análise de metais em águas com altas concentrações salinas por ICP-AES, principalmente no que se refere ao aumento do valor de “background” e entupimentos no nebulizador, tornaram os resultados obtidos não confiáveis, sendo estes os motivos pelos quais o uso de resina trocadora de íons (Chelex) foi introduzido posteriormente no método. Assim, somente alguns resultados são apresentados na TABELA 3.

Os pontos foram escolhidos ao longo do canal que corta a favela, incluso dois viveiros (pontos P4 e P5, FIGURA 5, p.18), de maneira a representar o ambiente ao qual estão expostas as famílias residentes na área.

Todas as amostras foram analisadas num Espectromômetro de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES).

Os resultados encontrados foram os seguintes:

Tabela 3 - Análise de metais na Comunidade do Caranguejo

Metal	Zn (mg/L)		Pb (mg/L)		Fe (mg/L)		Mn (mg/L)	
	jun/92	abr/93	jun/92	abr/93	jun/92	abr/93	jun/92	abr/93
1	0,03	0,03	<0,09	<0,09	2,23	0,93	0,48	0,25
2	0,03	0,02	<0,09	<0,09	2,29	0,60	0,51	0,19
3	0,06	0,06	0,20	0,49	1,72	0,69	0,05	0,06
4	0,05	0,06	0,21	0,46	0,86	0,48	0,09	0,05
5	0,06	0,05	<0,09	<0,09	2,15	0,41	0,44	0,09

Os resultados obtidos indicam contaminação pelos metais estudados, em particular no que se refere ao chumbo (BRAYNER & AVELAR, 1993). Os dados, além de preocupantes, vez que se está reportando a uma área densamente povoada, são indicadores da presença de um tipo de contaminação por metais-traço extremamente perigosa como salientado anteriormente. Ademais, mostra com clareza como a falta de um planejamento no processo de ocupação urbana pode expor uma população a uma contaminação antes restrita a áreas tipicamente industriais.

Com base nos resultados apresentados nas TABELAS 2 e 3 e nas questões por eles suscitadas, passou-se a um levantamento meticoloso da área com imagens aéreas, informações de fontes poluidoras e hidrodinâmica do estuário do rio Capibaribe e análises completas da água. As informações sobre as fontes poluidoras mostraram-se bastante escassas e incompletas. Com respeito à hidrodinâmica do estuário há apenas um trabalho realizado pela Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH) editado em 1992, mas que apresenta lacunas na abordagem desta área específica. Assim, foram trabalhadas basicamente as ortofotocartas e as análises físicas e químicas completas das áreas próximas. Os resultados das análises da água estão apresentados nas TABELAS 4 e 5.

TABELA 4 - Análises físicas e químicas realizadas na comunidade em 20.09.95

Pontos de coleta	Canal na entrada da favela		Final do canal Desembocadura		Ponte de acesso aos viveiros		Ponte de Afogados	
	P1-M	P1-T	P2-M	P2-T	P3-M	P3-T	P6-M	P6-T
Temperatura °C		27,5		28,0		27,5		27,5
pH	7,3	7,1	7,3	7,2	7,3	7,3	7,4	8,1
Cor (UH)	>100	>100					60	40
Turbidez (UT)	29	53					7,2	5,3
Condutância Específica à 25° C (µS/cm)	692	694					>escala	>escala
CO ₂ livre (mg/L)	48,4	26,4	29,7	27,5	27,5	12,1	12,1	N.D.
Alcalinidade de bicarbonato (mg/L)	198,8	196,3	208,3	195,0	198,8	170,0	131,3	138,8
Cloretos (mg/L)	132,0	126,8	156,8	155,1	444,9	8.301,2	8.714,8	16.336,6
Sulfatos (mg/L)	34,6	36,3					702,0	813,2
Sílica (mg/L)	21,2	22,0					7,1	10,5
Ortofosfato (mg/L)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Oxigênio consumido (mg/L)	10,6	9,4					7,9	8,9
Sólidos totais (mg/L)	442	472					7.194	33.787
Sólidos dissolvidos (mg/L)	377	355					6.561	31.962
Sódio (mg/L)	75	75	87	87	225	3.500	3.625	6.500
Potássio (mg/L)	12,5	12,5	12,5	15	21,2	375	200	375
Cálcio (mg/L)						156	145	237
Zinco (mg/L)	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Alumínio (mg/L)	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Ferro (mg/L)	0,01	0,03	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre (mg/L)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cádmio (mg/L)	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007
Cobalto (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chumbo (mg/L)	<0,09							
Cromo total (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Manganês (mg/L)	0,008	0,07	0,004	0,006	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
O & G (mg/L)	2,4	3,9		8,3				

Nota: N.D. = não detectável

Em 20/09/95, nos pontos representados na FIGURA 5, com as marés em baixa-mar (manhã) e preamar (tarde), foram coletadas as amostras de água visando caracterizar o ambiente próximo à área estudada. Os resultados das análises físicas e químicas estão apresentados nas TABELAS 4 e 5.

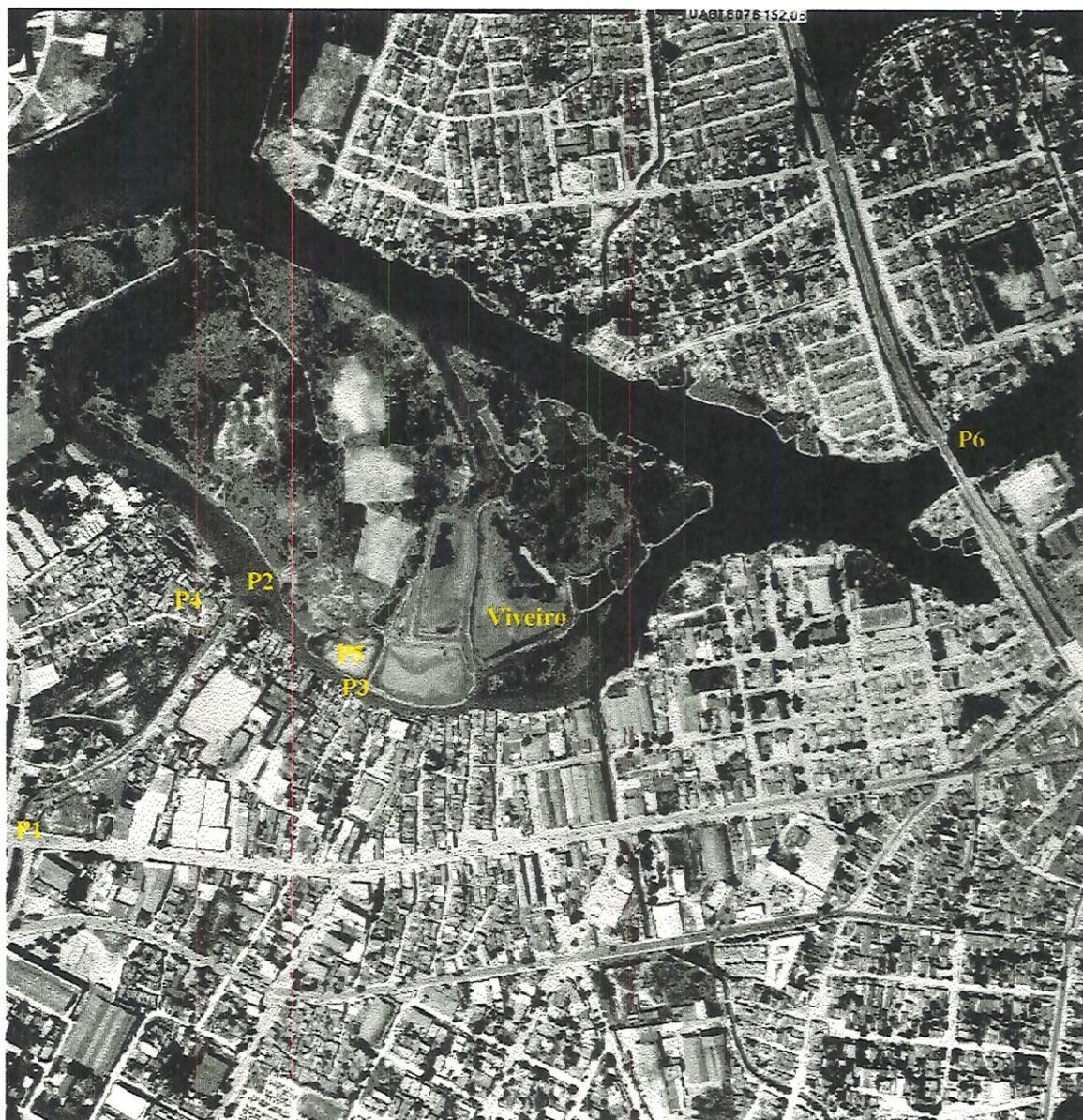


FIGURA 5 - Ortofotocarta de um trecho do bairro de Afogados incluindo a Comunidade do Caranguejo em maio/97.

Escala 1:10.000

Fonte: FIDEM

TABELA 5 - Análises físicas e químicas realizadas nos viveiros em 20.09.95 e no viveiro maior em 28.02.96

Pontos de coleta/ Determinações	Viveiro interno P4-M (20.09.95)	Viveiro próximo à desembocadura P5-M (20.09.95)	Viveiro Maior (28.02.96)
pH	7,4	7,7	8,8
Cor (UH)			80
Turbidez (UT)			7,0
CO ₂ (mg/L)	13,2	12,1	N.D.
Alcalinidade de carbonatos (mg/L)	0	0	72,6
Alcalinidade de bicarbonato (mg/L)	130,0	118,8	47,4
Cloretos (mg/L)	6.853,7	15.863,9	13.050,0
Sulfatos (mg/L)			246,0
Sílica (mg/L)			3,8
Ortofosfato (mg/L)	<0,3	<0,3	1,2
Sólidos totais (mg/L)			31.687
Sólidos dissolvidos (mg/L)			27.422
Sódio (mg/L)	2.850	7.250	7.500
Potássio (mg/L)	150	375	280
Cálcio (mg/L)	141	349	263
Magnésio (mg/L)			413
Zinco (mg/L)	<0,01	<0,01	0,01
Alumínio (mg/L)	<0,04	<0,04	0,06
Ferro (mg/L)	<0,01	<0,01	0,71
Cobre (mg/L)	<0,03	<0,03	0,04
Cádmio (mg/L)	<0,007	<0,007	<0,007
Cobalto (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Chumbo (mg/L)	<0,09	<0,9	<0,09
Cromo total (mg/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Manganês (mg/L)	<0,002	<0,002	0,060
OD (mg/L)			7,0
DQO (mg/L)			1.717
O & G (mg/L)			5,5

Nota: N.D.= não detectável

Os dados mostram características de uma área típica de estuário. O pH chegando a 8,1 e valores de condutividade, sólidos dissolvidos e cloretos altos, particularmente no ponto P6 localizado na ponte de Afogados com influência direta dos rios Capibaribe e Pina. Não foi possível detectar a maioria dos metais-traço, seja devido às baixas concentrações, seja pela interferência do sódio na análise com ICP-AES. Comparando os dados obtidos no canal e rios com os dos viveiros, pode-se observar tratar-se do mesmo ambiente. Então, tendo em vista a complexidade dos mecanismos do estuário e o objetivo desta pesquisa, optou-se por trabalhar somente no que é denominado de viveiro maior assinalado na FIGURA 5. Assim, será possível aprofundar a abordagem dos mecanismos de “seqüestro” dos metais-traço pelo sedimento orgânico.

Os resultados das TABELAS 4 e 5 mostram-se compatíveis. No caso dos metais é interessante notar a detecção de traços de cobre, zinco e manganês, provavelmente devido a altas concentrações destes elementos no ambiente. Cabe ainda observar que a digestão ácida e leitura direta no ICP-AES não é o método mais indicado. Como sabido, a espectrometria de emissão com plasma apresenta significativos efeitos de matriz. No caso particular, as altas concentrações de sais interferem de forma bastante significativa (BOUMANS, 1987; MONTASER & GOLIGHTLY, 1994).

Com relação aos dados de produtividade, clorofila e feofitina uma pesquisa realizada na área apresentou os seguintes resultados (SILVESTRE, 1997):

- os valores de clorofila “a”, durante a estação chuvosa variaram entre 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 0,88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; durante a estação seca, tais valores variaram de 0,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 2,52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;
- os valores de feofitina ficaram entre 0,02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 3,61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ na estação chuvosa, durante a estação seca os valores variaram de não detectados a 3,88 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;
- a produtividade primária bruta na estação chuvosa variou entre 0,0 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$ e 0,92 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$; na estação seca, ficou entre 0,30 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$ e 0,84 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$. A produtividade primária líquida, durante a estação chuvosa foi de 0,0 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$ a 0,56 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$ e na estação seca, os valores foram de 0,02 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$ e 0,64 $\text{mg O}_2/\text{cm}^2\text{h}$.



As microalgas encontradas no viveiro pertencem basicamente a 3 grandes grupos: Cyanophyceae, Chlorophyceae e Bacillariophyceae (SILVESTRE, 1997). Ainda, segundo o autor citado, as altas concentrações de feofitina, antes da metade do tempo de exposição dos substratos, indicam senescência precoce da comunidade vegetal. O metabolismo da comunidade microalgal bentônica do viveiro foi acelerado devido a fatores como temperatura alta, pH elevado, alta disponibilidade de nutrientes e alta taxa de assimilação.

Os dados meteorológicos da área indicam um equilíbrio entre as taxas de precipitação e evaporação, fazendo com que seu efeito sobre a concentração dos solutos se anulem. A relação água de chuva (diluindo) e evaporação (concentrando) anula-se, pois em média chove $2.000\text{mm.a}^{-1} \approx 5,5 \text{ mm.d}^{-1}$ e evapora $\approx 4,5 \text{ mm.d}^{-1}$. Infiltração não há, pois os níveis do viveiro e do rio são os mesmos em média (TABELAS 6 e 7).

TABELA 6 - Dados meteorológicos - 1996.

Meses/96	Temp.do ar (°C)	Precipitação (mm)	Evaporação (mm)
Janeiro	27,2	159,3	175
Fevereiro	27,2	148,3	142,3
Março	27,2	159,7	111,4
Abril	26,3	462,7	71
Mai	25,6	232	111,2
Junho	24,9	236,5	104
Julho	24	380,4	99,2
Agosto	14,6	253,8	105,5
Setembro	25,1	191	120,3
Outubro	26,4	33	169,2
Novembro	26,7	63,7	166,2
Dezembro	27,3	38,3	193,8
Máx	27,3	462,7	193,8
Méd	25,2	196,6	130,8
Mín	14,6	33	71

Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia/Recife

TABELA 7 - Dados meteorológicos - 1997.

Meses/97	Temp.do ar (°C)	Precipitação (mm)	Evaporação (mm)
Janeiro	27,7	39,9	210
Fevereiro	26,8	159,3	151,8
Março	26,8	224,4	128,4
Abril	26,2	360,7	84,1
Maiο	25,5	466,3	92,8
Junho	24,3	182,2	89,7
Julho	23,9	205,4	100,9
Agosto	24,3	130	123,1
Setembro	25,2	20,5	181,4
Outubro	26,5	15,5	234,8
Novembro	26,9	42,6	217,5
Dezembro	27,2	85,2	177,3
Máx	27,7	466,3	234,8
Méd	25,9	161	149,3
Mín	23,9	15,5	84,1

Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia/Recife

3 MATERIAL E MÉTODOS

Tendo em vista a complexidade e a potencial gravidade da contaminação com metais tóxicos, órgãos como a United States Environmental Protection Agency (USEPA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) vêm estabelecendo controles cada vez mais rigorosos e teores máximos permissíveis cada vez mais baixos para os metais.

Desse modo, considerando os aspectos de simplicidade de operação, baixo custo, rapidez e reprodutibilidade, duas técnicas analíticas vêm se consolidando: a Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS), chama, forno de grafite e gerador de hidretos, e a Espectrometria de Emissão Atômica, em particular, o Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). Como amplamente discutido por SLAVIN (1984), não se trata de saber qual das duas técnicas é a melhor, uma vez que ambas são complementares, mas identificar qual delas melhor se aplica ao problema analítico.

Atualmente, a análise de água é considerada uma aplicação típica do ICP-AES (BOUMANS, 1987; COOK, 1987; MONTASER & GOLIGHTLY, 1994), levando-se em conta os limites de detecção alcançados por essa técnica. No entanto, as concentrações de elementos-traço, na maioria dos sistemas de águas naturais, são extremamente baixas para serem analisadas diretamente no ICP. Além disso, a baixa sensibilidade a um determinado elemento pode indicar o uso de outra técnica, frequentemente a AAS. Associados a essas técnicas são utilizados métodos de pré-concentração de amostras, em particular, o uso de resinas trocadoras de íons. Nos últimos anos, vem se ampliando o uso de resina iônica, por exemplo, a vendida com a marca comercial de Chelex 100, mais especificamente para amostras de águas salinas. Com relação ao sedimento a técnica de ICP-AES não apresenta restrições, tendo-se mostrado bastante sensível. O único problema encontrado parece estar

relacionado com o “entupimento” do nebulizador, quando as amostras são submetidas à fusão alcalina.

No caso das amostras de água estudadas, fez-se necessário a utilização de uma resina trocadora de íons, no caso a Chelex 100, que tem evidenciado excelentes resultados para separação e pre-concentração dos elementos de transição em análise de água do mar. As resinas trocadoras de íons apresentam alta afinidade e seletividade para certos tipos de íons metálicos. Resinas Chelex 100 são copolímeros de estireno e divinilbenzeno contendo pares de íons iminodiacetato, os quais atuam como grupos quelantes ligando íons metálicos polivalentes (MYASOEDOVA & SAVVIN, 1986). A Chelex é uma resina classificada como uma resina fraca trocadora de cátions, em virtude de seus grupos de ácidos serem carboxílicos, mas difere de outras resinas trocadoras de cátions devido a sua grande seletividade para íons metálicos e sua força de ligação. A resina permite eliminar o efeito perturbador da grande concentração dos íons alcalinos, em particular o sódio. Os íons divalentes são retidos preferencialmente, enquanto os íons alcalinos monovalentes passam pela resina sem muita interação. Em seguida, os íons divalentes são eluídos da coluna, havendo assim uma eliminação da quase totalidade dos íons alcalinos. A resina Chelex é eficientemente regenerada em ácido diluído e trabalha em soluções básicas, neutras e fracamente ácidas com pH 4 ou maior e pH muito baixo, atua como trocadora de ânions. A FIGURA 6 mostra as diferentes formas da resina Chelex como função do pH.

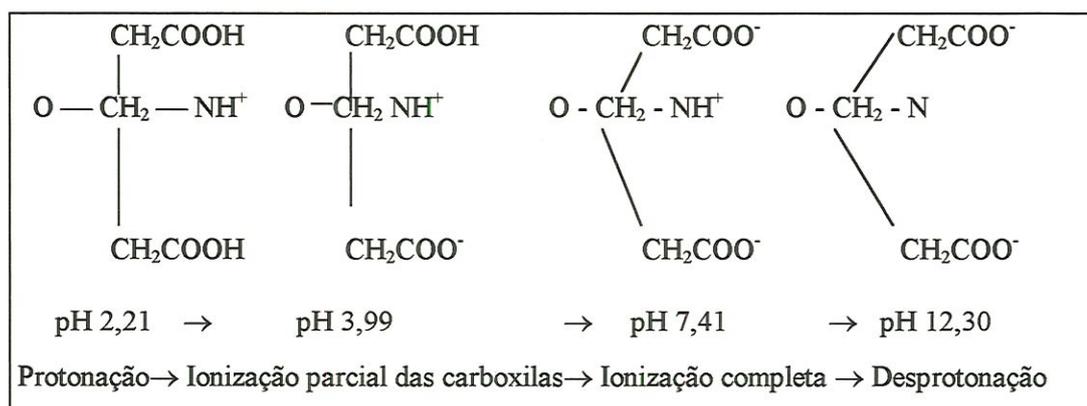


FIGURA 6 - Formas da resina Chelex em função do pH

Para análise de sedimentos, a espectrometria de emissão em plasma (ICP-AES), requer que a amostra esteja na forma de uma solução aquosa. Os métodos de decomposição

comumente adotados, para determinação de metal total, são a dissolução ácida e a fusão alcalina (ANDERSON, 1995). Ambos estão consolidados tanto para aplicação por espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectrometria de emissão em plasma (ICP-AES) (AGEMIAN, 1976; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND METHODS, 1988; BURMAN et al, 1978; CANTILLO et al, 1984; LORING & RANTALA, 1992). Como discutido em todos os estudos, há vantagens e desvantagens para os dois métodos, devendo-se, quando da escolha de um deles, observar a finalidade do trabalho e qual a matriz a ser pesquisada. Um aspecto a ser considerado na decomposição total da amostra é a eliminação nas ambigüidades e dificuldades na interpretação associadas à digestão parcial (KRUG, 1996).

Nos últimos anos, a discussão sobre a especiação dos metais no sedimento tem ocupado um espaço cada vez maior na literatura. Partindo das técnicas de extração seqüencial, já bastante conhecidas para análise de solo, têm-se desenvolvido novas técnicas de extração que visam resolver, do ponto de vista analítico, a questão da especiação. Segundo FÖRSTNER (1993), os problemas com a especiação em sólidos estão relacionados à complexidade de sistemas heterogêneos e ao desequilíbrio entre frações particuladas e dissolvidas. Inúmeros trabalhos (DAVIDSON et al., 1994; HOWARD & SHU, 1995; SAEKI et al., 1993; TACK & VERLOO, 1996; TESSIER et al., 1979) têm sido publicados usando diferentes rotas analíticas, visando estabelecer métodos padronizados para a extração das amostras de sedimentos (QUEVAUVILLER et al., 1996; WHALLEY & GRANT, 1994).

Com a finalidade de estabelecer o ponto de partida para as determinações foram analisados os primeiros sedimentos, escolhendo-se o ponto P3 na FIGURA 5 ao longo do canal. Os resultados são apresentados na FIGURA 7, comparados a um padrão de argila, para os metais-traço. A coleta e a análise desta amostra objetivaram a adequação e desenvolvimento do método para o ICP-AES.

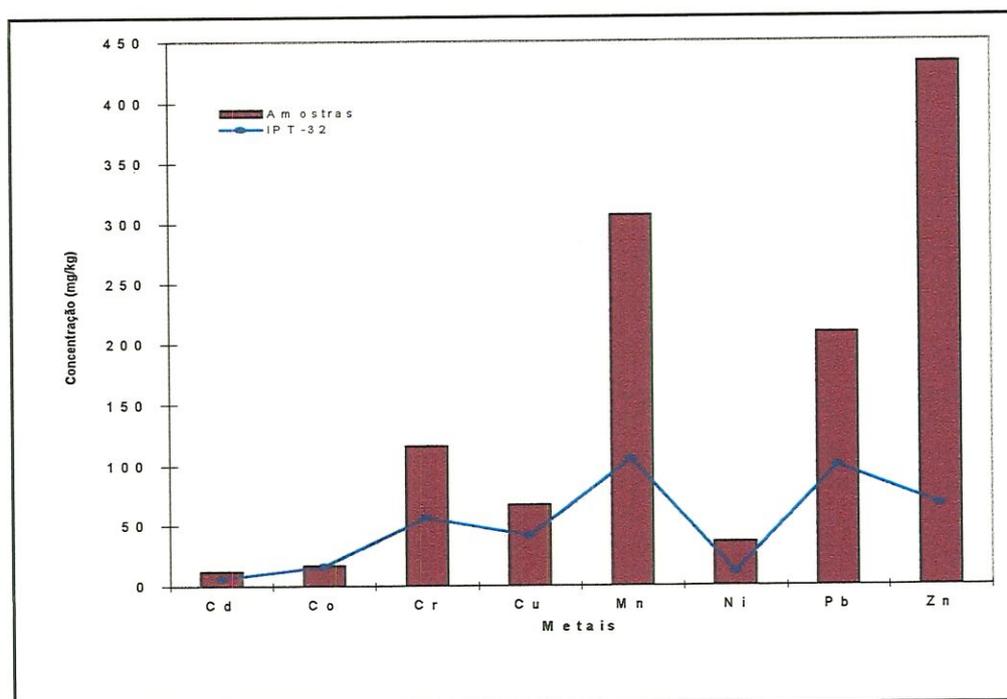


FIGURA 7 - Comparativo entre o sedimento e o padrão IPT-32

Observando-se a FIGURA 7, alguns elementos apresentam valores bem mais elevados quando comparados ao padrão de argila IPT-32. Embora o padrão não possa ser considerado como “background”, uma vez que não possui características geoquímicas semelhantes à amostra estudada do viveiro, é útil para aferir o desempenho do ICP-AES em presença de matriz potencialmente interferente.

Além de toda a estrutura para as análises volumétrica e gravimétrica, foram utilizados os seguintes equipamentos existentes na Fundação ITEP, permitindo a realização das análises num tempo relativamente rápido e próximo ao local da coleta:

- ICP-AES modelo Spectroflame da SPECTRO com a seguinte configuração:

vazão do argônio:	12 L/min (refrigeração)
	0,5 L/min (auxiliar)
	1,0 L/min (nebulizador)
vazão de introdução da amostra:	2,3 mL/min
potência do plasma:	1,0 KW
altura de observação:	15 mm acima da bobina

- espectrofotômetro UV/Visível modelo U-2000 da HITACHI
- fotômetro de chama modelo NK 2004 da DIGIMED
- difratômetro de raio -X da marca RIGAKU-Geigerflex com a seguinte configuração:

tensão	40KV
corrente	20mA, utilizando Radiação K-alfa do cobre
velocidade do goniômetro	4° (2θ) por minuto,
velocidade da carta	40 mA/min
intensidade	4x10 ²
contagem do tempo	1

Os trabalhos foram desenvolvidos em duas etapas: de campo e de laboratório, conforme descrição a seguir.

3.1 ETAPA DE CAMPO

3.1.1 Coleta de água

Consistiu na definição dos pontos de amostragem e posterior coleta de amostras. Na primeira etapa foram coletadas amostras de água com a maré em baixa-mar e preamar, sendo somente após a avaliação preliminar dos dados realizada a coleta do sedimento.

Preliminarmente foram definidos pontos de amostragem para a análise de água ao longo do canal, da área alagada e nos viveiros (FIGURA 5, p.18). Ao todo foram seis pontos, sendo dois no canal (P1 e P2), um na área alagada (P3), um no rio Capibaribe (P6) e dois nos viveiros (P4 e P5). Após esta primeira avaliação foi definido um viveiro particular (assinalado na FIGURA 5), onde foram realizadas análises físicas, químicas e bacteriológicas da água. Para análise física e química da água foram coletados cinco litros de cada amostra em frasco de polietileno. De uma maneira geral, as técnicas de coleta e preservação das amostras para as análises físicas, químicas e bacteriológicas foram feitas segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Sendo, ainda, para as análises bacteriológicas utilizada a norma L5.218 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental editada em 1993.

3.1.2 Coleta das substâncias húmicas

As substâncias húmicas na água foram coletadas, quinzenalmente, com frascos de polietileno de dois litros.

As substâncias húmicas foram extraídas a partir da coleta de 10 kg de sedimento no ponto 8 do viveiro.

3.1.3 Coleta dos peixes

Durante o período de 04 a 16 de abril de 1996 foram coletados 30 exemplares de peixes, 30 exemplares de moluscos gastrópodes e 150 exemplares de cracas (Striatobalanus), em viveiros da Comunidade do Caranguejo, tendo-se identificado quatro famílias de organismos correspondentes a quatro gêneros e cinco espécies.

3.1.4 Coleta do sedimento

No caso dos sedimentos, inicialmente foi coletada uma amostra na área alagada (FIGURA 5, p.18), objetivando-se estabelecer um método para análise da amostra. Com a primeira avaliação feita, foram definidos pontos de coleta no viveiro maior, conforme mencionado na FIGURA 7.

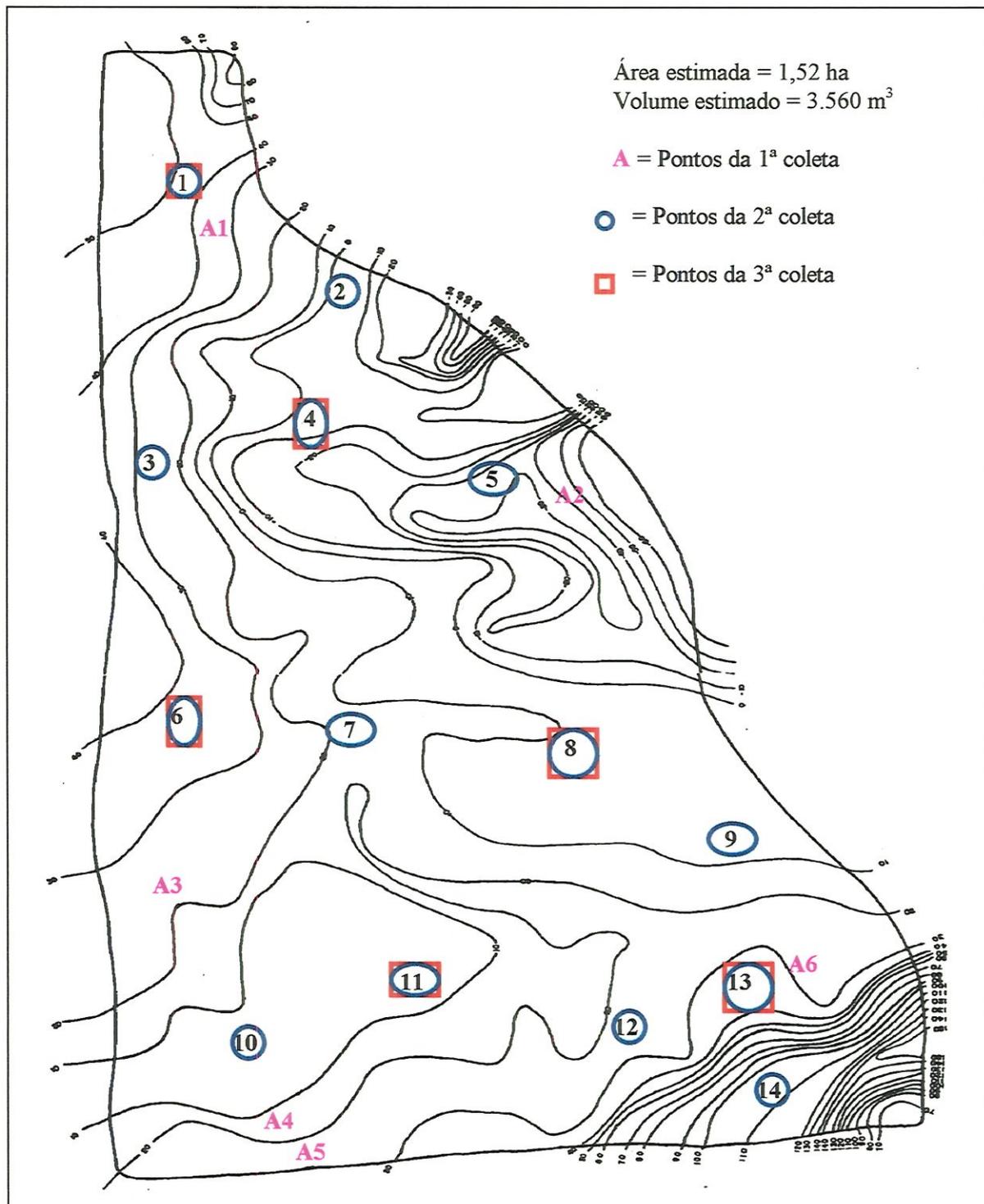


FIGURA 8 - Mapa planialtimétrico do viveiro.

Fonte: ITEP

Os sedimentos foram coletados usando uma draga de Ekman e os procedimentos conforme descritos pela United States Environmental Protection Agency (1992). A seleção dos seis primeiros pontos de coleta no viveiro foi feita usando uma abordagem não estatística

(MUDROCH & AZCUE, 1995), considerando-se a existência de um conhecimento preliminar da área com relação à presença de contaminantes, à dimensão do viveiro e à inexistência de fontes de emissão pontuais. Após esta primeira coleta, realizada em fevereiro de 1996, foi, com base nos dados obtidos, efetuada uma segunda coleta em janeiro de 1997. Após a análise dos seus resultados, optou-se por uma terceira campanha, realizada em dezembro de 1997. Na segunda coleta, a escolha do número de pontos foi feita a partir de uma abordagem estatística (MUDROCH & AZCUE, 1995), onde, considerando-se as dimensões e o custo das análises, foi aplicada a seguinte fórmula:

$$n = \frac{t^2 \cdot s^2}{D^2}$$

onde:

t é um número escolhido da tabela “t” para definir o nível de precisão, neste caso 95%;

s² é a variância, conhecida com antecedência por outros estudos ou estimada pela expressão;

s² = (R/4)², onde R é o intervalo de concentrações a ser encontrado e

D é a variabilidade da concentração média do contaminante que se quer aceitar, no caso é de 10%.

Após calcular o “n” para cada um dos metais a ser estudado, foi obtido o valor de treze pontos de coleta. Com este resultado, tendo em vista os custos das análises, optou-se pelo método sistemático regular, conforme mostrado na FIGURA 8. Na terceira campanha de coleta foram escolhidos seis pontos a partir da malha estabelecida na campanha anterior. Todas as amostras foram coletadas usando uma draga de Ekman segundo os procedimentos da United States Environmental Protection Agency (USEPA) em 1992.

Para terceira campanha de coleta foram escolhidos seis pontos, dispostos de tal maneira que abrangessem o viveiro como um todo, permitindo realizar uma repetição de pontos que apresentaram uma variação significativa nas concentrações de alguns íons metálicos. A redução do número de pontos de coleta deveu-se à pequena dimensão do viveiro e os custos das análises. Ressalta-se que, após a análise de variância os dados da segunda campanha não apresentaram variações significativas.

Foram montadas câmaras de sedimentação (“armadilhas”) para todas as campanhas de coleta com a finalidade de observar-se o processo de ressuspensão do sedimento,

possibilitando a verificação de alguma remobilização dos metais. Para estas câmaras foram confeccionados tubos cilíndricos de acrílico com as seguintes dimensões:

$$\phi_{\text{int}} = 5,1\text{cm} ; V = 1\text{L} ; h = 46\text{ cm} \quad (04\text{ tubos}) \text{ e}$$

$$\phi_{\text{int}} = 9,7\text{cm} ; V = 2\text{L} ; h = 32\text{ cm} \quad (01\text{ tubo}).$$

Estes tubos foram colocados próximos aos pontos de coleta 12 e 13 do sedimento e submersos até ~20 cm do fundo. Os tubos foram cheios com água destilada e as extremidades inferiores mantidas fechadas. Durante a coleta foram mantidos na posição vertical. Na primeira fase do trabalho (fevereiro de 1996), os quatro tubos foram colocados por 48 e 96 horas. Na segunda fase (fevereiro de 1997), os cinco tubos, com as dimensões acima descritas, foram imersos no viveiro por 64 horas. Finalmente, na terceira campanha de coleta (dezembro de 1997) somente os quatro primeiros tubos ficaram imersos no viveiro por 24 horas.

3.1.5 Sondagem, análise granulométrica e batimetria

Com a finalidade de comprovar que a área em estudo foi um vasto manguezal, realizou-se uma sondagem de reconhecimento utilizando um trado, com uma profundidade de 7,20m no ponto P3 (FIGURA 5, p.18). Foi ainda feito um ensaio granulométrico, utilizando-se peneiras de 40 a 200 mesh.

O estudo batimétrico foi efetuado usando-se um barco a remo, demarcando-se os pontos equidistantes 10m um do outro e, em seguida, atravessando o viveiro de um lado a outro e medindo a profundidade com auxílio de uma régua, sendo construído o mapa planialtimétrico (FIGURA 8).

3.2 PROCEDIMENTO DE LABORATÓRIO

3.2.1 Análise de água

Cada amostra de água coletada foi tratada segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992) para as análises físicas, químicas e bacteriológicas, sendo que, para estas últimas, também foi utilizada a norma L5.218 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) editada em 1993.

No caso dos metais, o tratamento padrão é com digestão ácida. No entanto, devido à salinidade das amostras, foi necessário utilizar-se a resina Chelex 100 para minimizar os efeitos da presença do sódio no ICP-AES.

Tomou-se 100mL da amostra de água, transferiu-se para bquer de 400mL, levou-se para um banho de ultrassom para homogeneização e, em seguida, adicionou-se 5 mL de HNO₃ (Suprapur-Merck); levou-se, então, para placa de aquecimento ($\approx 200^{\circ}$ C), reduzindo o volume a 30,0mL, aproximadamente. Após este tratamento, deixou-se a amostra esfriar à temperatura ambiente, transferindo-a para balão de 100mL, fazendo-se ajuste de pH. O pH que após tratamento encontrava-se em torno de 1,0 foi ajustado para o intervalo entre 6-8 pela adição de NH₄OH concentrado (Merck-p.a.). Após este ajuste, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50,0mL e passada na coluna Chelex 100, com as seguintes condições: vazão 1,0mL/min, massa da resina 1,0g e concentração ácida de 1,5M. Inicialmente passou-se acetato de sódio 0,5M para tamponar, a resina em pH entre 6-8, e em seguida transferiu-se 50mL da amostra. Para remover os metais retidos na resina passou-se 50,0mL de HCl 1,5M e, posteriormente, armazenou-se a amostra em recipiente de polietileno para leitura no ICP-AES.

Os brancos foram preparados exatamente da mesma forma que as amostras, utilizando-se água ultrapura para permitir a determinação de traços. As soluções de multielementos para calibração foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque.

3.2.2 Análise de substâncias húmicas

Após a coleta, as amostras de água foram levadas imediatamente para o laboratório e filtradas. Foi usado um filtro de 0,45 μ m (GFC), sendo o pH ajustado para 8. As amostras foram lidas a 420 nm contra um branco de água destilada, usando-se cubeta de 5 cm. Das substâncias húmicas (SH's) retiradas do sobrenadante do sedimento, foram tomados 4L e liofilizados. Da amostra liofilizada foram tomadas diferentes quantidades, dissolvidas em água e estabelecida a curva de calibração da FIGURA 14 (p.84). A substância húmica obtida da liofilização foi considerada equivalente a dissolvida na água natural e serviu como padrão.

No caso do sedimento, tomou-se 8kg em balde, adicionou-se 7L de NaOH 0,5M, homogeneizou-se e deixou-se em repouso por 12 horas. Após este período, o sobrenadante contendo as SH's foi retirado. Tomou-se 1,7L das SH's e adicionou-se 150mL de HCl (1:4) até pH 1. A amostra ficou em repouso por 24 horas para formação do precipitado dos AH's. Por filtração, separou-se os AH's dos ácidos fúlvicos (AF's) que permaneceram dissolvidos. Após a filtração, os papéis de filtro, previamente tarados, foram levados à estufa a 105° C por 1 hora, em seguida resfriados e pesados. Depois foram tomadas 0,2g da amostra de AH'S em duplicata, calcinadas, dissolvidas em HCl (1+5) e os íons metálicos determinados no ICP-AES.

3.2.3 Identificação e análise dos organismos

As principais atividades foram desenvolvidas "in loco" e na Fundação ITEP. A triagem, separação e identificação das espécies foram realizadas no Setor de Bentos do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), pelo biólogo José Carlos Nascimento de Barros.

As amostras de peixes, coletadas por FREIRE* em 1998, foram preparadas pelo Método por Incineração da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) editada em 1987 e, seguida da determinação dos metais por ICP-AES.

3.2.4 Análise do sedimento

No caso dos sedimentos, o tratamento foi feito seguindo as técnicas clássicas mais adequadas: ataque ácido (HF/HNO₃/HCl) e a fusão alcalina, considerando os elementos a serem analisados e as especificidades da amostra.

Antes de iniciadas as análises foram feitos testes de granulometria utilizando peneiras de 100 e 200 mesh, definindo-se o uso de peneira de 200 mesh, com malha de aço inox.

Todas as amostras foram secas em estufa a 105⁰ C por 24 horas até peso constante e calcinadas a 550⁰ C até peso constante. Este procedimento adotado deveu-se ao fato das amostras apresentarem um alto teor de matéria orgânica, devido à presença das substâncias

* FREIRE, I. (1998). (UFPE. Departamento de Nutrição). / Dissertação (Mestrado) em elaboração /

húmicas. A escolha da temperatura de calcinação foi feita em função dos elementos a serem analisados e teve por objetivo minimizar as perdas por volatilização (BOCK, 1979), as quais dependem da temperatura, da forma na qual o analito está presente e do ambiente químico. De maneira geral, são toleradas temperaturas de 450 a 550° C para elementos que não são muito voláteis (HOENIG & KERSABIEC, 1996). No caso das “armadilhas”, as amostras foram filtradas com papéis de filtro quantitativo (Marca Whatman), previamente secos em estufa a 105° C, por 1 hora, e pesados. Após a filtração, os papéis foram novamente à estufa e pesados, obtendo-se, então a quantidade do sedimento retido nas armadilhas. Em seguida, os papéis foram carbonizados e calcinados.

A fusão alcalina foi realizada com metaborato de lítio (puríssimo e purum da Fluka). Após alguns testes, optou-se pela relação 1:5, visando-se otimizar a razão amostra/fundente. Assim, foram tomadas 0,2500g da amostra e 1,2500g de metaborato de lítio, realizando-se a fusão na mufla a 1000° C por 30 minutos. A rotina consiste em resfriar a temperatura ambiente e dissolver o material vitrificado com 50mL de solução de HCl (1+5). Tomar o material dissolvido para balão volumétrico de 250mL e completar com água extrapura (Milli-Q).

A dissolução ácida foi feita tomando-se, após secagem e calcinação, 0,5g da amostra em cadinho de teflon, adicionando-se, em seguida, os seguintes ácidos concentrados: 3mL de HNO₃, 0,5 mL de HClO₄ e 4mL de HF. Os cadinhos de teflon foram, então, vedados e imersos em banho-maria por 1 hora. Depois, os cadinhos foram cuidadosamente abertos e levados à secura na chapa quente. Em seguida, foram tratados por três vezes com 10mL de HNO₃ 1N, levando-se todas as vezes à secura. Finalmente, foi tomado o resíduo na solução de 10 ml de HNO₃ 1N, transferido para balão volumétrico de 100mL e completado o volume com o próprio ácido.

3.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO: VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS

As primeiras avaliações feitas, mostradas na FIGURA 7 (p.26), permitiram definir, de uma forma bastante razoável, os metais-traço contaminantes e o melhor tratamento analítico a ser dado àquele tipo de sedimento. No entanto, considerando-se os métodos e os interferentes existentes, foi necessário fazer uma abordagem estatística para avaliar o grau de incerteza com que se estava trabalhando. Com este objetivo foi adquirido um padrão certificado

internacional da Community Bureau of Reference (BCR n° 625, identificado como CRM 277-Estuarine sediment). Assim, foi possível validar o método analítico para a análise de sedimento estuarino.

3.3.1 Validação do método para análise de sedimento de estuário

A validação de um método analítico usando Materiais Certificados de Referência visa determinar a precisão e exatidão do método escolhido e compará-la com os resultados obtidos nos programas interlaboratoriais.

A validação do método foi feita, segundo KANE (1992), baseada nas diretrizes estabelecidas pela International Organization for Standardization (ISO) em 1989, baseadas nos trabalhos de SUTARNO & STEGER (1985). Os autores consideraram as diferenças qualitativas entre as concentrações recomendadas e certificadas.

3.3.1.1 Amostras certificadas

Para uso deste método foram consideradas as seguintes definições:

$$\text{Média} = \bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i / n$$

$$\text{Desvio padrão estimado} = S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}}$$

Validação da exatidão:

$$| \bar{X} - V_R | \leq 2S_{LC}$$

\bar{X} - média de replicatas analisadas pelo método que está sendo validado;

V_R - concentração certificada e

S_{LC} - desvio padrão “entre laboratórios”, quando cada laboratório usa um método de sua escolha .

Validação na precisão:

$$F_C > F = \frac{S_w^2}{S_{rc}^2}$$

Se $F \leq F_c$, o método analítico é suficientemente preciso;

Se $F > F_c$, o método analítico não é tão preciso quanto aquele usado para certificação do material;

S_{rc} - desvio padrão conjunto “intralaboratório”, quando cada laboratório usa um método de sua escolha;

S_w - desvio padrão (intralaboratório) das medidas pelo método que está sendo validado e

F_c - valor crítico da distribuição F.

O resultado de todos os metais certificados está apresentado na TABELA 8. O cálculo relativo ao cromo é mostrado como exemplo.

Cromo (Dados de S_{lc} , V_r , S_{rc} → BCR Information)

Exatidão

$$S_{lc} = 9,87 \quad ; \quad S_{rc} = 7,79$$

$$\bar{X} = 191,34$$

$$V_r = 191,99$$

$$| \bar{X} - V_r | = 0,65 < 2 \times 9,87$$

$$| 191,34 - 191,99 | = 0,65 \leq 19,74 \rightarrow \text{validado na exatidão}$$

Precisão

$$S_w = 7,33$$

$$S_{rc} = 7,79529$$

$$F = \frac{(7,33)^2}{(7,79529)^2} = 0,89$$

$$F_c \ 8, \ 54 = 2,10$$

$F \leq F_c \rightarrow$ validado na precisão

TABELA 8 - Dados da validação dos elementos certificados

Metal	Exatidão	Precisão
Cromo	$0,65 \leq 19,74$ Validado	$0,89 \leq 2,10$ Validado
Chumbo	$4,48 \leq 8,16$ Validado	$21,49 > 2,18$ não validado
Zinco	$57,02 > 43,46$ não validado	$8,68 > 2,10$ não validado

Pelo que foi demonstrado, os resultados, de forma geral, estão bem ajustados, exceto a validação da precisão para o chumbo. No caso do zinco, embora não validado, os resultados estão muito próximos do ajuste proposto, principalmente, observando-se que o intervalo de confiança assumido foi de 95%.

3.3.1.2 Amostras não certificadas

Quando na amostra de referência não existirem concentrações bem definidas, a validação para a exatidão pode ser realizada da seguinte maneira:

$$| \bar{X} - V | \leq 4 S_w$$

onde:

V é a concentração recomendada;

\bar{X} - média de replicatas analisadas pelo método que está sendo validado e

S_w - desvio padrão (intralaboratório) das medidas pelo método que está sendo validado.

Segundo SUTARNO & STEGER (1985), a precisão do método pode ser verificada como estabelecido, isto é:

$$F_0 > F = \frac{S_w^2}{S_{rc}^2} \text{ ou } \frac{S_w^2}{\sigma_{rc}^2}$$

Neste caso $4S_w$ é estatisticamente igual a $4\sigma_{rc}$ ou $4S_{rc}$, isto é, o limite superior de $| \bar{X} - V_R |$ para a aceitação do método não é significativamente elevado. A vantagem da equação acima é que, para ser aceito, um método com alta precisão deve também ter uma grande exatidão.

A TABELA 9 mostra o resultado de alguns elementos estudados. O cálculo do alumínio é apresentado como exemplo.

Resultados BCR Information (Comission of the European Communities, 1988)

Alumínio

Concentração (mg/g)	s	n
46,2	1,4	6
49,0	2,0	5
47,1	1,0	5
48,7	0,24	5

$$V = 47,75 \quad ; \quad S_{1c} = 1,33 \quad ; \quad S_{rc} = 1,33$$

$$\bar{X} = 46,2$$

$$S_w = 2,3$$

Exatidão

$$| 47,75 - 46,2 | = 1,55 < 4 \times 2,3$$

$$1,55 < 9,2 \rightarrow \text{validado na exatidão}$$

Precisão

$$F = \frac{(2,3)^2}{(1,33)^2} = 2,99$$

$$F_c(9,21) = 2,93$$

$$F_0 \cong F \rightarrow \text{pode ser considerado validado}$$

TABELA 9 - Dados da validação de alguns elementos não certificados

Metal	Exatidão	Precisão
Alumínio	Validado	Validado
Cálcio	Validado	Validado
Ferro	Validado	Não validado
Magnésio	Validado	Validado
Manganês	Validado	Validado
Silício	Validado	Validado
Titânio	Validado	Validado

As TABELAS 10 e 11 mostram os resultados das onze leituras realizadas no ICP-AES do padrão certificado, após fusão com metaborato de lítio e dissolução com HCl (1+5).

TABELA 10 - Análises de padrão certificado BCR nº 625 (sedimento estuarino-CRM 277)

Metais	Cr	Mn	Zn	Pb
valor certificado(mg/kg)	192,00	1.600,00	547,00	146,00
CRM 277-1 (29/11/96)	189,00	1.425,00	484,90	138,70
Erro absoluto	-3,00	-175,00	-62,10	-7,30
Erro relativo	-1,56%	-10,94%	-11,35%	-5,00%
CRM 277-2 (29/11/96)	178,40	1.408,00	500,00	147,80
Erro absoluto	-13,60	-192,00	-47,00	1,80
Erro relativo	-7,08%	-12,00%	-8,59%	1,23%
CRM 277-1 (17/01/97)	186,74	1.400,73	454,39	119,10
Erro absoluto	-5,26	-199,27	-92,61	-26,90
Erro relativo	-2,74%	-12,45%	-16,93%	-18,42%
CRM 277-2 (17/01/97)	196,78	1.405,10	520,80	144,79
Erro absoluto	4,78	-194,90	-26,20	-1,21
Erro relativo	2,49%	-12,18%	-4,79%	-0,83%
CRM 277-3 (17/01/97)	189,27	1.423,45	465,75	168,82
Erro absoluto	-2,73	-176,55	-81,25	22,82
Erro relativo	-1,42%	-11,03%	-14,85%	15,63%
CRM 277-1 (24/01/97)	187,26	1.442,68	481,48	137,98
Erro absoluto	-4,74	-157,32	-65,53	-8,02
Erro relativo	-2,47%	-9,83%	-11,98%	-5,50%
CRM 277-2 (24/01/97)	202,20	1.412,09	493,71	142,00
Erro absoluto	10,20	-187,91	-53,29	-4,00
Erro relativo	5,31%	-11,74%	-9,74%	-2,74%
CRM 277-3 (24/01/97)	193,11	1.408,60	498,95	146,37
Erro absoluto	1,11	-191,40	-48,05	0,37
Erro relativo	0,58%	-11,96%	-8,78%	0,25%
CRM 277-4 (24/01/97)	199,32	1.418,21	507,69	152,92
Erro absoluto	7,32	-181,79	-39,31	6,92
Erro relativo	3,81%	-11,36%	-7,19%	4,74%
CRM 277-1 (25/03/97)	173,10	1.384,00	490,40	145,80
Erro absoluto	-18,90	-216,00	-56,60	-0,20
Erro relativo	-9,84%	-13,50%	-10,35%	-0,14%
CRM 277-2 (25/03/97)	197,26	1401,27	529,44	125,80
Erro absoluto	5,26	-198,73	-17,56	-20,20
Erro relativo	2,74%	-12,42%	-3,21%	-13,84%
Média	190,22	1.411,74	493,41	142,73
Erro relativo médio	3,64	11,77	9,80	6,21
S	8,85	15,43	22,00	13,12
S relativo (%)	4,65	1,09	4,46	9,19

TABELA 11 - Análises de padrão certificado BCR nº 625 (sedimento estuarino-CRM 277).

Metais	Si	Fe	Mg	Ti	Al	Ca
valor certificado(mg/kg)	230.000,0	45.500,0	10.000,0	3.000,0	48.000,0	60.000,0
CRM 277-1 (29/11/96)	231.200,0	-	9390,00	3420,00	50.600,0	60.900,0
Erro absoluto	1.200,0	-	-610,000	420,000	2600,000	900,000
Erro relativo	0,52%	-	-6,10%	14,00%	5,42%	1,50%
CRM 277-2 (29/11/96)	224.800,0	-	9.470,0	3.340,0	46.700,0	62.000,0
Erro absoluto	-5200,00	-	-530,00	340,00	-1300,00	2000,00
Erro relativo	-2,26%	-	-5,30%	11,33%	-2,71%	3,33%
CRM 277-1 (17/01/97)	228.940,9	47.885,4	9.559,6	3.310,0	46.574,6	59.419,8
Erro absoluto	-1059,07	2385,355	-440,405	310,031	-1425,376	-580,217
Erro relativo	-0,46%	5,24%	-4,40%	10,33%	-2,97%	-0,97%
CRM 277-2 (17/01/97)	227.018,5	47.011,5	10.992,7	3.347,6	48.846,6	58.546,0
Erro absoluto	-2981,48	1511,53	992,66	347,61	846,56	-1454,04
Erro relativo	-1,30%	3,32%	9,93%	11,59%	1,76%	-2,42%
CRM 277-3 (17/01/97)	224.659,2	46.836,8	9.323,7	3.201,7	45.351,3	57.759,5
Erro absoluto	-5340,79	1336,77	-676,34	201,68	-2648,72	-2240,48
Erro relativo	-2,32%	2,94%	-6,76%	6,72%	-5,52%	-3,73%
CRM 277-1 (24/01/97)	234.533,4	43.472,6	9.515,9	3.276,8	43.385,2	56.885,7
Erro absoluto	4.533,4	-2027,44	-484,10	276,83	-4614,82	-3114,30
Erro relativo	1,97%	-4,46%	-4,84%	9,23%	-9,61%	-5,19%
CRM 277-2 (24/01/97)	227.805,0	44.827,0	9.725,6	3.346,7	44.695,9	58.764,4
Erro absoluto	-2195,04	-673,02	-274,38	346,73	-3304,09	-1235,58
Erro relativo(%)	-0,95%	-1,48%	-2,74%	11,56%	-6,88%	-2,06%
CRM 277-3 (24/01/97)	229.814,8	44.564,8	9.734,4	3.372,9	44.652,2	57.890,6
Erro absoluto	-185,25	-935,16	-265,64	372,95	-3347,78	-2109,41
Erro relativo(%)	-0,08%	-2,06%	-2,66%	12,43%	-6,97%	-3,52%
CRM 277-4 (24/01/97)	228.766,2	45.220,2	9.760,6	3.390,4	45.132,8	58.327,5
Erro absoluto	-1233,83	-279,80	-239,43	390,42	-2867,18	-1672,49
Erro relativo(%)	-0,54%	-0,61%	-2,39%	13,01%	-5,97%	-2,79%
CRM 277-1 (25/03/97)	-	50.800,0	8.110,0	3.253,0	46.090,0	59.900,0
Erro absoluto	-	5300,00	-1890,00	253,00	(1.910,0)	(100,0)
Erro relativo	-	11,65%	-18,90%	8,43%	-3,98%	-0,17%
CRM 277-2 (25/03/97)	-	43172,50	7829,11	3121,42	43898,20	58156,17
Erro absoluto	-	-2327,50	-2170,89	121,42	-4101,80	-1843,83
Erro relativo	-	-5,12%	-21,71%	4,05%	-8,55%	-3,07%
Média	228.615,3	45.976,7	9.401,0	3.307,3	45.993,3	58.959,1
Erro relativo médio	1,2	4,097	7,794	10,244	5,486	2,614
S	3.096,1	2.417,1	840,6	88,2	2.145,6	1.491,4
S relativo (%)	1,4	5,3	8,9	2,7	4,7	2,5



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DA SONDAGEM E BATIMETRIA

4.1.1 Sondagem

No dia 01 de novembro de 1996, foi realizada uma sondagem de reconhecimento, por técnicos do Departamento de Engenharia Civil da Fundação ITEP, utilizando um trado de $\phi = 4''$, até uma profundidade de 7,20m. O local escolhido situa-se entre as habitações propriamente ditas e os viveiros no ponto P3 (FIGURA 5). Assim, pretendeu-se identificar o tipo de solo, a fim de caracterizar a área como tipicamente de mangue, que vem sofrendo aterros constantes. Os resultados do ensaio granulométrico são apresentados na TABELA 12.

Os resultados mostraram a existência de aterros, considerando a presença de areia média e fina, argilosa e restos de construção nos primeiros 1,80m. A partir deste ponto, a argila orgânica, siltosa, com pouca areia fina (1,80m a 6,30m) e, em seguida, a argila orgânica turfosa (6,30 a 7,20m) demonstram a existência de uma área tipicamente de manguezal, que vem sofrendo processos de aterramento. Esta avaliação foi extremamente importante, uma vez que a pesquisa está relacionada fundamentalmente com o tipo de solo da área.

TABELA 12 - Análise granulométrica do sedimento da Comunidade do Caranguejo

Profundidade	Amostras	Descrição
0,90m	1 2 3	Areia média e fina, pouco argilosa com matéria orgânica, cinza escuro com restos de construção
1,80m	4 5 6	Areia média e fina, argilosa, com matéria orgânica, cinza escuro, com restos de construção
2,70m	7 8 9	Argila orgânica, siltosa, com areia fina e média, preta
3,60m	10 11 12	Argila orgânica, siltosa, com pouca areia fina e média, cinza escuro
5,40m	13 14 15 16 17 18	Argila orgânica, siltosa, pouco turfosa, cinza escuro
6,30m	19 20 21	Argila orgânica, siltosa, com pouca areia média e fina, cinza escuro
7,20m	22 23 24	Argila orgânica turfosa, com pouca areia fina e média, cinza escuro

4.1.2 Batimetria

Relativamente ao levantamento batimétrico, o mapa planialtimétrico, representado na FIGURA 8, mostra o perfil do viveiro estudado. Pode-se observar que o viveiro é extremamente raso, com profundidade média de 30cm, apresentando as zonas mais profundas nas portas de entrada e saída das águas, respectivamente 1m e 2m.

4.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS E BACTERIOLÓGICAS DA ÁGUA DO VIVEIRO

4.2.1 Análises físicas e químicas

As amostras de água do viveiro foram coletadas nos períodos de julho a dezembro de 1996, janeiro a março de 1997 e dezembro de 1997 a março de 1998, com seus resultados apresentados nas TABELAS 13, 14 e 15. Estes períodos correspondem ao tempo entre o

enchimento do viveiro e o período da “despesca”. A data de 28/02/96 refere-se à avaliação exploratória, visando definir pontos de coleta e características do sedimento.

TABELA 13 - Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de fevereiro a dezembro de 1996

DETERMINAÇÕES/ DATA	28/02/96	17/07/96	07/08/96	30/09/96	18/12/96
Temperatura (° C)		26	29		
pH	8,8	7,4	8,3	8,7	8,3
Cor (em uH)	80			>100	50
Turbidez (em uT)	7			6	5,6
Cond. Específica a 25°C(em $\mu\text{S}/\text{cm}$)	>20.000	8.490	9.100	>20.000	>20.000
Nitrogênio total (mg/L)		11,0	17,0		
Nitritos (mg/L NO_2)	<0,01			<0,01	
Nitratos (mg/L N)	<0,01			<0,01	
Fósforo total (mg/L)	0,3		0,4	-	
Sulfeto de hidrogênio	Ausência			Ausência	Ausência
Dióxido de carbono livre (mg/L CO_2)	N.D.				N.D.
Oxigênio dissolvido (mg/L) Superfície			9,4		
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)			<10		
Alcalinidade de hidróxido (mg/L CaCO_3)	0,0				0,0
Alcalinidade de carbonato (mg/L CaCO_3)	72,6				35,0
Alcalinidade de bicarbonato (mg/L CaCO_3)	47,4				98,8
Cloretos (mg/L Cl)	13.050		4.254	14.136	16.794
Sulfatos (mg/L SO_4)	246			1.929	2.445
Sólidos totais a 105°C (mg/L)	31.687			27.452	34.245
Sólidos dissolvidos a 180°C (mg/L)	27.422			26.999	31.802
Sílica (mg/L SiO_2)	3,8	8,3	7,2	5,3	3,8
Zinco (mg/L Zn)	0,01	0,01			
Cromo total (mg/L Cr)	<0,01	-			
Manganês (mg/L Mn)	0,06	0,40			
Chumbo (mg/L Pb)	<0,09	<0,09			
Cobre (mg/L Cu)	0,04	<0,03			
Alumínio (mg/L Al)	0,06	-			
Ferro total (mg/L Fe)	0,71	<0,01			

Nota: N.D.= não detectável

TABELA 14 - Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de janeiro a março de 1997

DETERMINAÇÕES/ DATA	29/01/97	05/02/97	13/02/97	19/02/97	24/03/97
Temperatura (° C)	26	25	27	29	
pH	8,0	8,5	8,9	8,4	8,3
Cor (em uH)	40	30	40	>100	>100
Turbidez (em uT)	1,5	5	3,1	30	6,5
Cond. Específica a 25°C(em $\mu\text{S}/\text{cm}$)	>20.000	>20.000	>20.000	>20.000	>20.000
Nitrogênio total (mg/L)	N.D	N.D.	N.D.	N.D.	
Nitritos (mg/L NO_2)	< 0,01	< 0,01	< 0,01		
Nitratos (mg/L N)	< 0,01	< 0,01	< 0,01		
Sulfeto de hidrogênio	presença	ausência	presença	presença	Ausência
Dióxido de carbono livre (mg/L CO_2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Oxigênio dissolvido (mg/L)		5,8		7,0	
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)	19				
Alcalinidade de hidróxido (mg/L CaCO_3)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Alcalinidade de carbonato (mg/L CaCO_3)	42,6	72,8	62,8	20,0	22,6
Alcalinidade de bicarbonato (mg/L CaCO_3)	111,2	99,3	48,5	110,0	98,7
Cloretos (mg Cl^-/L)	14.313	16.750	9.616	9.439	12.894
Sulfatos (mg SO_4^-/L)	1.885	2.577	1.227	1.127	
Sólidos totais a 105°C (mg/L)	29.591	32.633			26.025
Sólidos dissolvidos a 180°C (mg/L)	26.871		19.120		25.276
Sílica (mg SiO_2/L)	< 4,0	< 4,0	< 4,0		1,13
Zinco (mg Zn /L)	0,05	0,04	0,03	0,04	0,48
Cromo total (mg Cr /L)	0,02	0,03	0,01	0,09	
Manganês (mg Mn /L)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,41
Chumbo (mg Pb /L)	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	0,27
Cobre (mg Cu /L)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	
Alumínio (mg Al /L)	0,23	0,19	0,13	0,73	0,62
Ferro total (mg Fe /L)	0,29	0,22	0,13		0,79

Nota: N.D. = não detectável

TABELA 15 - Análises físicas e químicas da água do viveiro realizadas no período de julho de 1997 a março de 1998.

DATA/ DETERMINAÇÕES	21/07	18/08	15/09	13/10	10/11	01/12	05/01	02/02	02/03
Temperatura (° C)	27	26,8	29	29	29,8	30	32	32	30
Salinidade (‰)	12,5	20,5	24,4	27,5	32,1	31,6	28,2	28,4	32,6
pH (campo)	6-7	7-8	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9
pH (laboratório)	7,8	7,7	8,1	8,6	8,8	8,6	8,6	8,5	8,4
Cor (em uH)	80	50	100	>100	>100	>100		60	60
Turbidez (em uT)	7,0		5,7	4,0	3,0	12,3		7,7	1,0
Nitrogênio total (mg/L)	1,1	1,6	2,4	4,7	2,6	3,8	2,8	2,6	
Nitritos (mg/L NO ₂)	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	
Nitratos (mg/L N)	0,2	ND	ND	ND	ND	0,1		0,1	
Fósforo total (mg/L)	0,6	0,9	0,6		0,8		0,9		1,0
Dióxido de carbono livre (mg/L CO ₂)	5,5	2,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	N.D.
Oxigênio dissolvido (mg/L) Superfície	6,1	6,9	10,6	12,0	8,0	9,4	3,6	8,4**	8,8
Oxigênio dissolvido (mg/L) Fundo	5,3	2,8		2,6	3,6		1,8	5,9	
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)	<10	<10	18	20,4	30	20,3	<10		12,3
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	441	816,3	545	2.985,0	2.758,6	2.361,0	2.239,0	2.549	1.030
Óleos e Graxas (mg/L)	1,0	3,5	1,9	8,6	4,0	9,0	3,9	3,3	2,2
Alcalinidade de carbon. (mg/L CaCO ₃)	0	0	17,6	40,0	70,0	40,0			60,0
Alcalinidade de bicarb. (mg/L CaCO ₃)	69,1	109,6	114,7	85,0	55,0	86,3			85,0
Cloretos (mg/L Cl)	3.780	1.150	12.571	15.376	17.947	17.592		18.257	18.834
Sulfatos (mg/L SO ₄)	531	1.568	1.930	2.240	2.830	2.683		3.040	2.733
Sólidos totais a 105°C (mg/L)	7.562	24.424	28.203					33.893	37.460
Sólidos dissolvidos a 180°C (mg/L)	2.064	22.668	27.925					32.833	36.396
Sílica (mg/L)	11,3	2,1	6,3	3,6	9,8	2,8	2,9	3,4	2,2
Zinco (mg/L Zn)	<0,01	<0,01		0,19		0,13		0,09	0,15
Cromo total (mg/L Cr)	<0,01	<0,01		0,01	0,02	<0,01		<0,01	0,01
Manganês (mg/L Mn)	0,066	0,053		0,137	0,089	0,161		0,004	0,06
Chumbo (mg/L Pb)	<0,09	<0,09		<0,09	<0,09	<0,09		<0,09	<0,09
Alumínio (mg/L Al)	0,25	<0,04		1,06	0,28	<0,04		0,53	0,54
Ferro total (mg/L Fe)	0,48	0,36			0,21				

Nota: N.D. = não detectável

** = entrada de oxigênio

Os resultados de DQO, DBO, Nitrogênio total e Fósforo total mostram-se consistentes com o lançamento de esgoto bruto na rede de drenagem urbana, caracterizando a área estudada como tipicamente urbana sem esgotamento sanitário. Assim, a contribuição das “encostas” para DBO, DQO, N e P na drenagem reflete o resultado da erosão do solo, a lixiviação de nutrientes do solo e detritos, além do transporte através da drenagem de vários resíduos acumulados no período seco, conduzindo a problemas com fontes de poluição não pontuais. Os resultados apresentados nas TABELAS 13, 14 e 15 registram que o ambiente aquático é tipicamente de estuário, com pH em torno de 8,0, condutância específica > 20.000 μ S e salinidade de 30‰. Já os resultados de turbidez e cor são coerentes com uma transparência com Disco de Secchi de 40cm.

Os parâmetros como OD, alcalinidade total, transparência e nutrientes são importantes para o monitoramento de cultivo de peixes (PILLAY, 1992; TAVARES, 1994). A TABELA 15 mostra os resultados da análise da água de forma mais detalhada. O pH em torno de 8,0 situa-se na faixa mais adequada para crescimento do peixe. Com relação à salinidade, a variação na faixa de 12 a 32‰ caracteriza uma água que varia de mixoeuhalina a euhalina. No caso do OD, os valores encontram-se, em média, acima de 4mg/L apresentando boas condições para a criação de organismos aquáticos. Finalmente, com relação aos nitrogênio e enxofre pode-se concluir que os resultados de nitrato e nitrito estão bem abaixo da faixa em que podem se tornar letais; com relação ao enxofre, a alta salinidade conduz a altas concentrações de sulfato, mas a ausência de H₂S não limita o crescimento dos peixes.

Nas TABELAS 13, 14 e 15 cabe, ainda, observar o comportamento da sílica. Nas TABELAS 13 e 14 nota-se uma certa variação nas concentrações da sílica, mas os resultados não ficam muito claros, seja devido a não regularidade das amostragens, seja em razão de problemas analíticos. No entanto, na TABELA 15 é possível perceber uma certa regularidade dos dados, considerando-se que todas as coletas foram realizadas na maré de sizígia. A primeira coleta de julho corresponde ao primeiro mês após o enchimento do viveiro e a de março ao último mês antes da “despesca”.

O processo talvez possa ser explicado pelo fato do viveiro ser um sistema praticamente fechado. A sílica particulada ocupa um papel relevante, seja na formação da carapaça das diatomáceas, seja na adsorção de partículas inorgânicas ou complexos

orgânicos. Foi observado por SILVESTRE (1997) que na estação seca a sílica pode ter sido o fator limitante ao crescimento das diatomáceas.

4.2.2 Análises bacteriológicas

As amostras de água do viveiro foram coletadas durante os anos de 1996, 1997 e 1998, sendo seus resultados indicados nas TABELAS 16, 17 e 18.

TABELA 16 - Análise bacteriológica de amostras de água coletadas em 28.02.96

Pontos de coleta/ Determinações	Rio Capibaribe	Viveiro Maior	Viveiro próximo ao Viveiro maior
Coliformes totais (NMP/100ml)	$2,4 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Coliformes fecais (NMP/100ml)	$2,4 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$
<i>Escherichia coli</i> (em 100ml)		presença	presença
Identificação (grupo Coliforme)		<i>Proteus sp</i>	<i>Enterobacter</i> <i>Citrobacter</i>
<i>Clostridium perfringens</i> (em 100ml)		Ausência	Ausência
<i>Staphylococcus aureus</i> (em 100ml)		Ausência	Ausência
<i>Pseudomonas sp</i> (em 100ml)		Ausência	Ausência
<i>Salmonella sp</i> (em 100 ml)		Ausência	Ausência

TABELA 17 - Análise bacteriológica de amostras de água coletadas em fevereiro de 1997

Pontos de coleta/ Determinações	Viveiro
Coliformes totais (NMP/100ml)	17,0
Coliformes fecais (NMP/100ml)	4,0
<i>Escherichia coli</i> (em 100ml)	
Identificação (grupo Coliforme)	
<i>Clostridium perfringens</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Staphylococcus aureus</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Pseudomonas sp</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Salmonella sp</i> (em 100 ml)	Ausência

TABELA 18 - Análise das amostras de água coletadas em março de 1998

Pontos de coleta/ Determinações	Viveiro
Coliformes totais (NMP/100ml)	5×10^3
Coliformes fecais (NMP/100ml)	5×10^3
<i>Escherichia coli</i> (em 100ml)	$1,1 \times 10^2$
Identificação (grupo Coliforme)	-
<i>Clostridium perfringens</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Staphylococcus aureus</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Pseudomonas sp</i> (em 100ml)	Ausência
<i>Salmonella sp</i> (em 100 ml)	Ausência

O resultado da análise bacteriológica realizada em fevereiro de 1996 (TABELA 16) foi positivo para coliformes fecais, com a presença da bactéria *Escherichia Coli*, que é encontrada no intestino de todos os animais de sangue quente, incluindo os humanos (LAWS, 1993). Embora com valores muito acima dos aceitos pela Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986 do CONAMA, este resultado era esperado, uma vez que a área estudada não tem esgotamento sanitário. O tempo de sobrevivência da *Escherichia Coli* na água salina é menor que na água doce (FUJIOKA et al., 1981), considerando-se que a multiplicação desta bactéria em sistemas aquáticos parece ser rara, sua presença indica a evidência de poluição fecal recente. As análises das amostras do viveiro realizadas em 1997 (TABELA 17) indicaram uma significativa redução nos valores de coliformes fecais, já as coletas realizadas em 1998 (TABELA 18) reproduzem o resultado de 1996. No entanto, estes resultados não são significativos, uma vez que as análises não foram realizadas com a periodicidade indicada. Contudo, ratificam os dados já encontrados no estudo da Companhia Pernambucana de Meio

Ambiente (CPRH) editado em 1992, sobre a contaminação do estuário do rio Capibaribe por coliformes.

4.3 RESULTADOS DA IDENTIFICAÇÃO DE ALGUNS ORGANISMOS E ANÁLISE DOS PEIXES

Durante o período de 04 a 16 de abril de 1996 foram coletados exemplares de peixes, de moluscos gastrópodes e de cracas (Striatobalanus) em viveiros da Comunidade do Caranguejo, tendo-se identificado quatro famílias de organismos.

Os organismos coligidos foram, assim, identificados e agrupados:

- Filo Vertebrata

Classe Pisces

Família Centropomidae

Centropomus undecimalis (Block, 1792) - Camurim

Família Mugilidae

Mugil curema (Cuvier e Valenciennes, 1936) - Tainha

Mugil lisa (Cuvier e Valenciennes, 1936) - Curimã

- Filo Crustacea

Classe Maxillopoda (Dahl, 1956)

Subclasse Cirripedia (Burmeirster, 1834)

Ordem Thoracica (Darwin, 1854)

Família Archaeobalanidae (Newman e Ross, 1976)

Chirona (Strialobalanus) amaryllis (Darwin, 1854)

- Filo Mollusca
 - Classe Gastropoda
 - Ordem Littorinina (Gray, 1840)
 - Família Littorinidae (Gray, 1840)
 - Littorina angulifera* (Lamarck, 1822)

Alguns estudos têm evidenciado a concentração de cobre em peixes estuarinos ou criados em cativeiros. Nos estuários de Santos e São Vicente foram encontrados fatores de concentração (FC) de cobre que variaram de 6 a 72 na musculatura e de 36 a 3.026 nas vísceras. Valores elevados foram encontrados nas espécies *Mugil curema* (Tainha), com um fator de concentração de 1.321 e *Mugil lisa* (= *M. brasilienses* - Curimã), com um fator de concentração de 3.026, de acordo com CAMPION (1991). Segundo BOLDRINI (1987), observaram-se nítidas diferenças nos fatores de concentração de cobre com relação ao hábito alimentar das espécies de peixes analisados naqueles estuários. Peixes bentófagos (que se alimentam no fundo) acumulam mais metais que os ictiófagos (que se alimentam de peixes) .

Os Centropomidae e Mugiladae são peixes que eventualmente se alimentam de bentos e portanto estão sujeitos a uma maior concentração de metais, o mesmo acontece com o bagre (*Arinus spixii*, entre outros).

Com relação aos metais-traço, a TABELA 19 indica alguns resultados obtidos por FREIRE* (1998) na tainha do viveiro da Comunidade do Caranguejo.

* FREIRE, I. (1998). (UFPE. Departamento de Nutrição). / Dissertação (Mestrado) em elaboração /

TABELA 19 - Resultados de metais na tainha

Amostra	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)
Tainha-A cabeça	33,19	3,85	149,31	1,16	0,78	<0,25
Tainha-B cabeça	40,88	4,49	136,65	1,39	0,75	<0,25
Tainha-C cabeça	17,11	4,84	147,80	1,54	0,49	<0,25
Média	30,39	4,36	144,59	1,36	0,67	
S	12,13	0,45	6,91	0,19	0,16	
FC	2.006	97	775	256	41	
Tainha-A brânquias	12,68	13,01	1.680,9	2,71	1,58	1,29
Tainha-B brânquias	12,81	12,77	1.304,7	3,81	1,65	1,17
Tainha-C brânquias	11,78	12,43	1.337,2	2,98	1,39	1,54
Média	12,42	12,74	1.440,9	3,17	1,54	1,33
S	0,56	0,29	208,4	0,57	0,14	0,19
FC	818	281	7.716	594	96	28
Tainha-A músculo	7,07	0,31	17,90	0,40	0,49	
Tainha-B músculo	9,27	0,17	17,23	0,25	0,58	
Tainha-C músculo	8,18	0,20	15,25	0,25	0,57	
Média	8,17	0,23	16,79	0,30	0,55	
S	1,1	0,07	1,38	0,09	0,05	
FC	540	5	90	56	34	

O fator de concentração foi calculado segundo BOLDRINI & PEREIRA (1987) como sendo:

$$FC = \frac{\bar{X}_p}{\bar{X}_r}$$

onde:

\bar{X}_p = média ponderada dos valores das determinações efetuadas para cada espécie de peixe e

\bar{X}_r = concentração média dos valores das determinações efetuadas na água.

As substâncias químicas que possuem bioacumulação apresentam FC's >1.000, os dados apresentados na TABELA 19, apontam para uma bioacumulação do zinco. Embora restrito aos resultados da cabeça, brânquias e músculos, e somente a espécie Mugil Curema (tainha), que é um peixe cujos hábitos alimentares favorecem a bioacumulação, estes dados parecem indicar que não está ocorrendo a contaminação dos peixes com os outros metais. Cabe destacar que os dados se referem aos peixes coletados na "despesca" de 1997 e, portanto, na fase adulta com peso variando entre 500 a 700g.

4.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES DO SEDIMENTO NO VIVEIRO

A amostra inicial de sedimentos coletada e analisada no ponto P3 (FIGURA 5, p.18) tem seus resultados apresentados na FIGURA 7 (p.26), comparados a um padrão de argila, para alguns íons metálicos. A coleta e a análise desta amostra objetivaram a adequação e desenvolvimento da metodologia para o ICP-AES. Nesta fase, pretendia-se obter dados que permitissem a quantificação e identificação dos metais presentes no sedimento.

Observando a FIGURA 7, constata-se que alguns elementos apresentam valores bem mais elevados quando comparados ao padrão de argila IPT-32.

Este estudo permitiu identificar os problemas que seriam encontrados na definição da metodologia. Nele, detectaram-se problemas relacionados com a forma de secagem das amostras, quando secas ao sol ou em estufa a 105^o C. É possível que durante a secagem ao sol, processos biológicos formem quelantes que interfiram na determinação dos metais, ficando bastante claro que quando as amostras eram secas ao sol havia uma redução aparente na concentração dos metais. Além disso, foram observados problemas relativos ao pré-

tratamento da amostra. Quando as amostras não eram calcinadas (550°C), o ataque ácido não conseguia destruir toda matéria orgânica. Foram realizadas as primeiras tentativas para definir o método de abertura das amostras, já que ocorre o delicado problema de encontrar um tratamento adequado frente a tendência de sublimação dos cloretos de alguns dos metais e de sua quelação.

Com os resultados indicando a presença dos metais-traço no sedimento, ficou claro que todos os processos relacionados com os metais e sua disponibilidade estariam associados aos sedimentos. Considerando o fato da área em estudo possuir, aproximadamente, quinze viveiros de peixes e das dificuldades na caracterização do estuário, buscou-se identificar qual o maior viveiro e sua localização, uma vez que este poderia ser representativo do que estaria ocorrendo no sistema e de uma provável repercussão sobre os organismos.

Passando a observar mais atentamente os dados apresentados na FIGURA 7 e a obter informações mais detalhadas da área de estudo, foi iniciada uma discussão sobre as ferramentas disponíveis para a melhor abordagem do problema.

A determinação das taxas de sedimentação, expressas em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, pressupõe medidas cronológicas, por exemplo, da idade de camadas sucessivas do sedimento. Tradicionalmente tais medidas são feitas por isótopos radioativos naturais. O ^{210}Pb é um isótopo natural descendente do radônio contido no ar atmosférico e seria uma excelente escolha para o presente caso pois, pelo menos na medição do Pb antropogênico estudado, compensaria eventuais tendências a migração dentro do sedimento.

O método do ^{210}Pb é bastante utilizado (GUNTEN, 1997; KIM et al., 1997), em particular, para verificação da poluição por metais-traço em sedimentos recentes, especialmente taxas de sedimentação para um período entre 100 e 150 anos. No entanto, a obtenção de datação confiável para o ^{210}Pb em ambientes estuarinos rasos é comprometida pela mistura pós-deposicional de partículas de processos físicos e biológicos (bioturvação) (RAVICHANDRAN et al., 1995). Esta restrição imposta ao método levou à conclusão da impossibilidade de realizar o estudo usando traçadores radioativos. Enfatiza-se que os professores KHOURY & GODOY* em 1996, especialistas na área de traçadores da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Departamento de Energia Nuclear e da

* KHOURY, H. & GODOY (1996). (UFPE e PUC/RJ). *Comunicação pessoal*

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC/RJ) respectivamente, reforçaram esta avaliação. O motivo principal foram os constantes revolvimentos do sedimento, quando das limpezas periódicas dos sistemas de drenagem, realizadas pela Prefeitura da cidade do Recife, associados ao contínuo movimento das marés influenciando todos os mecanismos de transporte. Mesmo quando se optou por um viveiro, esta restrição permaneceu, pois o mesmo sofre periodicamente revolvimentos do sedimento, “ para limpeza”, além dos processos de bioturvação.

Em vista da impossibilidade do uso de métodos de isótopo radioativo natural (^{210}Pb) foi escolhido um método que se adequasse a um viveiro com água estagnada, periodicamente renovada. Todo elemento que fizer parte do soluto e apresentar diferença de concentração, entre a época de enchimento e término do ciclo, poderá ser considerado como traçador, desde que sua diferença de concentração seja devida a sua incorporação ao sedimento. Considerando o silício, elemento relativamente abundante no soluto, pode-se determinar a sua massa total incorporada ao sedimento, provindo da água. A massa total por unidade de área incorporada ao sedimento durante um ano está contida na espessura da camada formada pelo sedimento. Esta mesma espessura contém todos os outros elementos que são retidos no sedimento durante um ciclo do viveiro. Através da determinação de razões Metal/Silício e sua combinação com a concentração de silício no sedimento foi possível estimar taxas anuais de retenção de vários metais.

4.4.1 “Background”

Com a primeira determinação de metais nos sedimentos no viveiro, partiu-se para definir uma área a ser usada como “background”, ou seja, situação não perturbada para os metais-traço que estão presentes como contaminantes.

Para avaliar a extensão da poluição de metais no sedimento é necessário estabelecer os níveis naturais destes metais, a fim de comparar com os valores obtidos na área em estudo. Assim, é possível estimar o nível da intervenção antropogênica na referida área. Para estabelecer a relação, visando comparar os resultados, alguns critérios são sugeridos (SALOMONS & FÖSTNER, 1984):

- mesma distribuição dos tamanhos dos grãos;
- composição semelhante;
- origem e
- ausência de contaminação antropogênica

Dentre as várias possibilidades para estabelecer “background” para íons metálicos (FÖSTNER & WITTMAN, 1983) destacam-se:

- composição média da argila como valor padrão global;
- sedimentos aquáticos fósseis de ambiente definidos como padrão, levando em conta fatores alóctones e autóctones;
- depósitos recentes em áreas relativamente não poluídas e
- perfil sedimentar

Na TABELA 20 são apresentados os resultados da análise de sedimentos para seis pontos ao longo do estuário do rio Capibaribe, dois numa área da bacia do Pina (FIGURA 9), cujo manguezal encontra-se ainda preservado, e um ponto no viveiro a 80cm de profundidade.



FIGURA 9. Vista geral da Estação Rádio Pina.

TABELA 20 - Concentrações médias de metais no sedimento ao longo do estuário do Rio Capibaribe e os valores médios do viveiro

Amostras	Cr (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)
Valores médios do viveiro	88,3	44,8	248,7	114,8	86.737,6	232.127,4
Brennand	82,7	223,4	71,2	170,2	98.075,0	258.000,0
Ponte do Bredo	102,9	134,9	176,7	78,2	83.350,0	239.000,0
Torre	107,9	181,7	329,1	225,8	132.425,0	229.000,0
Derby	121,5	109,6	351,5	162,5	99.025,0	195.000,0
Casa da Cultura	77,9	144,3	368,5	141,5	92.100,0	260.000,0
PCR	88,4	104,4	360,3	108,8	104.725,0	204.700,0
Rádio Pina interna (repetição)	18,2	40,9	177,8	111,8	53.228,5	338.963,2
Rádio Pina externa (repetição)	56,0	69,6	210,2	246,3	79.078,8	228.472,0
Viveiro 80cm de profundidade	36,1		110,5	12,4	87.775	266.500,0

Com os dados do estuário procedeu-se a uma análise com raio-X para identificar o tipo de solo dos diferentes pontos ao longo do mesmo, na bacia do Pina e no viveiro. Os resultados do raio-X indicaram que as amostras do viveiro eram basicamente compostas por argilas dos tipos caulinita e ilita, sendo as amostras da Rádio Pina interna as que possuíam uma composição semelhante. Assim, pode-se definir a área a ser usada como “background” para comparação dos dados de metais-traço.

Os resultados apresentados na TABELA 20 e mostrados na FIGURA 10 apontaram para a possibilidade de uso, para referência, de pontos da Rádio Pina interna e do ponto a 80cm de profundidade do viveiro.

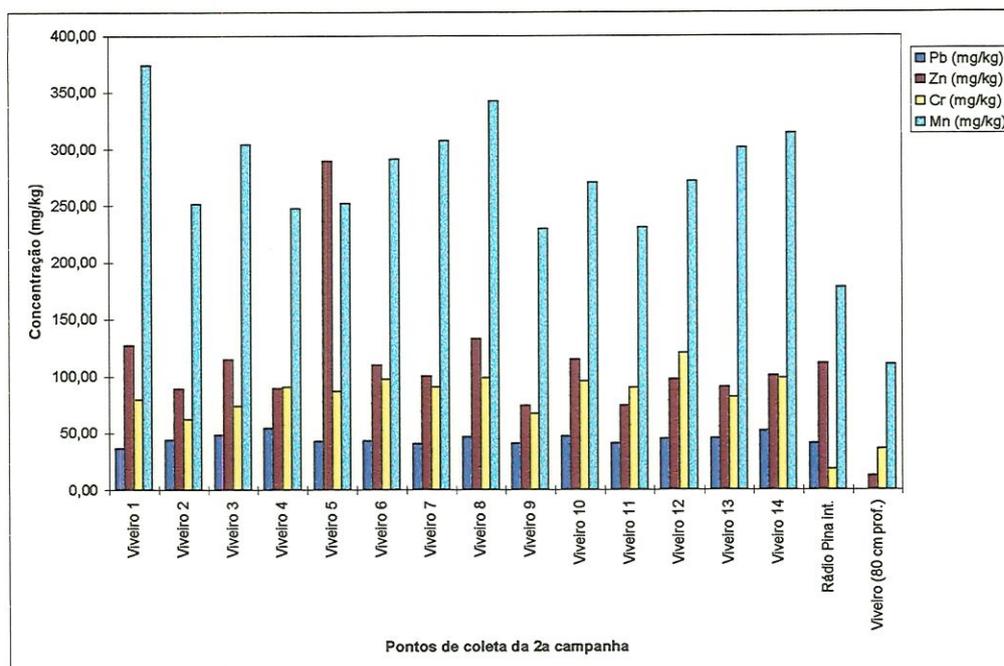


FIGURA 10 - Comparação do “background” com os pontos do viveiro

Por outro lado, comparando os resultados médios obtidos para os metais-traço no sedimento consolidado superficial, a 80cm de profundidade do viveiro e na Rádío Pina interna, verificou-se que está ocorrendo contaminação por metais na área do viveiro, em particular o cromo que chega a alcançar valores da ordem de quatro vezes o valor da Rádío Pina, e o zinco da ordem de dez vezes o valor da amostra do viveiro, a 80cm de profundidade. A FIGURA 10 mostra com clareza a relação dos metais-traço no sedimento consolidado com os valores encontrados no sedimento da Rádío Pina interna e a 80cm de profundidade no viveiro tomados como “background”.

É interessante notar que os valores médios encontrados no viveiro da Comunidade do Caranguejo aproximam-se dos detectados em estudo feito na Bahia em sedimentos superficiais de manguezais do “Estuário do Rio Cobre” (QUEIROZ et al., 1995). Vale ainda observar que a área escolhida para o estudo referenciado abriga uma área de favela denominada de “Novos Alagados”.

4.4.2 Análises do sedimento consolidado e das “armadilhas” no viveiro

Inicialmente foram amostrados seis pontos identificados na FIGURA 5 (p.18). Analisando os dados encontrados na TABELA 21 verifica-se a importância da obtenção de informações sobre as taxas em que os metais-traço são seqüestrados da coluna d'água pelo sedimento orgânico.

Quando íons metálicos são introduzidos em águas naturais e distribuídos entre as frações dissolvidas (inorgânicas e orgânicas) e particuladas, ocorrem diferentes processos. Como resultado de complexos processos físicos (adsorção), químicos (precipitação e coprecipitação) e biológicos (ação de organismos planctônicos), a fração maior de metais-traço adicionadas ao ambiente aquático torna-se associada ao sedimento do fundo. A distribuição destes íons metálicos no sedimento dependerá de muitas variáveis, dentre as quais, a natureza e concentração dos ligantes na água, a natureza e concentração dos substratos sólidos, o potencial redox e o pH. Neste sentido, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas buscando entender e determinar os coeficientes de partição (TESSIER & CAMPBELL, 1987; WEBSTER & RIDGWAY, 1994), a importância do pH e do potencial redox para remobilização dos íons metálicos, indicando quais as condições próximas ao pH neutro favorecem a mobilização dos metais (GAMBRELL, 1994; GAMBRELL et al., 1991).

Todos os mecanismos que regem o comportamento dos íons metálicos nos ambientes aquáticos são amplificados em ambientes estuarinos devido aos fortes gradientes na composição química da água, às concentrações variáveis de material suspenso e complexos processos hidrodinâmicos. Quando se trata de uma área de manguezal os processos físicos e químicos conferem uma enorme capacidade para acumular materiais. No caso do viveiro em estudo, será este somatório de atributos que determinará o comportamento dos íons metálicos no sistema.

Os resultados de todas as campanhas de coleta do sedimento consolidado e das “armadilhas” são apresentados nas TABELAS 21, 22 e 23 já calculadas as razões % Metal/Silício. Analisando detalhadamente os resultados depreendem-se algumas importantes informações. Observando a TABELA 21 nota-se uma certa homogeneidade na concentração dos metais ao longo dos diferentes pontos de coleta e um aumento significativo na concentração do manganês nas “armadilhas” com relação ao sedimento consolidado. Na

campanha seguinte o número de pontos aumentou consideravelmente, não sendo possível apreender as informações com uma simples inspeção visual.

Portanto, um tratamento mais detalhado da distribuição dos metais foi feito usando técnicas de análise de variância, dendrograma e análise de componentes principais (PIMENTEL*, 1997).

- Análise de variância

A análise de variância teve como objetivo avaliar a existência de evidências estatísticas para indicar diferenças reais entre os teores médios para cada elemento nos diversos pontos de amostragem. Nesta técnica, a variação dos resultados obtidos para uma mesma amostra é comparada com a variação dos resultados obtidos para as amostras associadas às diferentes localizações (BOX, 1978).

A Média Quadrática Dentro das Amostras fornece uma estimativa do erro aleatório e é calculada a partir de repetições autênticas das análises realizadas em cada amostra, como mostra as seguintes equações:

$$Sda = (g_1s_1^2 + g_2s_2^2 + \dots + g_k s_k^2)$$

$$Mda = Sda^2 / (g_1 + g_2 + \dots + g_k)$$

onde:

Sda - Soma quadrática dentro das amostras;

Mda - Média quadrática dentro das amostras;

s_i - desvio padrão dos resultados obtidos para a i -ésima amostra (i -ésima localização) e

g_k - número de graus de liberdade associados à estimativa de s_k

A variação dos resultados médios dos diferentes pontos de amostragem é estimada pela Média Quadrática Entre as Amostras, que é, assim, calculada:

$$Sea = \sum (n_i (y_{mi} - y_m)^2)$$

$$Mea = Sea / (k-1)$$

onde:

Mea - Média quadrática entre as médias das amostras de diversas localizações;

n_i - número de repetições realizadas na i -ésima amostra;

y_{mi} - média dos resultados da i -ésima amostra;

y_m - média global e

k - número de amostras (localizações).

* PIMENTEL, M.F. (1997). (Fundação ITEP). *Comunicação pessoal*.



Tabela 21- Resultados preliminares das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em fev. e março de 1996

(continua)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra A1-1	97,83	119,78	69,87	387,30			290.400	
Amostra A1-2	82,82	136,23	78,97	386,92			295.400	
Média	90,33	128,01	74,42	387,11			292900,00	10,53
S	10,61	11,63	6,43	0,27				
% Metal/Si	0,0308	0,0437	0,0254	0,1322				
Amostra A2-1	98,00	116,00	72,01	374,00				
Amostra A2-2	73,96	93,94	79,95	299,82				
Amostra A2-3	85,86	106,12	75,98	368,38				
Média	85,94	105,35	75,98	347,40				11,4
S	12,02	11,05	3,97	41,30				
% Metal/Si								
Amostra A3-1	104,89	154,37	83,12	211,76				
Amostra A3-2	127,44	157,31	79,65	370,37				
Média	116,17	103,89	54,26	291,07				13,68
S	15,95	2,08	2,45	112,15				
% Metal/Si								
Amostra A4-1	93,55	133,36	69,67	284,63				
Amostra A4-2	111,78	121,76	71,86	307,39				
Amostra A4-3	102,66	122,72	75,19	344,6				
Média	102,66	125,95	72,24	312,21				11,4
S	9,12	6,44	2,78	30,27				
% Metal/Si								
Amostra A5-1	109,82	97,82	69,87	329,41				
Amostra A5-2	107,68	101,69	71,78	331,01				
Amostra A5-3	108,75	81,07	60,31	260,00				
Média	108,75	93,53	67,32	306,81				8,9
S	1,07	10,96	6,15	40,54				
% Metal/Si								
Amostra A6-1	114,51	108,59	75,03	357,35				
Amostra A6-2	115,70	111,71	77,80	319,38				
Amostra A6-3	108,32	116,27	76,41	334,92				
Média	112,84	112,19	76,41	337,22				13,62
S	3,96	3,86	1,39	19,09				
% Metal/Si								

Tabela 21- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em fevereiro e março de 1996

(conclusão)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Armadilha 1 (22/03/96)		119,18	79,84	618,80			210000,00	
Armadilha 2 (22/03/96)		109,60	79,68	537,80			170000,00	
Armadilha 3 (22/03/96)		99,84	79,87	708,90			170000,00	
Armadilha 4 (22/03/96)		99,25	59,55	704,30			130000,00	
Média		106,97	74,74	642,45			170000,00	
S		9,42	10,12	81,14			32659,86	
%Metal/Si		0,0629	0,0440	0,3779			100,0000	
Armadilha 5 (26/03/96)		232,2	99,68	827,4			230.000	
Armadilha 6 (26/03/96)		156,9	107,9	608,1			230.000	
Armadilha 7 (26/03/96)		129,9	129,2	864,8			210.000	
Armadilha 8 (26/03/96)		159,20	89,57	766,30			220000,00	
Média		169,55	106,59	766,65			222500,00	
S		43,83	16,84	113,23			9574,27	
%Metal/Si		0,0762	0,0479	0,3446				
amostras do viveiro(rep)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Viveiro A6-1(96)	41,2	114,7	117,4	333,5	44.980	99.300	290.400	
Viveiro A6-2 (96)	39,7	111,1	114,1	337,4	45.370	100.000	295.400	
Média	40,45	112,90	115,75	335,45	45175,00	99650,00	292900,00	
S	1,061	2,546	2,333	2,758	275,772	494,975	3535,534	
% Metal/Si	0,0138	0,0385	0,0395	0,1145	15,4234	34,0219	100,0000	
Armadilha 7-1 (96)	50,7	115,6	125,7	725,1	46.290	95.200	222.700	
Armadilha 7-2 (96)	41,5	122,5	97,3	734,1	46.910	96.200	223.800	
Média	46,10	119,05	111,50	729,60	46600,00	95700,00	223250,00	
S	6,505	4,879	20,082	6,364	438,406	707,107	777,817	
% Metal/Si	0,0206	0,0533	0,0499	0,3268	20,8735	42,8667	100,0000	

Tabela 22- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em janeiro de 1997

(continua)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra 1-1(05/05/97)	35,52	122,72	74,35	373,97	35.817,63	84.166,52	260.175,41	
Amostra 1-2(05/05/97)	35,97	128,17	80,86	373,53	35.308,88	83.541,74	250.714,49	
Amostra 1-3 (05/05/97)	37,67	131,65	83,54	374,15	35.933,66	84.791,30	253.570,61	
Média	36,39	127,51	79,58	373,88	35.686,72	84.166,52	254.820,17	10,75
S	1,13	4,50	4,73	0,32	332,33	624,78	4852,66	
% Metal/Si	0,0143	0,0500	0,0312	0,1467	14,0047	33,0298	100,0000	
Amostra 2-1(06/05/97)	43,34	96,33	55,92	249,16	30.449,24	83.752,16	235.914,50	
Amostra 2-2(06/05/97)	44,52	88,87	64,30	253,27	30.960,63	85.764,23	239.603,29	
Amostra 2-3(06/05/97)	42,84	83,08	67,24	251,17	29.937,84	82.075,44	231.052,02	
Média	43,57	89,43	62,49	251,20	30.449,24	83.863,94	235.523,27	16,17
S	0,86	6,64	5,87	2,06	511,40	1846,93	4289,04	
% Metal/Si	0,0185	0,0380	0,0265	0,1067	12,9283	35,6075	100,0000	
Amostra 3-1(06/05/97)	42,50	120,37	67,22	308,49	36.031,91	84.558,39	249.891,60	
Amostra 3-2(06/05/97)	52,71	135,06	73,38	312,01	35.987,91	84.470,40	250.947,48	
Amostra 3-3(07/05/97)	49,01	88,87	82,18	291,16	35.310,39	82.358,64	245.492,10	
Média	48,07	114,77	74,26	303,89	35.776,74	83.795,81	247.691,85	12,01
S	5,17	23,60	7,52	11,16	404,47	1.245,40	3.110,92	
% Metal/Si	0,0194	0,0463	0,0300	0,1227	14,4441	33,8307	100,0000	
Amostra 4-1(07/05/97)	51,05	97,01	113,22	247,61	35.019,03	80.678,36	201.098,58	
Amostra 4-2(07/05/97)	51,09	84,10	78,05	246,18	34.748,24	80.439,43	207.629,30	
Amostra 4-3(07/05/97)	60,33	88,32	81,08	248,09	34.684,53	80.280,14	208.505,37	
Média	54,16	89,81	90,78	247,29	34.817,27	80.465,98	205.744,42	20,45
S	5,35	6,58	19,49	0,99	177,61	200,43	4.047,19	
% Metal/Si	0,0263	0,0437	0,0441	0,1202	16,9226	39,1097	100,0000	
Amostra 5-1(15/04/97)	38,45	303,60	82,03	255,46	40.412,31	90.176,22	204.220,22	
Amostra 5-2(15/04/97)	44,07	286,25	81,38	253,50	40.974,38	90.583,22	204.708,98	
Amostra 5-3(15/04/97)	44,56	277,53	98,08	247,15	39.801,36	88.709,94	202.183,72	
Média	42,36	289,13	87,16	252,04	40.396,02	89.823,13	203.704,31	18,54
S	3,40	13,27	9,46	4,34	586,68	985,29	1.339,35	
% Metal/Si	0,0208	0,1419	0,0428	0,1237	19,8307	44,0949	100,0000	

Tabela 22- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em janeiro de 1997

(continuação)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra 6-1(15/04/97)	36,78	115,65	115,22	294,78	39.843,70	92.522,25	239.218,71	
Amostra 6-2(15/04/97)	50,70	103,39	93,22	288,26	39.156,74	91.565,72	233.392,59	
Amostra 6-3(29/04/97)	42,26	110,35	84,44	290,09	39.052,39	91.826,59	240.783,93	
Média	43,25	109,80	97,63	291,04	39.350,94	91.971,52	237.798,41	13,04
S	7,01	6,15	15,86	3,36	429,92	494,46	3.894,99	
% Metal/Si	0,0182	0,0462	0,0411	0,1224	16,5480	38,6763	100,0000	
Amostra 7-1(16/04/97)	40,68	92,52	109,34	310,79	41.130,27	94.996,76	246.414,26	
Amostra 7-2(16/04/97)	46,27	96,40	99,81	307,65	41.803,82	95.958,98	243.002,77	
Amostra 7-3(29/04/97)	33,77	112,05	63,24	304,93	38.969,67	89.660,85	238.541,60	
Média	40,24	100,32	90,80	307,79	40.634,59	93.538,86	242.652,88	12,54
S	6,26	10,34	24,34	2,93	1.480,67	3.392,74	3.947,98	
% Metal/Si	0,0166	0,0413	0,0374	0,1268	16,7460	38,5484	100,0000	
Amostra 8-1(6/04/97)	46,14	120,33	105,61	320,64	42.269,69	96.087,15	111.409,16	
Amostra 8-2(16/04/97)	57,57	113,75	103,79	321,24	42.624,61	95.654,33	228.964,43	
Amostra 8-3(05/05/97)	38,69	152,27	94,27	364,53	39.776,62	90.027,60	211.911,12	
Amostra 8-4(05/05/97)	43,63	146,47	90,63	362,10	41.732,99	93.749,89	218.316,93	
Média	46,51	133,21	98,58	342,13	41.600,98	93.879,74	192.650,41	13,45
S	8,00	19,01	7,27	24,49	1.270,26	2.761,50	54.615,61	
% Metal/Si	0,0241	0,0691	0,0512	0,1776	21,5940	48,7306	100,0000	
Amostra 9-1(17/04/97)	47,56	79,30	66,07	224,75	29.228,55	81.632,40	252.247,58	
Amostra 9-2(17/04/97)	39,35	70,65	74,71	228,38	29.055,60	81.113,55	250.085,70	
Amostra 9-3(17/04/97)	42,27	61,40	69,87	228,81	28.718,35	79.989,38	236.595,60	
Amostra 9-4(30/04/97)	34,68	87,95	59,32	235,73	28.510,81	79.124,63	260.116,80	
Média	40,97	74,83	67,49	229,42	28.878,33	80.464,99	249.761,42	13,54
S	5,39	11,40	6,50	4,59	323,90	1.126,39	9.778,53	
% Metal/Si	0,0164	0,0300	0,0270	0,0919	11,5624	32,2167	100,0000	

Tabela 22- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em janeiro de 1997

(continuação)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra 10-1(17/04/97)	45,39	128,84	126,75	268,07	38.119,98	92.179,30	224.948,91	
Amostra 10-2(17/04/97)	52,29	105,53	86,70	266,24	37.997,77	91.830,13	230.971,98	
Amostra 10-3(30/04/97)	44,08	110,25	73,94	276,45	36.513,83	87.789,33	238.042,56	
Média	47,25	114,87	95,80	270,25	37.543,86	90.599,59	231.321,15	12,71
S	4,41	12,32	27,56	5,44	894,12	2.440,01	6.553,80	
% Metal/Si	0,0204	0,0497	0,0414	0,1168	16,2302	39,1661	100,0000	
Amostra 11-1(18/04/97)	41,79	75,51	96,90	226,27	27.688,95	84.831,75	230.852,25	
Amostra 11-2(18/04/97)	47,54	68,51	125,46	228,19	28.230,08	84.665,25	233.349,75	
Amostra 11-3(02/05/97)	33,88	80,17	49,12	236,68	27.505,80	81.085,50	237.179,25	
Média	41,07	74,73	90,49	230,38	27.808,28	83.527,50	233.793,75	16,76
S	6,86	5,87	38,57	5,54	376,60	2.116,47	3.186,78	
% Metal/Si	0,0176	0,0320	0,0387	0,0985	11,8944	35,7270	100,0000	
Amostra 12-1(18/04/97)	42,83	105,99	125,46	269,65	35.884,10	87.383,48	232.764,08	
Amostra 12-2(18/04/97)	41,71	96,17	155,55	268,18	36.249,46	89.193,19	237.762,34	
Amostra 12-3(07/05/97)	50,33	89,97	81,18	277,23	35.117,13	85.487,58	236.383,51	
Média	44,96	97,38	120,73	271,69	35.750,23	87.354,75	235.636,64	13,82
S	4,69	8,08	37,41	4,86	577,91	1.852,97	2.581,47	
% Metal/Si	0,0191	0,0413	0,0512	0,1153	15,1718	37,0718	100,0000	
Amostra 13-1(18/04/97)	44,54	97,96	79,62	295,56	35.446,43	83.587,31	236.055,98	
Amostra 13-2(18/04/97)	47,33	85,02	85,02	300,71	36.029,59	85.193,14	240.619,90	
Amostra 13-2(08/05/97)	45,30	89,42	80,29	306,29	35.446,43	81.643,42	240.704,42	
Média	45,72	90,80	81,64	300,85	35.640,82	83.474,62	239.126,77	15,47
S	1,44	6,58	2,94	5,37	336,69	1.777,54	2.659,72	
% Metal/Si	0,0191	0,0380	0,0341	0,1258	14,9046	34,9081	100,0000	
Amostra 14-1(18/04/97)	56,16	100,12	79,41	311,34	37.618,43	87.662,25	235.433,25	
Amostra 14-2(18/04/97)	44,40	110,74	129,78	313,62	37.899,23	88.013,25	239.382,00	
Amostra 14-3(08/05/97)	56,42	91,52	87,66	317,29	37.969,43	86.521,50	243.857,25	
Média	52,33	100,79	98,95	314,08	37.829,03	87.399,00	239.557,50	12,25
S	6,87	9,63	27,02	3,00	185,73	779,94	4.214,74	
% Metal/Si	0,0218	0,0421	0,0413	0,1311	15,7912	36,4835	100,0000	
Média	45,7	96,3	96,1	280,4	35.900,1	88.134,0	223.688,4	

Tabela 22- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em janeiro de 1997

(conclusão)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)
Armadilha1-1	49,2	129,9	68,4	384,9	41.100	90.700	239.500
Armadilha1-2	37,9	165,6	60	388,9	40.980	89.700	236.300
Armadilha1-3	43,9	142,7	63,2	391	41.500	90.700	237.000
Média	43,67	146,07	63,87	388,27	41.193,33	90.366,67	237.600,00
S	5,654	18,087	4,239	3,099	272,274	577,350	1682,260
% Metal/Si	0,0184	0,0615	0,0269	0,1634	17,3373	38,0331	100,0000
Armadilha2-1	54,1	102,7	85,9	335,1	40.220	91.300	239.200
Armadilha2-2	59,2	103,9	93,6	340,7	39.650	88.700	237.800
Armadilha2-3	77,9	107	99	341,6	39.370	87.400	235.700
Média	63,73	104,53	92,83	339,13	39.746,67	89.133,33	237.566,67
S	12,531	2,219	9,263	3,960	433,167	1985,783	1761,628
% Metal/Si	0,0268	0,0440	0,0391	0,1428	16,7307	37,5193	100,0000
Armadilha3-1	52,4	117	90,1	355,4	41.960	94.300	247.400
Armadilha3-2	54,3	119	102,1	360,2	39.640	88.200	239.400
Armadilha3-3	62,2	125,8	125,8	364	40.390	88.900	235.500
Média	56,30	120,60	106,00	359,87	40.663,33	90.466,67	240.766,67
S	5,197	4,613	18,167	4,310	1183,906	3338,163	6066,575
% Metal/Si	0,0234	0,0501	0,0440	0,1495	16,8891	37,5744	100,0000
Armadilha4-1	68,6	117,6	89,8	385,7	40.630	87.700	224.400
Armadilha4-2	76,5	112	99,3	386,6	39.680	86.200	219.800
Armadilha4-3	65,3	121,4	160,6	364,8	40.080	88.000	223.600
Média	70,13	117,00	116,57	379,03	40.130,00	87.300,00	222.600,00
S	5,755	4,729	38,429	12,335	476,970	964,365	2457,641
% Metal/Si	0,0315	0,0526	0,0524	0,1703	18,0279	39,2183	100,0000
Armadilha5-1	48,3	95,3	90,9	286,9	37.350	83.900	244.900
Armadilha5-2	46,7	96,1	138,1	292,5	37.310	84.100	244.000
Armadilha5-3	48,4	112,7	92,4	292,1	37.150	84.100	245.700
Média	47,80	101,37	107,13	290,50	37.270,00	84.033,33	244.866,67
S	0,954	9,823	26,828	3,124	105,830	115,470	850,490
% Metal/Si	0,0195	0,0414	0,0438	0,1186	15,2205	34,3180	100,0000

Tabela 23- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em dezembro de 1997

(continua)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra 1-1(09/01/98)	24,8	111,3	38,1	401	30.530,00	73.100,00	234.800,00	
Amostra 1-2(09/01/98)	23,6	119	64	395,4	30.080,00	72.000,00	242.900,00	
Amostra 1-3 (20/01/98)	22,5	102,6	57,3	379,7	37.900,00	89.000,00	293.900,00	10,42
Média	23,63	110,97	53,13	392,03	32.836,67	78.033,33	257.200,00	
S	1,15	8,21	13,44	11,04	4390,74	9513,32	32040,13	
% Metal/Si	0,0092	0,0431	0,0207	0,1524	12,767	30,3396	100	
Amostra 4-1(09/01/98)	42,9	164,1	73,3	373,7	41.930,00	94.700,00	276.500,00	
Amostra 4-2(09/01/98)	43,8	114,5	69,7	373,2	42.540,00	95.100,00	277.600,00	
Amostra 4-3(20/01/98)	20,8	109,7	83,3	364,8	43.940,00	97.600,00	284.200,00	13,33
Média	35,83	129,43	75,43	370,57	42.803,33	95.800,00	279.433,33	
S	13,03	30,12	7,05	5	1030,55	1571,62	4164,53	
% Metal/Si	0,0128	0,0463	0,027	0,1326	15,3179	34,2837	100	
Amostra 6-1(13/01/98)	42,2	146,1	148	348,4	44.700,00	96.300,00	254.200,00	
Amostra 6-2(13/01/98)	41,7	121,9	75,4	349,4	44.540,00	95.800,00	279.800,00	
Amostra 6-3(20/01/98)	7,5	115,8	79,3	347,7	46.090,00	99.500,00	292.200,00	13,02
Média	30,47	127,93	100,9	348,5	45.110,00	97.200,00	273.200,00	
S	19,89	16,03	40,84	0,85	852,47	2.007,49	26.870,06	
% Metal/Si	0,0112	0,0468	0,0369	0,1276	16,5117	35,5783	100	
Amostra 8-1(13/01/98)	40	127,7	74,6	381,5	39.790,00	88.000,00	285.700,00	
Amostra 8-2(13/01/98)	31,9	97,5	69,9	364,8	42.520,00	94.100,00	299.700,00	
Amostra 8-3(20/01/98)	21,8	107,5	123,1	386,1	43.370,00	95.000,00	303.700,00	10,79
Média	31,23	110,9	89,2	377,47	41.893,33	92.366,67	296.366,67	
S	9,12	15,38	29,45	11,21	1.870,46	3.808,32	9.451,63	
% Metal/Si	0,0105	0,0374	0,0301	0,1274	14,1356	31,1663	100	
Amostra 11-1(14/01/98)	20,3	113,9	62,1	342,3	41.030,00	92.100,00	302.200,00	
Amostra 11-2(14/01/98)	19,5	104,6	76,1	347,8	41.100,00	91.600,00	288.700,00	
Amostra 11-3(14/01/98)	13	128,7	124,9	359,7	40.630,00	90.900,00	215.400,00	12,72
Média	17,6	115,73	87,7	349,93	40.920,00	91.533,33	268.766,67	
S	4	12,15	32,97	8,89	253,57	602,77	46.707,21	
% Metal/Si	0,0065	0,0431	0,0326	0,1302	15,2251	34,0568	100	

Tabela 23- Resultados das análises do sedimento consolidado e ressuspensão das amostras coletadas em dezembro de 1997

(conclusão)

Amostras do viveiro	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Al (mg/kg)	Si (mg/kg)	Mat. orgânica %
Amostra 13-1(14/01/98)	26,8	144,1	78,2	394,8	47.630,00	95.900,00	264.000,00	
Amostra 13-2(14/01/98)	25,9	144,3	71,4	406,8	48.180,00	114.300,00	301.800,00	
Amostra 13-3 (20/01/98)	34,3	134,6	55,5	380,2	45.320,00	105.600,00	282.500,00	14,63
Média	29	141	68,37	393,93	47.043,33	105.266,67	282.766,67	
S	4,61	5,54	11,65	13,32	1517,57	9204,53	18901,41	
% Metal/Si	0,0103	0,0499	0,0242	0,1393	16,6368	37,2274	100	
Armadilha 1 (14/01/98)	60,9	124,8	73,8	932	32.110,00	61.900,00	151.800,00	
Armadilha 1 (14/01/98)	52,2	131,3	67,8	931	32.770,00	61.400,00	147.700,00	
Armadilha 1 (20/01/98)	53,59	127,19		929,69	32.531,00	63.094,00	143.438,00	
Média	55,56	127,76	70,8	930,9	32.470,33	62.131,33	147.646,00	
S	4,67	3,29	4,24	1,16	334,16	870,37	4181,26	
% Metal/Si	0,0376	0,0865	0,048	0,6305	21,992	42,0813	100	
Limite de detecção(mg/L)	0,09	0,03	0,01	0,002	0,04	0,09	0,03	

O quadro abaixo apresenta a construção da Tabela de Análise de Variância (ANAVA)

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA
Localização	Sea	gea = k-1	Mea = Sea /gea
Nas repetições de uma mesma amostra	Das	gda = $\sum g_i = g(n_i - 1)$	Mda = Sea / gda
TOTAL	St = Sea + Sda	gt = $(\sum n_i) - 1$	Mt = St / gt

O teste F é realizado com os valores calculados para a Mea e Mda, onde $F_{cal} (gea, gda) = Mea / Mda$. Se F_{cal} for maior que o valor da distribuição F com (gea, gda) graus de liberdade no nível de confiança desejado, há evidências estatísticas para indicar diferenças reais entre os valores médios associados com as diferentes localizações.

A existência de diferenças reais entre os teores médios para os oito parâmetros analisados nas quatorze amostras foi avaliada através de Análise de Variância. A TABELA 24 apresenta a ANAVA para o caso do chumbo. O valor de F calculado pela relação $MQ_{localização} / MQ_{repetição}$ é igual a 2,37. O valor tabelado da distribuição F com 13,30 graus de liberdade e 99% de confiança ($F(13,30,99\%)$) é de 2,70. Como $F_{calculado}$ é menor que $F(13,30,99\%)$ não há evidências estatísticas, no nível de 99% de confiança, para indicar diferenças reais entre os teores médios de chumbo associados às diferentes localizações. No caso do cromo chega-se a mesma conclusão. Assim, as variações nos teores de Cr e Pb das diferentes amostras são atribuídas aos erros aleatórios associados à determinação analítica e à amostragem.

TABELA 24. Tabela de Análise de Variância (ANAVA) para o chumbo

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA
Localização	902	13	69,4
Nas repetições de uma mesma amostra	876	30	29,2
TOTAL	1778	43	41,3

Construindo-se as Tabelas de Análise de Variância para os elementos Zn, Mn, Fe, Al, Si e a Matéria Orgânica (MO), realizando-se os testes F concluiu-se que existem evidências estatísticas indicando diferenças reais entre os teores destes parâmetros na área em estudo.

Com base nos resultados foi realizada uma análise mais detalhada das variações da composição das amostras, com relação apenas aos teores de Zn, Mn, Fe, Al, Si e MO, utilizando-se dendrogramas e análise de componentes principais.

- Análise exploratória multivariada dos dados

Cada uma das quatorze amostras é representada pelos teores de Mn, Al, Fe, Si, Zn e MO. A tabela de dados tem portanto, dimensões quatorze (objetos) por seis variáveis, tornando difícil uma análise por simples inspeção visual. Técnicas de análise exploratória multivariada (dendrogramas e análises de componentes principais) facilitam a interpretação desses dados (MASSART, et al., 1988; SHARAF, et al., 1986).

No dendrograma, as amostras mais similares no espaço de n dimensões (no caso seis dimensões) são conectadas próximas ao nível de similaridade 1.

Na análise de componentes principais, a informação contida em seis dimensões é projetada (comprimida) em um número menor de dimensões de modo a facilitar a interpretação através de gráficos bi ou tridimensionais. Os novos eixos são combinações lineares dos eixos originais.

O dendrograma dos dados completos indicam que a amostra 5 é a mais atípica em relação ao restante. Esta amostra tem valores anômalos para as variáveis Zn, Si e matéria orgânica (alto para Zn e MO e baixo para o Si). Retirando-se esta anomalia do conjunto de

dados e realizando-se uma análise de componentes principais obtêm-se o gráfico das componentes apresentado na FIGURA 11.

As duas primeiras componentes retêm 86% da informação total e podem ser assim representadas:

$$PC1 = 0,47 \text{ Zn} + 0,47 \text{ Mn} + 0,45 \text{ Fe} + 0,40 \text{ Al} + 0,15 \text{ Si} - 0,45 \text{ MO}$$

$$PC2 = 0,13 \text{ Zn} - 0,06 \text{ Mn} + 0,35 \text{ Fe} + 0,27 \text{ Al} - 0,76 \text{ Si} + 0,46 \text{ MO}$$

A PC1 é praticamente uma combinação linear, em iguais proporções, das variáveis Zn, Mn, Fe, Al (com sinal +) e MO (com sinal -). Isto implica que quanto maior o valor da projeção da amostra nesta componente (escore), maiores os teores do conjunto das variáveis Zn, Mn, Fe, Al, e menor o valor da MO. Em outras palavras, os valores dos escores na PC1 ordenam as amostras com relação aos seus teores de Zn, Mn, Fe, Al e MO. O fato destas variáveis estarem representadas na mesma componente implica numa correlação entre elas.

A segunda componente principal (PC2) é composta praticamente por Si (com sinal -) e em menor proporção por MO. Assim, quanto maior o valor da projeção da amostra (escore) na PC2, menor o valor de Si e maior de MO.

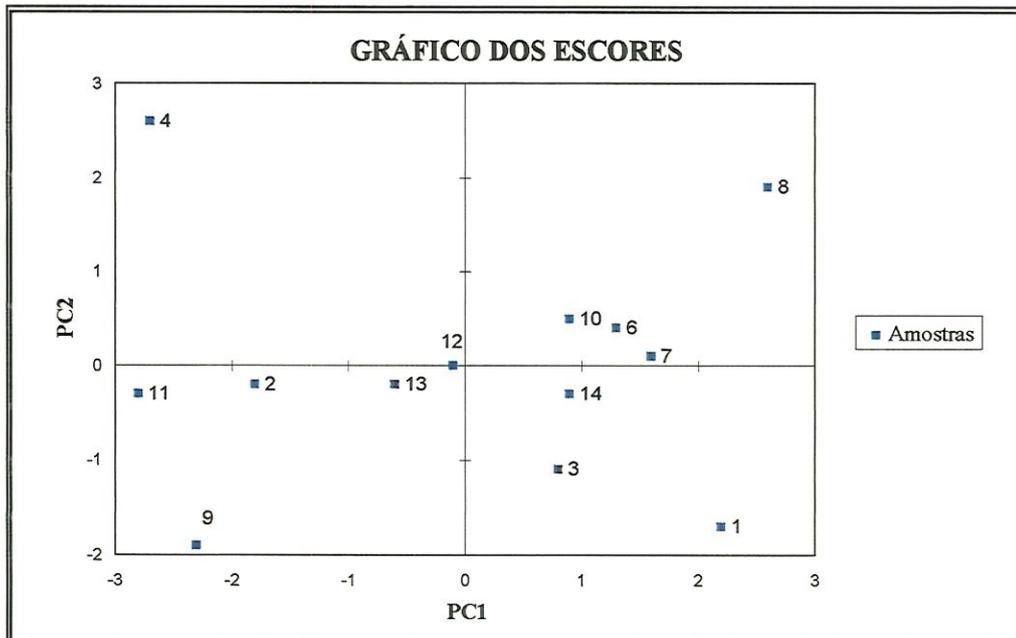


FIGURA 11 - Gráfico dos escores das amostras nas duas primeiras componentes

A variação da composição das amostras (com respeito às variáveis Zn, Mn, Fe, Al, Si e MO) foi estudada mais facilmente através dos escores das duas primeiras componentes, em vez de se avaliar individualmente os valores das seis variáveis originais. Observando-se os escores das amostras, verifica-se que:

- as amostras 4, 11, 2, 9, 8, 1 são as mais diferenciadas do conjunto;
- a amostra 4 diferencia-se das outras, particularmente, pelo seu alto escore em PC2, implicando um baixo teor de Si e alto de MO. Esta amostra, por outro lado, apresenta um baixo escore em PC1, implicando teores baixos do conjunto Zn, Al, Fe, Mn e alto de MO;
- a amostra 8 apresenta o segundo maior escore em PC2 (teor Si baixo), mas seu escore em PC1 é o mais alto (Zn, Mn, Fe, Al altos);
- as amostras 11 e 12 apresentam escore intermediário em PC2, mas baixo escore em PC1 (Zn, Al, Mn, Fe baixos, MO alto);
- a amostra 9 tem baixo escore em PC2 e escore relativamente baixo em PC1 (Si alto, Mn, Fe, Zn, Al baixos);
- a amostra 1 tem baixo escore em PC2 e alto em PC1 (Si alto, Mn, Fe, Al, Zn altos) e
- as demais amostras (13, 12, 3, 14, 10, 6, 7) apresentam valores intermediários dos escores, sendo suas composições relativamente semelhantes.

Os dados obtidos apontam para importantes questões descritas a seguir. Parece haver uma correlação entre a matéria orgânica e o silício, como mostra os loadings da segunda componente. É interessante observar que, enquanto o Pb e Cr apresentam uma distribuição bastante uniforme ao longo do viveiro, o Mn e Zn parecem concentrar-se em pontos específicos: pontos 5 para o Zn e 1 e 8 para o Mn.

Cabe destacar que a área estudada é relativamente pequena (1,6 ha) não permitindo maiores extrapolações na análise dos dados. No entanto, observando o mapa planialtimétrico do viveiro nota-se uma tendência da matéria orgânica e de alguns metais concentrarem-se na parte funda, enquanto o Si aparece em maior proporção na parte mais rasa. Este processo pode ser decorrente das particularidades associadas a sua localização em relação à profundidade, ao movimento preferencial das águas, a partir do ponto de captação da água do rio e, também à ação dos ventos.

Na análise da 3ª campanha de coleta constata-se que alguns processos observados, anteriormente, se repetiram. Parece haver um discreto aumento da concentração de zinco no ponto 4 e de manganês no ponto 1. No entanto, o aspecto mais interessante refere-se à relação entre a concentração dos metais no sedimento consolidado e ressuspensão, onde o manganês repete o comportamento notado na 1ª campanha de coleta de 1996, sendo que na 3ª campanha a sua concentração no sedimento ressuspensão é quase três vezes maior que no sedimento consolidado.

4.4.3 Razão Metal / Silício

A FIGURA 12 mostra as razões Me/Si no sedimento consolidado para diferentes metais nos quatorze pontos do viveiro da 2ª campanha de coleta.

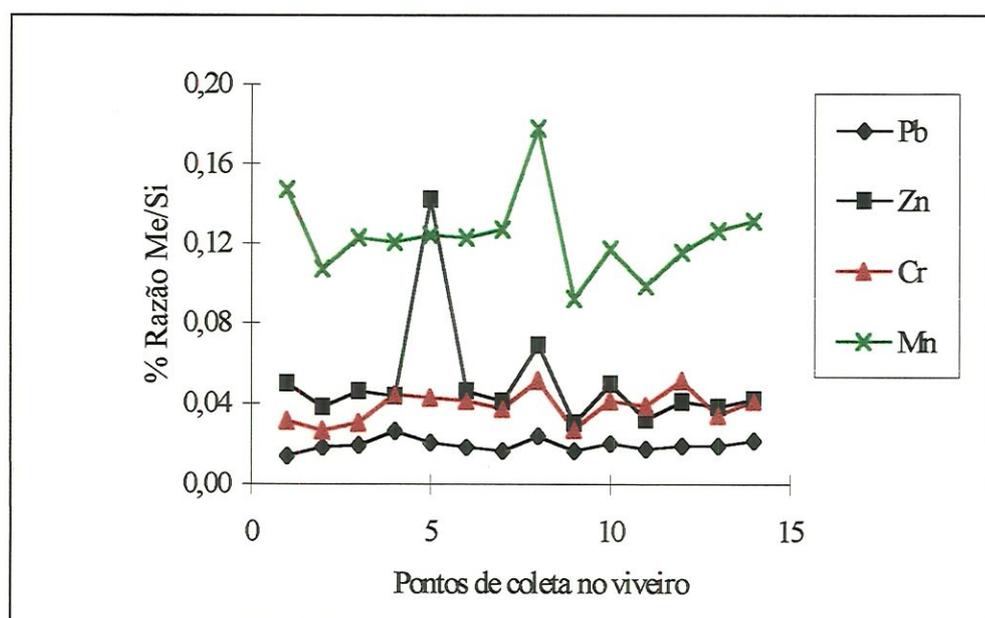


FIGURA 12. Gráfico das razões Metal/Silício

É interessante observar que enquanto o Pb e Cr apresentam uma distribuição bastante uniforme ao longo do viveiro, o Mn e Zn parecem concentrar-se em pontos específicos, conforme mostra a FIGURA 12, em relação aos pontos 5 para o Zn e 8 para o Mn. Aliás, este fato foi observado na análise de componentes principais na seção 4.4.2.

A TABELA 25 mostra as estatísticas da média das razões Metal/Si no sedimento consolidado e no material ressuspensão (“armadilhas”).

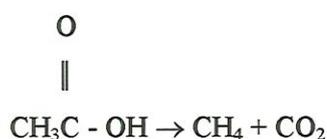
TABELA 25 - Razões Metal/Silício no sedimento consolidado e ressuspensão

% Metal/Silício (janeiro/97)	Pb/Si	Zn/Si	Cr/Si	Mn/Si	Fe/Si	Al/Si
Amostra 1	0,0143	0,0500	0,0312	0,1467	14,0047	33,0298
Amostra 2	0,0185	0,0380	0,0265	0,1067	12,9263	35,6075
Amostra 3	0,0194	0,0463	0,0300	0,1227	14,4441	33,8307
Amostra 4	0,0263	0,0437	0,0441	0,1202	16,9226	39,1097
Amostra 5	0,0208	0,1419	0,0428	0,1237	19,8307	44,0949
Amostra 6	0,0182	0,0462	0,0411	0,1224	16,5480	38,6763
Amostra 7	0,0166	0,0413	0,0374	0,1268	16,7460	38,5484
Amostra 8	0,0241	0,0691	0,0512	0,1776	21,5940	48,7306
Amostra 9	0,0164	0,0300	0,0270	0,0919	11,5624	32,2167
Amostra 10	0,0204	0,0497	0,0414	0,1168	16,2302	39,1661
Amostra 11	0,0176	0,0320	0,0387	0,0985	11,8944	35,7270
Amostra 12	0,0191	0,0413	0,0512	0,1153	15,1718	37,0718
Amostra 13	0,0191	0,0380	0,0341	0,1258	14,9046	34,9081
Amostra 14	0,0218	0,0421	0,0413	0,1311	15,7912	36,4835
Média	0,0195	0,0507	0,0384	0,1233	15,6122	37,6572
S	0,0031	0,0279	0,0079	0,0207	2,7728	4,4128
% Metal/Silício (janeiro/97)	Pb/Si	Zn/Si	Cr/Si	Mn/Si	Fe/Si	Al/Si
Armadilha 1	0,0184	0,0615	0,0269	0,1634	17,3373	38,0331
Armadilha 2	0,0268	0,0440	0,0391	0,1428	16,7307	35,5193
Armadilha 3	0,0234	0,0501	0,0440	0,1495	16,8891	37,5744
Armadilha 4	0,0315	0,0526	0,0524	0,1703	18,0279	39,2183
Armadilha 5	0,0195	0,0414	0,0438	0,1186	15,2205	34,3180
Média	0,0239	0,0499	0,0412	0,1489	16,8411	36,9326
S	0,0054	0,0079	0,0093	0,0201	1,0363	1,9800
% Metal/Silício (dezembro/97)	Pb/Si	Zn/Si	Cr/Si	Mn/Si	Fe/Si	Al/Si
Amostra 1	0,0092	0,0431	0,0207	0,1524	12,767	30,3396
Amostra 4	0,0128	0,0463	0,027	0,1326	15,3179	34,2837
Amostra 6	0,0112	0,0468	0,0369	0,1276	16,5117	35,5783
Amostra 8	0,0105	0,0374	0,0301	0,1274	14,1356	31,1663
Amostra 11	0,0065	0,0431	0,0326	0,1302	15,2251	34,0568
Amostra 13	0,0103	0,0499	0,0242	0,1393	16,6368	37,2274
Média	0,0101	0,0444	0,0286	0,1349	15,0990	33,7754
S	0,0021	0,0043	0,0059	0,0096	1,4691	2,6121
% Metal/Si	Pb/Si	Zn/Si	Cr/Si	Mn/Si	Fe/Si	Al/Si
Armadilha 1	0,0376	0,0865	0,048	0,6305	21,992	42,0813

Embora os resultados apresentados nas TABELAS 21, 22 e 23 evidenciem um forte indicador dos processos que poderiam estar ocorrendo no viveiro, somente com a TABELA 25, os processos envolvidos na fixação dos íons metálicos no sedimento são percebidos, com maior clareza. Analisando os valores das médias das razões Metal/Silício para o chumbo, zinco, cromo e alumínio, verifica-se um nítido comportamento conservativo destes metais. Todo o metal presente no sedimento consolidado é ressuspenso, precipitando em seguida. No entanto, com relação ao ferro e ao manganês há um acréscimo no sedimento ressuspenso, embora os resultados da coleta de janeiro de 1997 não sejam tão acentuados quanto aos valores registrados em fevereiro de 1996 e em dezembro de 1997, que é um forte indicador dos mecanismos ligados à oxidação e à redução destes íons metálicos. A razão Metal/Silício de 1996 somente foi estimada a partir das análises repetidas usando a fusão com metaborato de lítio das amostras A6 e da “armadilha” 7, conforme registros na TABELA 21.

Aparentemente os resultados da TABELA 25 apresentam uma contradição, precipita mais manganês do que é ressuspenso pela bioturvação. Em outras palavras, o sedimento recente, como captado pelas “armadilhas”, é mais rico em manganês do que o sedimento já consolidado. Esta é uma das inesperadas constatações do presente trabalho que merece destaque pois aponta para uma mobilização molecular do Mn no sedimento, onde existe ambiente redutor, para em seguida precipitar no meio aquático oxidante. Com isto o Mn caracteriza-se como agente transportador de oxigênio da água para o sedimento. O aspecto do Mn transportando oxigênio foi observado por GAMBRELL (1994), quando estudou a disponibilidade dos metais para as plantas, particularmente, em solos alagados de cultura de arroz. Comparado com outros metais o comportamento do Fe e do Mn tem sido amplamente estudado, permitindo a compreensão dos processos que afetam seu comportamento em ambientes estuarinos. Estes processos estão associados a conversões redox que ocorrem no ciclo hidrológico. Na interface sedimento-água o pH e o potencial redox são variáveis, especialmente, importantes que estão estreitamente relacionadas, sendo que em sistemas de água estagnada um aumento do potencial redox (Eh) é acompanhado pela diminuição do valor do pH. Matéria orgânica bem como acoplamentos redox heterogêneos envolvendo óxidos de Mn(III, IV), Fe (II, III), FeS e FeS₂ em sedimentos cumprem a função de tamponamento do pH e Eh. De forma geral, as reações químicas que ocorrem dentro do sedimento consistem em reações abióticas e biogênicas. A maneira mais eficiente da biosfera utilizar a energia armazenada é por meio da decomposição oxidativa, que faz parte do metabolismo dos seres

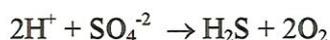
vivos. Considerando-a como o inverso da fotossíntese, constata-se que haverá consumo de oxigênio no processo. Em meio aquático, devido ao “escape” do oxigênio para a atmosfera, a partir de certa profundidade, a concentração do oxigênio diminui inibindo o metabolismo oxidativo. Em tais ambientes anóxicos os seres vivos utilizam outras rotas para obter energia, sendo a mais conhecida a metanogênese. Nesta, a operação chave que permite extrair energia é o rearranjo das ligações químicas dos compostos. Nesta rota, a formação de ácidos é muito intensa, fazendo com que a biomassa dos sedimentos anóxicos venha a se tornar ácida. No final do processo há formação de gases que tendem a escapar do sedimento indo à atmosfera. Um exemplo é a decomposição do ácido acético gerado dentro do sedimento aquático anóxico:



Além da metanogênese, ocorrem nos ambientes anóxicos outros processos de obtenção de energia, similares no sentido de não utilizarem oxigênio gasoso livre, mas rearranjarem as ligações de compostos oxigenados. Os dois processos mais conhecidos são a desnitrificação e a redução de sulfatos. No primeiro, os nitratos são decompostos, eliminando nitrogênio gasoso e utilizando o oxigênio resultante para a oxidação de material orgânico. Geralmente este processo pode ser, assim, representado:



Na redução dos sulfatos o oxigênio é obtido, resultando na formação de gás sulfídrico:



Os resultados apresentados na TABELA 21 indicam que, além dos processos descritos, deve estar ocorrendo a redução do manganês, fornecendo oxigênio ao ambiente estuarino, representada pela equação:



Assim, enquanto o Cr e Zn são ressuspensos e precipitam inertemente, o Mn pode usar dois caminhos para ir do sedimento à água sobrenadante. Um caminho é a simples ressuspensão pela bioturvação, mas o outro somente pode ser pela lixiviação, ou seja, dissolução dentro do sedimento passando primeiro à água intersticial e dali difundindo

molecularmente para a água sobrenadante. Dentro da água sobrenadante o Mn encontra condições que o fazem precipitar voltando com o sedimento fresco. Ocorre, assim, a soma do Mn recém-precipitado com o apenas mecanicamente ressuspenso.

Diante da importância e diferenciação dos processos de ciclagem do manganês, nos últimos anos, vários trabalhos têm sido publicados, principalmente sobre os mecanismos que regem seu comportamento em ambientes estuarinos e áreas alagadas (JOHNSON et al., 1996; KLINKHAMMER et al., 1997; STARK, 1995; SUNDBY & SILVERBERG, 1981)

4.5 TAXAS DE RETENÇÃO DOS METAIS

Considerando a inviabilidade do uso de métodos com traçadores radioativos, optou-se em desenvolver um novo método com a utilização de um traçador químico, no caso o silício natural, conforme referido anteriormente.

O silício foi escolhido pela sua abundância e contínua incorporação ao sedimento. Além disso, os altos valores de pH encontrados no viveiro favorecem a solubilidade da sílica na coluna d'água, enquanto os valores de pH baixo existentes no sedimento tornam os silicatos insolúveis.

Visando estabelecer a relação entre o sedimento consolidado e o material ressuspenso, foi iniciado, em fevereiro de 1996, um trabalho utilizando-se “armadilhas”. As “armadilhas” de 1 a 4 foram retiradas com 48 horas e as de 5 a 8 com 96 horas.

Em janeiro e dezembro de 1997 foram realizadas a 2ª e 3ª campanhas de coleta de sedimento consolidado e ressuspenso, cujo objetivo foi identificar se havia algum padrão estabelecido na relação entre o sedimento consolidado e ressuspenso depositado no viveiro anualmente.

Com estes dados foram feitas estimativas referentes à quantidade de silício ressuspenso.

Cálculo da taxa de sedimentação como medida pelas “armadilhas”:

$$\text{Taxa de sedimentação do sedimento} = \frac{\text{peso seco do sedimento depositado}}{\text{área das armadilhas} \times \text{tempo amostragem}}$$

onde:

$$\varphi_{\text{int}} = 51\text{mm} = 0,051\text{m}$$

$$r = 0,0255\text{m}$$

$$A = \pi r^2$$

$$A = 0,002043 \text{ m}^2$$

Cálculo para a 1ª campanha (fev/96):

Tomando-se a média da soma das massas depositadas nas “armadilhas” resulta em 1,1742g de sedimento seco por “armadilha” por 48 horas.

$$\text{Taxa de sedimentação (48 h)} = \frac{1,1742 \text{ gramas}}{0,002043 \text{ m}^2 \cdot 2 \text{ dias}}$$

$$\text{Taxa de sedimentação (48 h)} = 287 \text{ grama} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$$

Tomando-se a média da soma das massas depositadas nas “armadilhas” resulta em 2,4022g de sedimento seco por “armadilha” por 96 horas.

$$\text{Taxa de sedimentação (96h)} = \frac{2,4022 \text{ gramas}}{0,002043 \text{ m}^2 \cdot 4 \text{ dias}}$$

$$\text{Taxa de sedimentação (96h)} = 294 \text{ grama} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$$

Cálculo para a 2ª campanha (jan/97):

Tomando-se a média da soma das massas depositadas nas “armadilhas” resulta em 2,6463g de sedimento seco por “armadilha” por 65 horas.

$$\text{Taxa de sedimentação (65 h)} = \frac{2,6463 \text{ gramas}}{0,002043 \text{ m}^2 \cdot 2,7 \text{ dias}}$$

$$\text{Taxa de sedimentação (65 h)} = 477,97 \text{ grama} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$$

Cálculo para a 3ª campanha (dez/97):

Tomando-se a soma das massas depositadas nas “armadilhas” resulta em 0,7698g de sedimento seco por “armadilha” por 24 horas.

Taxa de sedimentação (24 h) = $\frac{0,7698 \text{ gramas}}{0,002043 \text{ m}^2 \times 1 \text{ dia}}$

$\text{Taxa de sedimentação (24 h)} = 376,8 \text{ grama} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$
--

As taxas de sedimentação calculadas com o uso das armadilhas são, na verdade, o somatório do sedimento recém-incorporado mais o sedimento que está sendo ressuspensão por bioturvação.

O método proposto consiste na determinação da taxa de sedimentação da sílica, com a qual é possível calcular a espessura da camada anual do sedimento. Portanto, pode-se estabelecer a razão entre a quantidade de metal-traço e a sílica no sedimento, permitindo estimar a quantidade de metal-traço “seqüestrado” para o sedimento, onde permanece sob uma forma não disponível.

Considerando que a importação de aluminossilicato é desprezível, então o valor inicial é a sílica reativa em julho/96 (silicatos) e o valor final é a sílica reativa em março/97.

Balanço de SiO₂ na água:

Viveiro recém-enchido (jul/96-TABELA 13)	8,3 mg SiO ₂ /L
Viveiro no período final após (250 dias)	<u>1,13 mgSiO₂/L</u>
Precipitação	ΔC = 7,17 mg SiO₂/L

Portanto, após 250 dias sedimentou 7,17 mgSi.L⁻¹.

Considerando a área total do viveiro tem-se:

$$\text{Área} = 1,52 \text{ ha} = 1,52 \cdot 10^4 \text{ m}^2$$

$$\text{Volume} = 3.560 \text{ m}^3$$

Pode-se calcular a massa de sílica que sedimentou:

$$\Delta C \cdot V = M$$

onde:

ΔC é a concentração da sílica sedimentada;

V é o volume do viveiro e

M é a massa do precipitado

$$\text{Taxa de sílica} = \frac{7,17(\text{mg} / \text{L}) \times 3.560 \times 1.000(\text{L})}{250 \text{ dias}} = 37 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$$

$$M = 7,17 \text{ mg SiO}_2/\text{L} \cdot 3560 \cdot 10^3 \text{ L}$$

$M = 25525 \cdot 10^3 \text{ mg SiO}_2$ é a variação de massa de SiO_2 no viveiro em 250 dias.

Esta é a quantidade de silício que precipita em um ano. Considerando a área total do viveiro, pode-se estimar quanta sílica precipita por metro quadrado em um ano.

$$\text{Taxa de sedimentação} = 25,525 \text{ kg SiO}_2 \text{ por } 1,52 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ em 250 dias}$$

Assim:

$$\text{Taxa de sedimentação} = \frac{37 \text{ kg SiO}_2}{1,52 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{ano}}$$

$$\text{Taxa de sedimentação} = 2,43 \text{ g SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$$

ou

$$\text{Taxa de sedimentação} = 1,14 \text{ g Si} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$$

Embora este resultado seja significativo sob o ponto de vista da quantidade de sílica incorporada, o fato da amostragem não ter uma frequência definida suscitou a dúvida quanto aos valores considerados como máximos e mínimos da sílica no período, se, realmente, seriam representativos dentro da ocorrência no sistema.

Assim, levando em conta este aspecto trabalhou-se com uma frequência definida (quinze dias) obedecendo aos ciclos das marés de sizígia. Esta nova série de coletas (TABELA 26) mostra com clareza uma nítida oscilação nos valores da sílica, sendo que ao final do período útil do viveiro há uma tendência na redução da sua concentração, como resultado de sua incorporação aos sistemas bióticos e abióticos.

Neste caso, embora os cálculos sejam idênticos aos feitos anteriormente, a estimativa da sílica é feita considerando cada um dos ciclos de quinze dias e trabalhando-se com os valores médios.

TABELA 26 - Resultados da sílica no período de julho de 1997 a março de 1998

Data	Sílica (mg/L)	ΔC (mg/L)
21/07/97	11,3	5,2 (14 dias - 21/07 a 04/08)
04/08	6,1	4,0 (14 dias - 04/08 - 18/08)
18/08	2,1	0,4 (14 dias - 18/08 - 01/09)
01/09	2,5	3,8 (14 dias - 01/09 - 15/09)
15/09	6,3	5,0 (14 dias - 15/09 - 29/09)
29/09	11,3	7,7 (14 dias - 29/09 - 13/10)
13/10	3,6	0,7 (14 dias - 13/10 - 27/10)
27/10	4,3	5,5 (14 dias - 27/10 - 10/11)
10/11	9,8	2,0 (14 dias - 10/11 - 24/11)
24/11	7,8	5,0 (07 dias - 24/11 - 01/12)
01/12	2,8	2,4 (21 dias - 01/12 - 22/12)
22/12	5,2	2,3 (14 dias - 22/12 - 05/01)
05/01/98	2,9	2,3 (14 dias - 05/01 - 19/01)
19/01	5,2	1,8 (14 dias - 19/01 - 02/02)
02/02	3,4	0,5 (14 dias - 02/02 - 16/02)
16/02	2,9	0,7 (14 dias - 16/02 - 02/03)
02/03	2,2	Média = 2,99

Cálculos da estimativa de sílica:

ΔC = variação da concentração da sílica

$$\overline{\Delta C} (14 \text{ dias}) = 2,99$$

$$\text{Taxa de precipitação} = 2,99 \times 3560 \times 1000/14$$

$$\text{Taxa de precipitação} = 760.314 \text{ mg. d}^{-1}$$

$$\text{Taxa de precipitação} = 760,314 \text{ g. d}^{-1}$$

$$\text{Taxa de precipitação} = 0,760 \text{ kg. d}^{-1}$$

$$\text{Taxa de precipitação} = 277,5 \text{ kg SiO}_2 \cdot \text{a}^{-1}$$

ou

$$\text{Taxa de precipitação} = 129,5 \text{ kg Si} \cdot \text{a}^{-1}$$



Estimando-se a taxa em que a sílica precipita por metro quadrado em um ano, tem-se:

$$\text{Taxa de precipitação da sílica} = \frac{277,5 \text{ kg} \times 1}{\text{ano} \times 1,52 \cdot 10^4 \text{ m}^2}$$

$$\text{Taxa de precipitação da sílica} = 18,26 \text{ g SiO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$$

ou

$$\text{Taxa de precipitação da silício} = 8,53 \text{ g Si} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$$

Inicialmente obteve-se uma estimativa da taxa de precipitação a partir de medidas de concentração do início e do fim do ciclo que abrange cerca de oito meses. Com o andamento do trabalho, percebeu-se que a água retida no viveiro era periodicamente reabastecida de acordo com as flutuações da maré. Assim sendo, a primeira estimativa só pode ser considerada o limite inferior de precipitação de silício, que era de 37 kg SiO₂ por ano ou 2,43 g SiO₂ · m⁻² · a⁻¹.

O limite inferior pode ser refinado através de um balanço sobre um período de flutuação de concentração devido ao reabastecimento da água do viveiro, obedecendo aos ciclos da maré (277,5 kg SiO₂ · a⁻¹ ou 18,26 g SiO₂ · m⁻² · a⁻¹).

A partir dos resultados obtidos, realizou-se o cálculo das taxas de retenção dos metais, combinando taxas de sedimentação com a razão Metal/Silício, conforme mostrado na TABELA 27.

$$\text{Taxa de retenção} = \text{Taxa de sedimentação} \cdot \text{Metal/Si (mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1})$$

TABELA 27 - Taxas de retenção dos metais

Metais	Taxa de retenção do metal (mg.m ⁻² .a ⁻¹)	
	Ano de 1996/1997	Ano de 1997/ 1998
Chumbo	1,67	0,86
Zinco	4,33	3,79
Cromo	3,28	2,44
Manganês	10,52	11,51
Ferro	1.331,95	1.288,17
Alumínio	3.212,72	2.881,55

Os resultados apresentados indicam que o sistema estudado atua como um grande reservatório dos metais. Os mecanismos que atuam na fixação destes metais no sistema parecem resultar da ação das substâncias húmicas, complexando - os.

No viveiro a água está parada e há forte atividade fotossintética formando continuamente matéria orgânica que se decompõe ao longo da cadeia alimentar, levando, aproximadamente, 1% do carbono fixado para a forma de ácidos húmicos (A.H.) e fúlvicos (A.F.) que se dissolvem na água. Uma outra fração pode ficar no sedimento permanente, constituindo carbono fóssil. Os A.H's. encontram íons divalentes dissolvidos tais como Ca⁺² e Mg⁺² e os complexam em forma, essencialmente, não iônica (“ fenolatos”). Estes íons alcalinos-terrosos são responsáveis por grande parte da alcalinidade da água e seu “seqüestro” tende a baixar o pH, assim a sílica originalmente presente como silicato fica menos solúvel com o abaixamento do pH e parte dela precipita. Este mecanismo aponta para uma correlação direta entre formação de A.H. e a precipitação de sílica.

4.6 ANÁLISES DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As substâncias húmicas correspondem a intervalos de 50 a 75% de todo o carbono orgânico dissolvido (DOC) e são a maior fração de matéria orgânica natural em águas. As quantidades de DOC presentes nos diferentes ambientes aquáticos são relativamente conhecidas. Em estuários ocorrem precipitação (HARBISON, 1986; POWELL et al., 1996) e floculação (KARBASSI & NADJAFPOUR, 1996; SALOMONS, 1988) da matéria orgânica dissolvida, sendo a fração ácido húmico do carbono orgânico dissolvido provavelmente

agregada e precipitada no estuário. Sob o aspecto do sedimento destaca-se a sua importância como uma superfície para processos de adsorção e trocas bacterianas.

4.6.1 Substâncias húmicas na água

Embora considerando que os espectros no UV/Visível de substâncias húmicas aquáticas não são úteis para estudar suas características estruturais, a partir da relação linear que existe a $\sim 400\text{nm}$ entre a cor e a matéria húmica, é possível obter uma estimativa da concentração das substâncias húmicas na água.

4.6.1.1 Amostras do viveiro

Os dados apresentados na TABELA 28 e na FIGURA 13 mostram, com clareza, as variações que ocorreram no período de seis meses com coletas quinzenais. Estas flutuações são decorrentes, de um lado, dos processos de floculação e precipitação e, de outro, da contínua incorporação de “novos” materiais húmicos. Estes materiais resultam da conversão biológica do carbono orgânico particulado em carbono orgânico dissolvido e da decomposição do material de plantas abundantes nesta área.

TABELA 28 - Absorbâncias a 420nm das substâncias húmicas contidas na água do viveiro em pH 8,0

Data	TEMPO (DIAS)	Absorbância da amostra
21/07/97	0	0,063
04/08/97	15	0,113
18/08/97	30	0,131
20/08/97	45	0,153
01/09/97	60	0,055
15/09/97	75	0,067
29/09/97	90	0,068
13/10/97	105	0,092
27/10/97	120	0,052
10/11/97	135	0,115
24/11/97	150	0,052
01/12/97	158	0,08
22/12/97	179	0,125
05/01/98	194	0,07
19/01/98	209	0,077

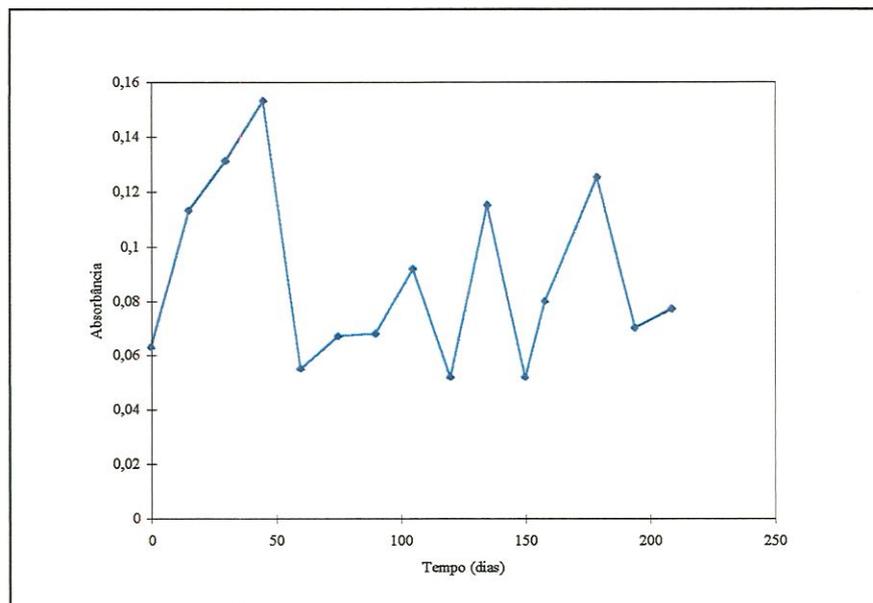


FIGURA 13. Distribuição das substâncias húmicas na água do viveiro ao longo do tempo.

A FIGURA 14 e a TABELA 29 mostram a curva de calibração construída para estimar a concentração das substâncias húmicas na água. Comparando os resultados obtidos com as faixas encontradas na literatura (THURMAN, 1985), observa-se que se enquadram nos intervalos dos valores encontrados na água do mar (0,05 a 0,60mg/L).

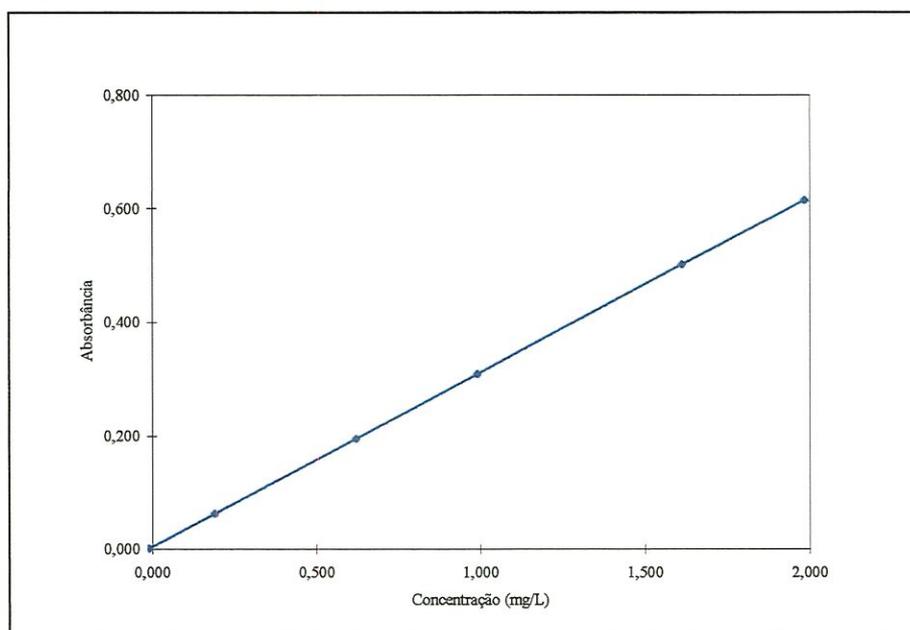


FIGURA 14. Curva de calibração das substâncias húmicas na água do viveiro

TABELA 29 - Quantificação das substâncias húmicas na água do viveiro usando a curva de calibração da FIGURA 14.

TEMPO (DIAS)	Absorbância da amostra	Concentração (mg/L)
0	0,063	0,196
15	0,113	0,359
30	0,131	0,417
45	0,153	0,488
60	0,055	0,171
75	0,067	0,209
90	0,068	0,213
105	0,092	0,291
120	0,052	0,161
135	0,115	0,365
150	0,052	0,161
158	0,08	0,252
179	0,125	0,398
194	0,07	0,219
209	0,077	0,242

4.6.1.2. Experimento realizado no laboratório

Em janeiro de 1998, foi realizado na Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco um experimento utilizando-se um tanque para simulação do viveiro da Comunidade do Caranguejo no intuito de reproduzir as suas condições sem bioturvação, sendo coletadas amostras durante todo o experimento e dados os tratamentos necessários, seguindo todo o método analítico pré-estabelecido.

Usou-se na simulação um tanque Eternit com capacidade para 100 litros, pintado com tinta plástica branca tendo as seguintes dimensões:

altura - 43,0 cm

largura - 43,0 cm

comprimento - 57,0 cm

O tanque foi colocado em área aberta, apoiado em quatro suportes ficando, aproximadamente, a 40,0cm acima do chão.

As amostras de água do viveiro foram coletadas em três recipientes de 20 L. Durante a coleta os recipientes foram lavados três vezes com a própria água do viveiro e depois imersos na água enchendo-os até a boca. Foram vedados e guardados em sala reservada.

No mesmo dia da coleta da água, foram coletados os sedimentos (aproximadamente 3kg) em sacos plásticos que foram vedados e armazenados em “freezer”.

No dia 19/01/98 adicionou-se 20mL dos padrões de 1000mg/L dos metais (Mn, Cr, Fe, Al, Cu, Pb e Zn) em cada recipiente de 20L, homogeneizou-se por inversão, transferindo-se o seu conteúdo para o tanque. Antes da transferência para o tanque tomou-se em torno de 400,0mL da água para posterior análise, a ser usada como um branco. Em seguida, acrescentou-se, aproximadamente 500g de sedimento, homogeneizou-se e tomou-se uma alíquota de $\pm 400,0\text{mL}$ para posterior tratamento. O tanque foi coberto para evitar interferências externas.

Todos os dias foram coletadas amostras de $\pm 400,0\text{mL}$, as quais foram tratadas inicialmente passando por um banho de ultrassom para homogeneização de cada amostra, em seguida adicionou-se 5,0mL de HNO_3 concentrado (Merck), em pipeta volumétrica, e colocou-se para reduzir o volume em chapa quente à temperatura de 200°C . Reduziu-se o volume e deixou-se esfriar até a temperatura ambiente, transferindo-se para um béquer de 100,0mL para ajuste de pH. Este procedimento foi adotado durante cinco dias e todas as amostras foram analisadas em triplicadas. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 30 e na FIGURA 15.

TABELA 30 - Concentração dos metais na água do viveiro no experimento do tanque

AMOSTRAS	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)
Valor inicial-01	1,35	0,56	1,61	0,92	0,02	1,39	0,87
Valor inicial-02	1,38	0,46	1,53	0,84	0,02	0,97	0,8
Valor inicial-03	1,68	0,67	1,50	1,08	0,02	1,00	1
MÉDIA	1,47	0,56	1,55	0,95	0,02	1,12	0,89
DESVIO	0,18	0,11	0,06	0,12	0,00	0,23	0,10
Amostra 1° dia -I	0,21	0,02	1,12	0,05	0,02	0,31	0,19
Amostra 1° dia -II	0,72	0,02	1,11	0,13	0,01	0,53	0,32
Amostra 1° dia -III	0,15	0,03	1,02	0,09	0,01	0,40	0,16
MÉDIA	0,36	0,02	1,08	0,09	0,01	0,41	0,22
DESVIO	0,31	0,01	0,06	0,04	0,01	0,11	0,09
Amostra 2° dia -I	0,51	0,08	1,77	0,21	0,01	0,57	0,86
Amostra 2° dia -II	0,37	0,05	1,43	0,23	0,01	0,77	1,17
Amostra 1° dia -III	0,50	0,05	1,64	0,21	0,01	0,58	0,8
MÉDIA	0,46	0,06	1,61	0,22	0,01	0,64	0,94
DESVIO	0,08	0,02	0,17	0,01	0,00	0,11	0,20
Amostra 3° dia -I	0,30	0,04	1,45	0,12	0,01	0,36	0,64
Amostra 3° dia -II	0,26	0,06	1,44	0,12	0,01	0,46	0,94
MÉDIA	0,21	0,04	1,02	0,08	0,01	0,31	0,79
DESVIO	0,12	0,02	0,74	0,06	0,01	0,18	0,37
Amostra 4° dia -I	0,22	0,03	1,24	0,12	0,00	0,40	0,96
Amostra 4° dia-II	0,26	0,06	1,38	0,12	0,01	0,35	1,09
Amostra 4° dia -III	0,26	0,06	1,26	0,14	0,00	0,39	1,34
MÉDIA	0,25	0,05	1,29	0,13	0,00	0,38	1,13
DESVIO	0,02	0,02	0,08	0,01	0,01	0,03	0,19
Amostra 5° dia -I	0,15	0,06	1,48	0,05	0,02	0,68	0,55
Amostra 5° dia-II	0,25	0,10	1,27	0,17	0,01	0,64	1,25
Amostra 5° dia -III	0,21	0,06	1,44	0,01	0,01	0,30	0,7
MÉDIA	0,20	0,07	1,40	0,08	0,01	0,54	0,83
DESVIO	0,05	0,02	0,11	0,08	0,01	0,21	0,37

Nota: Valor inicial=concentração em água natural +1mg/L adicionado de cada íon metálico

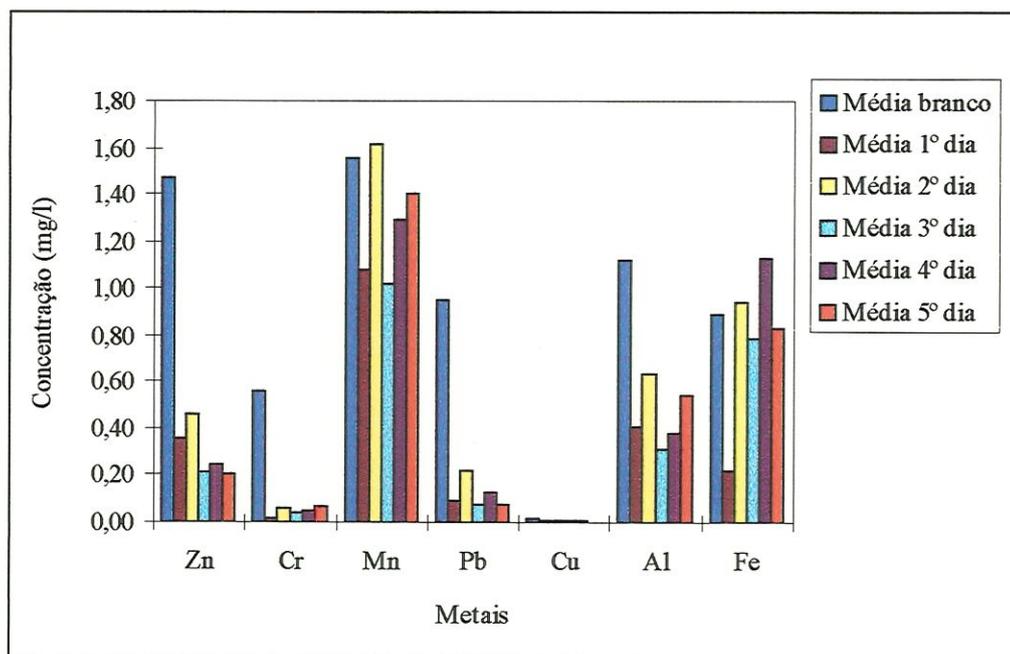


FIGURA 15 - Distribuição dos metais no sedimento no experimento do tanque

O cobre e o cromo mostram forte efeito de “seqüestro”, mesmo em ácido húmico igual ao existente no viveiro. Aliás, esta tendência é observada na literatura, particularmente, no que se refere ao Cu (BARROS, 1991; PINTO, 1988; STEVENSON, 1982). O manganês pode estar presente como “polímero” formando cadeias — Mn — O — Mn — ou quelado pelo ácido húmico. Quando é adicionada quantidade de manganês, como no experimento do tanque, o Mn precisa entrar em equilíbrio com as duas formas existentes. Na segunda etapa do experimento do tanque, quando são adicionados ácidos húmicos (na forma de sedimento), não há redução na quantidade adicionada de Mn, sugerindo que a afinidade (energia de ligação) ao ácido húmico seja menor que ao seu precipitado inorgânico de — Mn — O — Mn.

O ferro tem comportamento semelhante ao Mn e, com efeito, são bastante conhecidos os hidróxidos de ferro, precipitados na forma onde existem pontes de hidrogênio — Fe — O — Fe — como no manganês. O papel e os mecanismos dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são amplamente discutidos na literatura (STUMM & MORGAN, 1996).

De fato, tanto o ferro como o manganês tem afinidade relativamente pequena com as substâncias húmicas fazendo com que fiquem disponíveis para mobilização, além de efeitos de

oxi-redução que possam ter. O conjunto deste efeito é parcialmente quantificado no estudo das substâncias húmicas no sedimento, discutido a seguir.

4.6.2 Substâncias húmicas no sedimento

Certas medidas de concentração de íons de metais de transição tais como Pb, Mn e Fe em águas naturais apontam para a surpreendente falta de enriquecimento, indicando que ocorrem mecanismos de “seqüestro” capazes de contrabalançar a emissão antrópica destes elementos, cuja ausência caracterizaria poluição.

Como modelo de circulação destes metais foi adotado o seguinte: metais liberados na forma iônica por ação antrópica quando chegam a águas naturais encontram nelas dissolvidos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). Estes são polímeros fenólicos “C₃C₆” e de outro tipo, mas, também, resultante da polimerização de fragmentos de biomassa. As funções químicas presentes, e aqui relevantes, são carboxilas, que dominam nos AH's, e hidroxilas fenólicas que predominam nos AF's, existindo também a presença de aminas. Todas estas funções, através de sua hidratação, são responsáveis pela solubilidade da molécula. Perante certos metais de transição tais funções mostram tendência à formação de complexos metálicos, manifestando-se em moléculas com apenas três núcleos aromáticos. Um exemplo é a “fixação” pelo Cr (SADOV et al., 1978) do corante antraquinóide chamado Preto Azulado C (Colour Index n° 1085).

Ao formar um complexo, os metais perdem o caráter iônico e estabelecem ligações covalentes com o agente quelante, por exemplo, os AH's. Na complexação, um átomo do metal Cr, por exemplo, fica envolvido por várias moléculas do agente quelante, três no caso do corante citado, o que impede estericamente sua hidratação, diminuindo sua solubilidade. Diminuição adicional é causada pela redução da polaridade em consequência da ausência do caráter iônico, resultando na floculação do complexo metal-substância húmica, sedimentando e incorporando-se ao sedimento.

A TABELA 31 mostra os resultados das determinações dos metais presentes nas SH's e AH's do sedimento. Pode-se perceber que as concentrações mais altas estão relacionadas ao Zn, Fe, Cr e Cu.

Tabela 31 - Concentração dos metais nas substâncias húmicas do sedimento

Amostras	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)
SH'S 1	0,078	0,222	0,007	0,007	0,675	0,038
SH'S 2	0,07	0,186	0,014	0,008	0,605	0,029
SH'S 3	0,061	0,227	0,009	0,015	0,518	0,039
Média	0,070	0,212	0,010	0,010	0,599	0,035
S	0,009	0,022	0,004	0,004	0,079	0,006
AH'S 1	0,046	0,085	0,088	0,007	1,383	0,165
AH'S 2	0,043	0,107	0,109	0,011	1,12	0,197
Média	0,0445	0,096	0,0985	0,009	1,2515	0,181
S	0,002	0,016	0,015	0,003	0,186	0,023

Examinando-se a TABELA 32 é visível a tendência dos metais Cr e Cu fixarem-se nos AH's.

TABELA 32 - Resumo do comportamento dos metais quelados no sedimento

Amostras/Metais	Pb	Zn	Cr	Mn	Fe	Cu
Água do estuário Concentração média (mg/L)	0,01	0,65	0,01	0,16	-	0,02
Sedimento Concentração média (mg/kg)	42,7	118,9	90,7	283,2	35.679,9	-
SH's (mg/kg)	18,50	51,40	2,68	1,85	160,00	8,29
AH's (mg/kg)	7,39	24,03	22,73	1,85	312,88	46,50
Coefficiente de partição entre AH e AF (massa)	0,4	0,47	8,47	1,00	1,95	5,07

O manganês tende a não ser extraído na lixiviação alcalina e o pouco que é extraído divide-se, essencialmente, sem preferência, entre AH's e AF's. Extraídos em quantidade maior, o Cr, Fe e Cu mostram preferência por AH's enquanto o Pb e o Zn preferem os AF's.

5 CONCLUSÕES

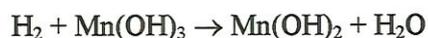
O desenvolvimento desta pesquisa conduziu a novos questionamentos e à compreensão da complexidade dos sistemas trabalhados, apontando para a necessidade de aprofundamento em novas pesquisas na área. Consciente desta necessidade são destacadas algumas das contribuições originais deste trabalho:

- quantificação de taxas de sedimentação de Pb, Zn, Cr, Mn, Fe e Al em ambiente estuarino;
- constatação da mobilização do ferro e do manganês do sedimento em ambiente redutor e reprecipitação em ambiente aquático oxidante, constituindo uma via adicional de transporte de oxigênio água-sedimento em adição à difusão do oxigênio dissolvido e
- caracterização parcial das espécies queladas destes metais através da determinação de coeficientes de partição entre frações diferentes das substâncias húmicas.

Considerando os diferentes aspectos abordados, são apresentadas as seguintes conclusões:

- a água do viveiro mostrou nas três campanhas uma visível contaminação ocasionada pelo lançamento contínuo de esgoto bruto, evidenciado pelos resultados de DBO e coliformes fecais, embora não tenha sido possível caracterizar uma fonte emissora, por tratar-se de uma área urbana densamente povoada e sem nenhuma infra-estrutura sanitária (ver capítulo 2). Além disso, há uma contaminação química, que é indicada pelos resultados de DQO e O&G.
- o sedimento mostrou níveis de metais muito acima dos valores obtidos das amostras de “background”, particularmente para o Zn e Cr, demonstrando uma contaminação da área por estes metais;

- os resultados obtidos evidenciam que os fatores de concentração, para peixes, não indicam a ocorrência da bioacumulação para todos os metais, embora os dados sejam restritos apenas a uma espécie (tainha) e a um período de coleta (“despesca” de 1997). O zinco, contudo, apresenta-se como exceção, necessitando de uma abordagem mais cuidadosa considerando sua importância nos processos enzimáticos dos seres vivos;
- no cálculo da razão Metal/Silício no sedimento consolidado e nas “armadilhas”, foi possível constatar a mobilização do manganês. Conforme discutido no capítulo 4, quando há metais com mais de um estado de oxidação, como ferro e manganês, há diferentes constantes de equilíbrio de complexação e pode haver liberação de íons quando o número de oxidação é mudado. No sedimento anóxico ocorre a redução destes dois elementos, como consequência da atividade bacteriana. Na metanogênese há produção de H₂ a partir de matéria orgânica, ocorrendo a seguinte reação química de redução:



Tanto o manganês quanto o ferro na forma divalente são mais solúveis que em sua forma trivalente e podem ser liberados do sedimento para a coluna d'água;

- a quantificação das taxas de sedimentação e o desenvolvimento do método para determinar as taxas de retenção dos íons metálicos. No uso do silício, como traçador natural, vale ressaltar que os resultados apontam para uma certa equivalência entre os dois métodos. Ressalte-se, ainda, que o Pb, incluindo seu isótopo ²¹⁰Pb, no sedimento fica na forma complexada associado a ácidos húmicos sendo concebível uma migração ou liberação, enquanto a sílica no sedimento anóxico (pH ≈ 6-7) está sob forma insolúvel e não sujeita à migração. Este aspecto confere certa confiabilidade ao silício como traçador. Pode-se, ainda, acrescentar que os dois traçadores são relacionados já que o ²¹⁰Pb fica preso aos ácidos húmicos que por sua vez converteram o silicato em sílica. Utilizou-se o silício total como traçador independente de se originar silicatos dissolvidos ou aluminossilicatos (argila) em suspensão. Os

resultados (constância de razões Me/Si) indicam que a principal fonte são os silicatos dissolvidos;

- caracterização parcial das espécies queladas dos metais estudados. É amplamente conhecido o poder complexante (quelante) dos A.H's que se estende ao Mn, Cu, Pb, Cr, Zn e Fe, (BARROS, 1991; PINTO, 1988). A quelação de íons divalentes por compostos fenólicos com estrutura funcional similar aos A.H's. não está sendo invocada, aqui, como um argumento novo, pelo contrário, constitui um assunto bem conhecido e industrialmente explorado seja na curtição do couro (" ao cromo") ou na fixação de corantes antraquinóides (Sadov et al., 1978). A quelação acontece nos sítios fenólicos ou carboxílicos dos A.H's, sítios estes, também, responsáveis pela solubilidade, de modo que os quelatos tendem a precipitar. Na tentativa de quantificar os metais presentes nas SH's e AH's, foi constatado que metais como Fe e Mn mostram baixa afinidade com os AH's, sendo ~0,7% retido nesta forma, enquanto Pb, Zn e Cr apresentam grande afinidade, sendo mais de 20% quelados pelos AH's.

Finalmente, é importante salientar que este trabalho sinaliza para pesquisas de especiação dos metais no sedimento, através das técnicas de extração seqüencial, objetivando perceber, com maior clareza, as prováveis formas em que se encontram os metais no ambiente estuarino. Além disso, os dados parciais obtidos para as SH's demonstram sua importância nos mecanismos de fixação dos metais. Neste contexto, uma pesquisa mais detalhada sobre as SH's e AH's deverá ser realizada, permitindo uma melhor compreensão do papel destas substâncias no ambiente estuarino, em particular, numa região tropical.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. (1976). Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst*, v.101, n.1207, p. 761-767.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1989). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 14 ed. Washington.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 15 ed. Washington.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1987). ASTM D4698/87-*Standard practice for the total digestion of sediment samples for chemical analysis of various metals*. Philadelphia.
- ANDERSON, R. (1995). *Sample pretreatment and separation, analytical chemistry by open learning*. Chichester, John Wiley.
- ANWAR, A.K. et al. (1994). Estimation of ambient chronic toxicity in a polluted creek system. *Environmental Pollution*, n.83, p.379-382.
- ASTER, B.; VON BOHLEN, A.; BURBA, P. (1997). Determination of metals and their species in aquatic humic substances by using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 52, p. 1009-1018.
- BARROS, M.C.P. (1991). *Utilização de técnicas analíticas para caracterização do ácido húmico da Ilha de Cananéia (São Paulo) e sua interação com metais*. São Paulo. 110p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BARROS, M.C.P.; DE PAULA, J.R.; REZENDE, M.O.D. (1994). Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da Ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). *Química Nova*, v.17, p. 376-380.
- BOCK, R.A. (1979). *Handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. London, Textbook.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J. S. (1978). *Statistics for experimenters. an introduction to design, data analysis and model building*. Nova York, John Wiley.
- BOLDRINI, C.V.; PEREIRA, D.N. (1987). Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. *Ambiente*, v. 3, p.118-127.
- BOUMANS, P.W.J.M. (1987). *Inductively coupled plasma-emission spectroscopy: applications and fundamentals*. New York, John Wiley. pt 2.

- BRADLEY, S.B.; COX, J. J. (1990). The significance of the floodplain to the cycling of metals in the River Derwent Catchment, U.K. *The Science of the Total Environment*, v.97/98, p. 441-454.
- BRAYNER, F.M.M.; AVELAR, F. (1993). Determinação de metais pesados em área urbana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 33., Fortaleza,1993. *Resumos*. Fortaleza, ABQ/SBQ.
- BRYON, M.E.Q. (1994). *Desenvolvimento urbano x meio ambiente - A relação da ocupação do espaço urbano com os recursos naturais remanescentes. O caso das áreas estuarinas da Região Metropolitana do Recife*. Recife. 194p. Dissertação (Mestrado)-Centro de Artes e Comunicação Universidade Federal de Pernambuco.
- BURBA, P. (1997). Characterization of aquatic humic substances and their metal species: Some overiewing considerations. Anais.In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. 2., São Carlos,1997. Anais. São Paulo, USP. P.40-46.
- BURBA, P.; ROCHA, J.; KLOCKOW, D. (1994). Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: Investigations by means of an ion exchange-based flow procedure. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.349, p.800-807.
- BURMAN, J. O.; PONTER, C.; BOSTRÖM, K. (1978). Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma - emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.50, n.4, p.679-680.
- BURTON JR., G.A.; SCOTT, K.J. (1992). Sediment toxicity evaluations their niche in ecological assessments. *Environmental Science and Technology*, v.26, n.11, p.2068-2075.
- CALMANO, W., HONG, J.; FÖRSTNER, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water, Science and Technology*, v. 28, n. 8/9, p.223-235.
- CAMPION, G.L. (1991). *Níveis de concentração de chumbo, zinco e mercúrio em unha de velho (*Tagelus plebeius*) da laguna do Mundaú-Alagoas - Brasil*. Dissertação (Mestrado)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco.
- CANTILLO, A. Y.; SINEX, S. A.; HELZ, G. R. (1984). Elemental analysis of estuarine sediments by lithium metaborate fusion and direct current plasma emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.56, p.33-37.
- CASTRO, J. (1948). *Fatôres de localização da Cidade do Recife - um ensaio de geografia urbana*. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional.
- CAVALCANTI, D.U.B. (1965). *Alagados, mocambos e mocambeiros*. Recife, Imprensa Universitária / Instituto Joaquim Nabuco de Pesquisas Sociais.

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1988). *BCR Information: reference materials. The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments: Estuarine sediment CRM 277, Lake sediment CRM 280, River sediment CRM 320.* Luxembourg. Science, Research and Development: EUR 11850 en.
- COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE (1992). *Projeto Capibaribe. um estudo do estuário.* Recife. 3v.
- COOK, J. M. (1987). Trace element measurements of environmental water samples using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Chemical Analysis in Environmental Research.* Institute of Terrestrial Ecology (ITE), Merlewood Research Station, 19-20 nov. 1985. *Natural Environment Research Council*, n.18, p.50-55.
- DAVIDSON, C. M. et al. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analitica Chimica Acta*, v.291, p.277-286.
- DEELY, J. (1993). Impact of christchurch city (New Zealand) on heavy metals in sediments of the avon-heathcote estuary. *Water, Science and Technology*, v.28, n. 8/9, p.369-382.
- DENNY, P. et al. (1995). Heavy metal contamination of Lake George (Uganda) and its wetlands. *Hydrobiologia*, n.297, p.229-239.
- EGER, P. (1994). Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: the importance of aerobic and anaerobic processes. *Water, Science and Technology*, v.29, n.4, p.249-256.
- ETHIER, W. H. (1993). New wetlands standards. *ASTM Standardization News*, april. p.26-29.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment..* 2 ed. Heidelberg, Springer-Verlag.
- FÖRSTNER, U.; SCHOER, J.; KNAUTH, H. D. (1990). Metal pollution in the tidal Elbe River. *The Science of the Total Environment*, v.97/98, p.347-368.
- FÖRSTNER, U. (1993). Metal speciation - general concepts and applications, *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v..51, p.5-23.
- FREYRE, G. (1968). *Guia prático, histórico e sentimental da cidade do Recife.* 4. Ed. Recife, José Olímpio.
- FUJIOKA, R.S. et al. (1981). Effect of sunlight on survival of indicator bacteria in seawater. *Applied Environmental Microbiology*, v. 41, p.690-696.
- GAMBRELL, R.P. (1994). Trace and toxic metals in wetlands - a review. *Journal of Environmental Quality*, v.23, p.883-891.

- GAMBRELL, R.P. et al (1991). The effect of pH, redox and salinity on metal release from contaminated sediment. *Water, Air and Soil Pollution*, v.57/58, p.359-367.
- GUNTEN, H.R.; STURM, M.; MOSER, R. N. (1997). 200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations. *Environment, Science and Technology*, v.31, p.2193-2197.
- HAMMER, D. A. (1992). *Creating freshwater wetlands*. Florida, Lewis.
- HARBISON, P. (1986). Mangrove muds - a sink and a source for trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, v.17, n.6, p.246-250.
- HARRISON, R. M. (1990). Cycles, fluxes and speciation of trace metals in the environment. metals speciation, separation and recovery. In: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METALS SPECIATION, SEPARATION AND RECOVERY*, Rome, 1989. *Proceedings*. Rome, Lewis. v.2.
- HOENIG, M.; KERBASIEC, A.M. (1996). Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status. *Spectrochimica Acta, Part B*, v.51, p.1297-1307
- HOWARD, L.; SHU, J. (1996). Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption. *Environmental Pollution*, v.91, n.1, p. 89-96.
- HULJEV, D.J. (1986). Interaction of some metals between marine-origin humic acids and aqueous solutions. *Environmental Research*, v.40, p.470-478.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1989). *Guide 33 : uses of certified reference materials*.
- JOHNSON, K.S.; COALE, K.H.; BERELSON, W.M.; GORDON, R.M. (1996). On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, n.8, p.1291-1299.
- KANE, J.S. (1992). Reference samples for use in analytical geochemistry: their availability, preparation and appropriate use. *Journal of Geochemical Exploration*, v.44, p.37-63.
- KARBASSI, A.R.; NADJAFPOUR, Sh. (1996). Flocculation of dissolved Pb, Cu, Zn and Mn during estuarine mixing of river water with the Caspian Sea. *Environmental Pollution*, v.93, n.3, p.257-260.
- KIM, G.; HUSSAIN, N.; CHURCH, T.M.; CAREY, W..L. (1997). The fallout isotope ^{207}Bi in a Delaware salt marsh: a comparison with ^{210}Pb and ^{137}Cs as a geochronological tool.. *The Science of the Total Environment*, v.196, p. 31-41.

- KLINKHAMMER, G. P. et al (1997). Distribution of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia River estuary and plume as determined by in situ measurement. *Marine Chemistry*, v.56, p.1-14.
- KRUG, F. J. L. (1996). Pré-tratamento de amostras. In: WORKSHOP ON METHODS OF SAMPLE DECOMPOSITION, 1., Piracicaba, 1996. *Anais*. Piracicaba, CENA-USP.
- LAWS, E. A. (1993). *Aquatic pollution. an introductory text*. New York, John Wiley.
- LIRA, A. et al. (1992). *Manguezais, importância de sua preservação*. Recife, Flamar.
- LIVENS, F.R. (1991). Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, v.70, p. 183-208.
- LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. (1992). Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, v.32, p.235-283.
- LUOMA, S. M. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia*, v.176/177, p.379-396.
- MANUAL DE INSTRUÇÃO. *Chelex 100 and Chelex 20*. chelating Ion. exchange resin. Bio-Rad Laboratories.
- MASSART, D. L. et al. (1988). *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam, Elsevier.
- MILLWARD, G.E.; GLEGG, G. A. (1997). Fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.44, p.97-105. Supplement ^a
- MITSCH, W. J.; GOSSELINK, J. G. (1986). *Wetlands*. New York, Van Nostrand Reinhold.
- MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. (1994). *Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry*. New York, VCH.
- MORAES, T. S. et al (1993). *Rio Capibaribe. O passado. O presente. E o teu futuro?* Recife, Flamar.
- MULLER, H. W., SCHWAIGHOFER, B.; KALMAN, W. (1994). Heavy metal contents in river sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, v.72, n.1, p.191-203.
- MUDROCH, A.; AZCUE, J.M. (1995). *Manual of aquatic sediment sampling*. Boca Raton, Lewis.
- MYASOEDOVA, G. V.; SAVVIN, S. B. (1986). Chelating sorbents analytical chemistry. *CRC:Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v.17, p.1-64.

- ODUM, E.P. (1971). *Fundamentos de ecologia*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- OUDDANE, B. et al. (1997). Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine river estuary. *Marine Chemistry*, v.58, p.189-201.
- PAUCOT, H.; WOLLAST, R. (1997). Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, v.58, p.229-244.
- PAULSON, A J. (1986). Effects of flow rate and pretreatment on the extraction of trace metals from estuarine coastal seawater by chelex-100. *Analytical Chemistry*, v.58, p.183-187.
- PILLAY, T.V.R. (1992). *Aquaculture and the environment*. Oxford, Fishing News Books.
- PINTO, A. A. (1988). *Contribuição ao estudo das interações entre íons cobre(II) e as substâncias húmicas e os argilominerais do solo da Chapada dos Guimarães - Mato Grosso*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos.
- POLIC, P.; PFENDT, P. (1994). Alluvial aquifer contamination: exchangeable heavy metals and factors affecting their spatial distribution. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 4, n.1/ 2, p.155-167.
- POWELL, R.T.; LANDING, W.M.; BAUER, J.E. (1996). Colloidal trace metals, organic carbon and nitrogen in a Southeastern U.S. estuary. *Marine Chemistry*, v.55, p. 165-176.
- PREFEITURA DA CIDADE DO RECIFE. (1993). *Situação econômica e social da cidade do Recife*. Recife, Secretaria de Planejamento Urbano e Ambiental.
- PRESTON, C.M. (1996). Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Science*, v.161, n.3, p.144-166.
- PRITCHARD, D.W. (1967). What is an estuary?. Physical viewpoint. In: McLUSKY, D.S. (1989). *The estuarine ecosystem*. London, Blackie.
- PRUDENTE, M.S.; ICHIHASHI, H.; TATSUKAWA, R. (1994). Heavy metal concentrations in sediments from Manila Bay, Philippines and inflowing rivers. *Environmental Pollution*, n.86, p.83-88.
- QUEIROZ, A.F. de S.; SILVA JR., R.L.; SPÍNOLA, C.A. (1995). Avaliação preliminar de impactos geoambientais nos sedimentos de manguezais do estuário do rio Cobre (enseada do Cabrito/P.Q. S. Bartolomeu)-Salvados-Bahia. In: SIMPÓSIO SOBRE PROCESSOS SEDIMENTARES E PROBLEMAS AMBIENTAIS NA ZONA COSTEIRA-NORDESTE-BRASIL, 1., Recife, 1995. *Anais*. Recife, UFPE.
- QUEVAUVILLER, P. et al. (1994). Evaluation of sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.349, p.808-814.

- QUEVAUVILLER, P. et al. (1996). Conclusions of the workshop: harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment. *The Science of the Total Environment*, v.178, p.133-139.
- RAVICHANDRAN, M. et al. (1995). History of trace metals pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, Texas. *Environment Science and Technology*, v.29, p.1495-1503.
- SADOV, F.; KORCHAGIN, M.; METETSKY, A. (1978). Chemical technology of fibrous materials. Moscou, MIR.
- SAEKI, K. et al. (1993). The chemical phase changes in heavy metals with drying and oxidation of the lake sediments. *Water Research*, v. 27, n.7, p.1243-1251.
- SALOMONS, W. (1988). Behavior and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zones. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L.D.; PATCHINEELAN, S.R. in *Metals in Coastal Environment of Latin America*, Berlin, Springer-Verlag.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Berlin, Springer-Verlag.
- SANTSCHI, P.H.; LENHART, J.J.; HONEYMAN, B.D. (1997). Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. *Marine Chemistry*, v.58, p.99-125.
- SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. (1986). *Chemometrics*. New York, John Wiley.
- SILVA JR., C.A.R. (1996). Manguezal: ecossistema egoísta ou benevolente? *Ciência Hoje*, v.20, n.120, p. 6-11.
- SILVESTRE, A.N. (1997). *Sucessão de microalgas bentônicas em um viveiro de piscicultura estuarino*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco.
- SLAVIN, W. (1984). Flames, furnaces, plasmas. How do we choose? *Analytical Chemistry*, v.58, p.587A-597A.
- STARK, L.R. (1995). The effects of pH, flow rate and carbon supplementation on manganese retention in mesocosm wetlands. *Journal of Environment Quality*, v.24, p.816-826.
- STARK, L.R. (1996). Wetlands and aquatic processes - the effects of substrate type, surface water depth, and flow rate on manganese retention in mesocosm wetlands. *Journal of Environment Quality*, v.25, p. 97-106.
- STEVENSON, F. J. (1982). *Humus Chemistry - genesis, composition, reactions*. New York, John Wiley.



- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1996). *Chemical equilibrium and rates in natural waters*. New York, John Wiley.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1981). *Aquatic chemistry. an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters*. New York, John Wiley.
- SUNDBY, B.; SILVERBERG, N. (1981). Pathways of manganese in an open estuarine system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, p.293-307.
- SUTARNO, R.; STEGER, H. F. (1985). *The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods*, *Talanta*, v. 32, p.439-445
- SUTARNO, R.; STEGER, H. F. (1985). *Validation of accuracy by interlaboratory programme*, *Talanta*, v.32, p.1088-1091
- TACK, F.M.; CALLEWAERT, J.J.; VERLOO, M.G. (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, v.91, n.2, p.199-208.
- TAVARES, L.H. (1994). *Limnologia Aplicada à Aquicultura*. Jaboticabal, FUNEP.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedure for the especiation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, n.7, p.844-851.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, v.149, p.43-52.
- THURMAN, E. M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1973). *Water quality control*. Washington, USEPA
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1992). *Sediments classification methods compendium*. Office of Water. Washington. (WH-556. EPA-823-R-92-006).
- WEBSTER, J.; RIDGWAY, I. (1994). The application of the equilibrium partitioning approach for establishing sediment quality criteria at two UK sea disposal and outfall sites. *Marine Pollution Bulletin*, v.28, n.11, p.653-661.
- WELZ, B. (1985). *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim, VHC.
- WELZ, R.G.; LIKENS, G.E. (1991). *Limnological analysis*. New York, Springer Verlag.

- WHALLEY, C.; GRANT, A. (1994). Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analitica Chimica Acta*, v.291, p.287-295.
- WHITAKER, V. A. (1993). *A área alagada da Represa do Lobo (Itirapina - SP): os processos ecológicos associados ao potencial de desnitrificação dos sedimentos*. 137p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- WOOD, J.M. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, v.183, p.1049-1052.
- XIAO-QUAN, S.; BIN, C. (1993). Evaluation of sequential extraction for speciation metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Analytical Chemistry*, v.65, p.802-807.
- ZECH, W. et al (1997). Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma*, v.79, p.117-161.
- ZWOLSMAN, J.J.G.; BERGER, G.W.; VANECK, G.T.M. (1993). Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of majors elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry*, v.44, p.73-94.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

- COSTA, C. A. C. (1992). *Estudo da adsorção e remoção de substâncias húmicas por sulfato de alumínio em águas de abastecimento*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LAPORTE, L. F. (1988). *Ambientes antigos de sedimentação*. São Paulo, Edgard Blücher.
- LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. et al. (1993). Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal in sediments. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, v.51, p.113-121.
- NRIAGU, J. O. (1991). Human influence on the global cycling of traces metals. In: HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT. INTERNATIONAL. *Proceedings. CONFERENCE*, Edimburgh, 1991, Farmer, J.G. Ed. v.1, p.1-5.
- PFEIFFER, W.C. e LACERDA, L.D. (1992). Mercury from gold mining in the Amazon Environment - an overview. *Química Nova*, v.15, n.2, p.155-160.
- SANTOS, M. (1992). 1992: A redescoberta da natureza. *Estudos Avançados*, v.6, p. 14-20.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H. (1994). *Inorganic Chemistry*. Oxford, Oxford University Press.
- UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND - UNICEF. (1992). *Criança e adolescente em Pernambuco- saúde, educação e trabalho*. Recife, Governo do Estado de PE, UNICEF.
- WEAST, R. C. *Handbook of chemistry and physics*. 57.ed. CRC Press.
- WETZEL, R.G. (1983). *Limnology*, Philadelphia, Saunders College Publishing.