

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DA PARTIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM UMA LINHA  
D'ÁGUA DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO MARINHO  
DO MUNICÍPIO DE SANTA RITA-PB**

**Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros.**

**Orientadoras:**

**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Ilda Antonieta Salata Toscano**

**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Teresa Cristina Bezerra Saldanha**

**João Pessoa, Fevereiro de 2006**

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

**ESTUDO DA PARTIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM UMA LINHA  
D'ÁGUA DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO MARINHO  
DO MUNICÍPIO DE SANTA RITA-PB**

**Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros.**

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

**Orientadoras:**

**Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Ilda Antonieta Salata Toscano  
Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Teresa Cristina Bezerra Saldanha**

**João Pessoa, Fevereiro de 2006**

B277 e

Barros, Sara Regina Ribeiro Carneiro de.

Estudo da partição de metais traço em uma linha d'água de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita-PB./Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros. – João Pessoa,2006.

80p.:il

Inclui bibliografia.

Orientadoras: Ilda Antonieta Salata Toscano, Teresa Cristina Bezerra Saldanha.

Dissertação (mestrado) CCEN/UFPB

1. Metal (traço) – Alimentação de camarão – Santa Rita (PB)

UFPB/BC.

CDU:546.3 (043)

“ESTUDO DA PARTIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM UMA LINHA  
D’ÁGUA DE UM TANQUE DE CULTIVO DE CAMARÃO  
MARINHO DO MUNICÍPIO DE SANTA RITA- PB.”

Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros

Aprovada em 24 de fevereiro de 2006

**BANCA EXAMINADORA:**

*Ilda Ed Toscano*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ilda Antonieta Salata Toscano  
Orientadora

*S Saldanha*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Teresa Cristina Bezerra Saldanha  
2.<sup>a</sup> Orientadora

*José Marcelino Oliveira*

---

Prof. Dr. José Marcelino Oliveira Carvalho  
Examinador

*Vânia Maria de Medeiros*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia Maria de Medeiros  
Examinadora

## **Escreva sua história**

Escreva sua história na areia da praia

Para que as ondas a levem através dos 7 mares

Até tornar-se lenda na boca de estrelas cadentes.

Conte sua história ao vento

Cante-a nos bares para os rudes marujos

Aqueles cujos olhos são faróis sujos, sem brilho.

Escreva no asfalto, com sangue, grite bem alto a sua história

Antes que ela seja varrida na manhã seguinte pelos garis.

Abra o peito na direção dos canhões!

Suba nos tanques de Pequim!

Derrube os muros de Berlim!

Destrua as cátedras de Paris!

Defenda sua palavra.

A vida não vale nada se você não tem uma boa história para contar.

(Extraído do livro “Poemas para Flauta e Vértebras” de Cláudio Rodrigues)

Aos meus pais, Neto e Penha,

Aos meus irmãos, Samuel e Moisés,

Com muito carinho,

Dedico.

## Agradecimentos

- \* A Deus, pela minha vida, por tudo o que tenho e que sou.
- \* Às professoras Ilda e Teresa, pela orientação, por acreditarem nesse trabalho até o fim, pelo apoio, incentivo e amizade.
- \* À coordenação de Pós- Graduação em Química.
- \* Ao CNPq pela bolsa concedida.
- \* À Aline, Mônica e Valmir, pela ajuda fundamental para o desenvolvimento com êxito, deste trabalho.
- \* À Professora Conceição Barreto pela amizade, companheirismo, pela ajuda durante toda a minha vida acadêmica, pelas discussões valiosas sobre este trabalho, pelas orações e vibrações em cada conquista.
- \* A Professora Vânia Maria (CEFET-PB) pela amizade e pela ajuda valiosa nas discussões finais deste trabalho.
- \* Ao Professor Marco Tadeu Grassi (UFPR) pelo apoio e conseqüente amizade, mesmo à distância, através de discussões importantíssimas sobre especiação de metais.
- \* Ao Professor Luiz Fabrício Zara pelo apoio para a realização deste trabalho, permitindo-me fazer as medidas quantitativas dos metais em estudo no seu laboratório.
- \* Ao Professor Mário Ugolino, pelo apoio dado durante a realização deste trabalho.
- \* Aos amigos do LAQA, Luciano, Alexandre Villas, Ricardo, Pablo, Osmundo, Márcio, Urijatan, Pedro Germano, Gaião, Valdomiro, Elaine, Sueny, Amália , Sófracles, Jô, Wellington e aos demais “laqueanos” pelo convívio agradável e amizade.
- \* À amiga, Socorro pelo apoio, companheirismo, por socorrer-me em momentos de desabafo e pelas discussões valiosas sobre este trabalho.

- \* À amiga Luciana (LCA) pelo incentivo e carinho dado desde a prova de seleção até o fim da dissertação.
- \* As amigas Michelle Borba, Luanna e Marleide pelo apoio, o pensamento positivo e amizade.
- \* À minha cunhada Márcia, pelo apoio, amizade, caronas e brincadeiras muito importantes durante esses longos dois anos de mestrado.
- \* Ao meu amor, Márcio, pelo amor e paciência, nos momentos difíceis deste trabalho e por me ouvir sempre.
- \* Ao amigo David Siebra (*in memoriam*) pelo carinho, apoio, incentivo e pelos momentos valiosos de descontração neste último ano até o momento em que só deixou saudades.
- \* Aos Professores do Departamento de Química, pelos importantes ensinamentos durante minha formação acadêmica.



## Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Sumário	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas	vii
Capítulo 1	
1.1. Introdução geral e relevância	1
1.2. Objetivo geral e objetivos específicos	3
	<b><u>Revisão da Literatura</u></b>
Capítulo 2	
2. Carcinicultura	
2.1. Cultivo de camarão marinho	4
2.2. Camarão marinho e o ecossistema manguezal	7
2.3. Tipo de cultivo e impacto ambiental	10
Capítulo 3	
3. Metais no ambiente	14
3.1. Toxicidade dos metais em estudo	16
3.1.1. Cobre	17
3.1.2. Zinco	18
3.1.3. Ferro	19
3.2. Distribuição de metais em ambientes aquáticos	20
3.2.1. Complexação e adsorção de metais	25
3.3. Técnicas de análises de metais	31
3.4. Parâmetros físicos e químicos	33
	<b><u>Experimental</u></b>
Capítulo 4	
4. Materiais e Métodos	
4.1. Local e pontos de coleta	41
4.2. Procedimento de campo	44
4.3. Procedimento laboratorial	44
4.3.1. Tratamento das amostras	44
4.3.2. Determinação do material particulado em suspensão	47
4.3.3. Determinação do teor de metais	47
4.3.4. Cálculo da salinidade	48
4.4. Análise estatística dos dados	50
	<b><u>Resultados e Discussões</u></b>
Capítulo 5	
5. Resultados e Discussões	51
5.1. Parâmetros físicos e químicos	51
5.2. Determinação de metais	55
5.3. Análise exploratória dados	60
5.3.1. Investigação de diferenças entre pontos de coleta P V2 e P V3	60
5.3.2. Investigação da influência dos parâmetros físico e químico na partição dos metais	62
Capítulo 6. Conclusões e propostas futuras	66
Capítulo 7. Referências	67
Capítulo 8. Glossário	76
Capítulo 9. Anexo	80

## Índices de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Principais países produtores camarão de cultivo no ano 2002.(BATISTA,2003)	4
<b>Figura 2.2.</b> Evolução da Carcinicultura Brasileira 1997/2005.(ROCHA <i>et al</i> ,2004)	5
<b>Figura 2.3.</b> Camarão <i>Litopenaeus. vannamei</i> .	6
<b>Figura 3.1.</b> Interações bioquímicas / biológicas que afetam a partição de metais traço.(BATLEY,1990)	22
<b>Figura 3.2.</b> Partição de um metal no sistema aquático.(KUNZ,1994)	23
<b>Figura 3.3.</b> Principais ganhos e perdas de oxigênio em viveiros de cultivo.(FAST & LANNAN,1992)	39
<b>Figura 3.4.</b> Saturação do oxigênio dissolvido na água ao longo do dia, devido aos processos de fotossíntese e respiração.(ARANA,2004)	35
<b>Figura 3.5.</b> Estratificação do oxigênio dissolvido de um corpo de água.(ARANA,2004)	39
<b>Figura 4.1.</b> Localização do município de Santa Rita, Estado da Paraíba.	41
<b>Figura 4.2.</b> Viveiro Brito com os devidos pontos de coleta demarcados. Ponto V2 em vermelho e Ponto V3 em amarelo e o Rio Ribeira ao lado esquerdo.	42
<b>Figura 4.3.</b> Corte longitudinal do viveiro de camarão com os devidos pontos de coleta demarcados.	42
<b>Figura 4.4.</b> Esquema gráfico das etapas de extração.	45
<b>Figura 4.5.</b> Sistema de filtração a vácuo.	46

<b>Figura 4.6.</b> Membrana de micro-fibra de vidro imersa na mistura de ácido acético com cloridrato de hidroxilamina.	46
<b>Figura 5.1.</b> Variação do pH e salinidade para os pontos V2 e V3.	53
<b>Figura 5.2.</b> Variação do MPS ( $\text{mg l}^{-1}$ ) e Pluviosidade (mm de $\text{H}_2\text{O}$ ) para os pontos V2 e V3	54
<b>Figura 5.3.</b> Variação de Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$ ).	55
<b>Figura 5.4.</b> Gráficos dos escores das três primeiras componentes principais para dados autoescalados.	61
<b>Figura 5.5.</b> Gráfico dos pesos da variável (concentração de metais) referente aos escores da Figura 5.4.	61
<b>Figura 5.6.</b> Gráfico dos pesos das frações dos metais, pH e OD nas duas primeiras componentes principais para dados autoescalados.	63
<b>Figura 5.7.</b> Gráfico de escores das duas primeiras componentes principais para dados autoescalados das variáveis, metais, salinidade e MPS.	64
<b>Figura 5.8.</b> Gráfico dos pesos referente aos escores da Figura 5.7.	64

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Distribuição da carcinicultura brasileira por região no ano 2000.(BATISTA, 2003)	6
<b>Tabela 2.2.</b> Desempenho da carcinicultura marinha por estado.(BATISTA,2003)	7
<b>Tabela 2.3.</b> Impactos ambientais/ medidas atenuantes.(COELHO & NOVELLI, 2000)	10
<b>Tabela 2.4.</b> Sistema de criação aplicada ao cultivo de camarão.(OLIVER <i>et al</i> , 2004)	11
<b>Tabela 2.5.</b> Composição média presente em 1Kg de ração comercial comumente utilizada pelos criadores de camarão (Produtos Camaronina).	13
<b>Tabela 3.1.</b> Diferenças gerais no comportamento de metais/metaloídes e compostos orgânicos no ambiente.(TOSCANO, 1995)	14
<b>Tabela 3.2.</b> Exemplos dos principais elementos traços e suas funções. (CHAPMAN & WANG,2000)	16
<b>Tabela 3.3.</b> Concentração de oxigênio dissolvido e a vida aquática.	36
<b>Tabela 4.1.</b> Limites de detecção ( $\text{mg l}^{-1}$ )e Comprimentos de onda $-\lambda$ (nm) utilizados durante a análise de metais.	48
<b>Tabela 5.1.</b> Parâmetros físicos e químicos das amostras de águas do viveiro nos pontos de coleta (V2 e V3) ao longo do ano.	51
<b>Tabela 5.2.</b> Médias das concentrações ( $\text{mg l}^{-1}$ ) dos metais Cu, Fe e Zn nas três frações com os desvios padrão (entre parênteses)-PV2.	56
<b>Tabela 5.3</b> Médias das concentrações ( $\text{mg l}^{-1}$ ) dos metais Cu, Fe e Zn nas três frações com os desvios padrão (entre parênteses)-PV3.	57

## **Lista de abreviaturas**

ABCC- Associação Brasileira de Criadores de Camarão  
CEFET- Centro Federal de Educação Tecnológica  
CNPq- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente  
GAA- Global Aquaculture Alliance  
ICP-AES- Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry  
ICP-OES- Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry  
LAQA- Laboratório de Automação em Química Analítica e Quimiometria  
LCA- Laboratório de Carvão Ativado  
MPS- Material Particulado em Suspensão  
OD- Oxigênio Dissolvido  
PCA- Principal Component Analysis  
TAC- Termo de Ajustamento de Conduta  
UFPR- Universidade Federal do Paraná  
WHO- The World Health Organization

## 1.1. Introdução Geral

A rápida expansão da carcinicultura, mais especificamente o cultivo de camarão marinho no Brasil e a preocupação crescente com a preservação ambiental deram início a debates entre ambientalistas e criadores de camarão. Visando evitar, entre outros problemas, danos irreparáveis ao ecossistema manguezal e alteração na qualidade das águas dos rios que recebem os efluentes dos viveiros, a Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC), criou um Código de Conduta para regulamentar esta atividade.

O Código de Conduta engloba o aprimoramento das técnicas de produção e tratamento dos solos dos viveiros, o uso de bandejas fixas para a distribuição de ração artificial aos camarões, manejo de fertilização e renovação d'água e o emprego de aeração artificial. As trocas d'água são realizadas na busca da minimização das concentrações de espécies prejudiciais (gás sulfídrico, metano, amônia, etc), bem como para a redução das flutuações dos parâmetros físicos e químicos. Em áreas de grandes concentrações, o excessivo e contínuo processo de descarga resultante das renovações de água, praticadas em muitas fazendas, pode resultar em diversos impactos ao meio adjacente, incluindo a eutrofização (ROCHA *et al.*, 2004).

A nutrição dos camarões caracteriza-se por necessidades protéicas elevadas (comparadas às dos mamíferos terrestres e aves), que devem ser supridas por proteínas de alta qualidade, em particular as de origem marinha animal (farinha de peixes, de lulas e crustáceos); e em menor proporção as proteínas do tipo vegetal (massa de soja ou de amendoim). As exigências em lipídeos são relativamente baixas, mas há necessidades específicas de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa (os quais não podem ser incorporados a não ser por óleos de origem marinha), de fosfolipídeos, de colesterol, de vitaminas e de alguns minerais (em particular o fósforo) (OLIVER *et al.*, 2003).

Logo, para satisfazer às necessidades nutricionais dos animais, as composições características dos fertilizantes e das rações artificiais, incluem proteínas, vitaminas, aminoácidos e minerais (magnésio, cálcio, cobre, iodo, manganês, selênio, zinco, alumínio, etc). De acordo com a literatura 20% da proteína bruta (gelatina, caseína, plasma de sangue, etc), 50% dos carboidratos e 50% do teor de vitaminas das rações podem ser perdidos antes da ingestão (OLIVER *et al.*, 2003). O uso de aglutinantes nutritivos (amido de trigo ou do arroz) e não nutritivos são comuns nas rações de camarões.

Assim, as águas dos tanques de cultivo tornam-se ricas em matéria orgânica e metais dissolvidos. Esses metais geralmente encontram-se em baixas concentrações, associados a outros elementos químicos, ligantes inorgânicos e orgânicos, que adsorvem-se em colóides e/ou em matéria em suspensão. Quando lançados na água, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, dependendo das condições do meio, como pH, oxigênio dissolvido, etc (BUFFLE, 1989).

A maioria destes agentes complexantes exhibe caráter polifuncional e polieletrólítico e apresentam uma gama de energias livres de complexação, labilidades e tamanho (coeficientes de difusão) controlando, por isso, a biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos metais (TOSCANO, 1995; ROCHA *et al.*, 1997).

Considerando que os organismos aquáticos tendem a acumular metais e contaminantes orgânicos (hidrofóbicos) em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de contaminação na cadeia trófica.

Por tudo isto, o estudo do comportamento de metais em um ambiente aquático, deve ser capaz de determinar a concentração de metal livre e complexado e ainda fornecer informações sobre a dinâmica do sistema aquático.

## **Relevância**

Alguns metais, como ferro e cobre, embora essenciais, podem ser tóxicos em altas concentrações (ZHOU *et al.*, 2003). No entanto, embora haja a preocupação dos órgãos competentes, o Brasil e sobretudo a Região Nordeste, ainda não dispõem de informações suficientes para traçar um perfil da real situação dos manguezais frente aos dejetos da carcinicultura. Portanto, embora que a carcinicultura ocupe a 16ª posição em atividades poluidoras de mangues, estudos do impacto dessa atividade trarão contribuições relevantes para diagnósticos ambientais e de modo específico o estudo da partição de metais em tanques de cultivo.

### **1.2. Objetivos gerais**

Considerando o aporte de metais provenientes dos produtos adicionados durante o ciclo de engorda dos camarões marinhos, o presente trabalho tem como objetivo verificar a partição de cobre, ferro e zinco em uma linha d'água em função da profundidade de um tanque de cultivo.

### **Objetivos específicos**

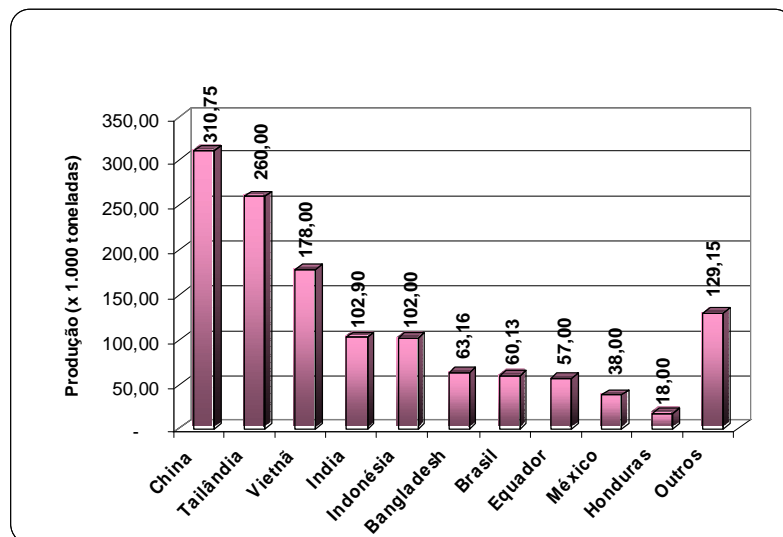
1. Determinar as concentrações das diferentes frações de Cu, Fe e Zn na coluna d'água do tanque de cultivo;
2. Caracterizar a influência dos parâmetros físicos e químicos (pH, Temperatura, OD, Salinidade e MPS) na partição dos metais para os diferentes pontos de coleta.



## 2. Carcinicultura

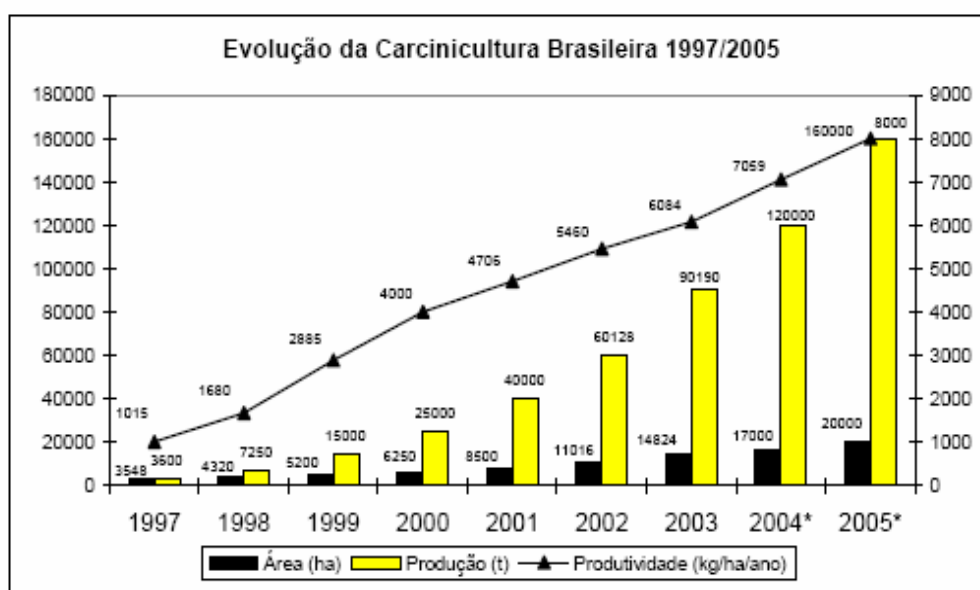
### 2.1. Cultivo de camarão marinho

Dentre os diversos segmentos da aqüicultura, o cultivo de camarão marinho apresentou nos últimos anos um alto crescimento, cuja produção mundial, de 84.000 t registradas em 1982, atingiu a cifra dos 733.000 t. em 1994. No ano de 2002 a produção teve cerca de 2 milhões de hectares de viveiros localizados em mais de 50 países em desenvolvimento e chegou a 1.319.126 t. Dentre os principais países produtores no mundo, durante 2002, destacaram-se a China (310.750 t), Tailândia (260.000 t), Vietnã (178.000 t), Índia (102.940 t), Indonésia (102.000 t), Bangladesh (63.164 t), Brasil (60.128 t), Equador (57.000 t), México (38.000 t) Honduras (18.000 t) e outros (129.146 t) (**Figura 2.1**).



**Figura 2.1.** Principais países produtores de camarão de cultivo em 2002. Fonte: Adaptado de (BATISTA,2003).

De acordo com a ABCC (Associação Brasileira de Criadores de Camarão), o Brasil atualmente é o sexto produtor de camarão do mundo e as principais fazendas de produção estão no Ceará, Pernambuco, Sergipe, Rio Grande do Norte, São Paulo e Santa Catarina (BATISTA,2003). A **Figura 2.2**, mostra uma estimativa da produção de camarão marinho no país, onde observa-se um aumento, principalmente de 2000 para 2005. (NASCIMENTO,1998).



**Figura 2.2.** Evolução da carcinicultura brasileira 1997/2005 (\*Dados estimados).  
Fonte: Adaptada de ROCHA *et al.*, 2004.

Uma das espécies de camarão mais produzidas no litoral brasileiro é o *Litopenaeus vannamei* (**Figura 2.3**), também conhecido como camarão branco do Pacífico. Essa espécie foi introduzida no Brasil nos anos 80, mas somente na última década seu cultivo se proliferou no país. Este peneídeo está entre as 5 espécies de camarão marinho mais cultivadas no mundo e devida a sua típica coloração esbranquiçada, apresenta uma alta aceitação no mercado americano.



**Figura 2.3.** Camarão *Litopenaeus. Vannamei*  
(Fonte:<<http://www.crustocean.com/vannamei.htm>>)

Os principais produtores nacionais encontram-se na região Nordeste, que tem características ecológicas e biológicas bastante favoráveis à indústria camaroneira. Nas zonas dos manguezais que se estendem do sul da Bahia ao Norte do Maranhão, o cultivo do camarão marinho apresenta-se como uma alternativa econômica capaz de gerar renda e emprego. A **Tabela 2.1**, lista a distribuição da área de cultivo (hectare) e a produção (toneladas) nas regiões brasileiras produtoras.

**Tabela 2.1.** Distribuição da carcinicultura brasileira por região no ano 2000.

Regiões	Área (ha)	%	Produção (t)	%
Norte	70	1,12	140	0,56
Nordeste	5890	94,24	24.270	97,0
Sudeste	40	0,64	40	0,16
Sul	250	4,00	550	2,20
<b>TOTAL</b>	<b>6.250</b>	<b>100,0</b>	<b>25.000</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Adaptado de (BATISTA,2003)

A **Tabela 2.2**, mostra que o Estado do Rio Grande do Norte tem o maior número de fazendas e a maior área de produção, mas é o Estado do Ceará, que apresenta maior produtividade (7.249 kg ha<sup>-1</sup>). Em seguida, veem Pernambuco, Alagoas e Paraíba.

**Tabela 2.2.** Desempenho da carcinicultura marinha por estado.

Estado	Nº de Fazendas	Área (ha)	Produção (t)	Produtividade (kg/ha/ano)	Participação por Estado (%)
RN	280	3.591	18.500	5.152	30,77
CE	126	2.260	16.383	7.249	27,25
BA	36	1.710	7.904	4.622	13,15
PE	74	1.031	6.792	6.588	11,30
<b>PB</b>	<b>50</b>	<b>582</b>	<b>3.018</b>	<b>5.186</b>	<b>5,02</b>
PI	12	590	2.818	4.776	4,69
SE	40	352	1.768	5.023	2,94
SC	41	560	1.650	2.946	2,74
MA	5	155	727	4.690	1,21
ES	10	97	250	2.577	0,42
PR	1	50	140	2.800	0,23
AL	2	16	100	6.116	0,17
PA	3	22	78	3.545	0,13
<b>TOTAL :</b>	<b>680</b>	<b>11.016</b>	<b>60.128</b>	<b>5.458</b>	<b>100,00%</b>

Fonte: Adaptado de (BATISTA,2003)

A ABCC estima que somente na região Nordeste entre áreas adjacentes aos manguezais, salinas e viveiros de peixes desativados, existem 300.000 hectares propícios para a expansão do cultivo do camarão marinho.

Com a participação de seus produtores associados, a ABCC redigiu e está implementando o “Código de Conduta e de Práticas de Manejo para o Desenvolvimento de uma Carcinicultura Ambiental e Socialmente Responsável”. O Código representa a primeira etapa para o processo de certificação de qualidade do produto nacional, cujas condições e procedimentos estão sendo acordados entre a ABCC e o Grupo Internacional do GAA (Global Aquaculture Alliance).

## **2.2. Camarão marinho e o ecossistema manguezal.**

A estrutura e a produtividade dos manguezais são controladas, principalmente, pela frequência de inundação das marés, taxa de evaporação e aporte de água doce (pluvial e fluvial). Tais fatores estão diretamente relacionados à biodiversidade do ecossistema, (sendo

muitas espécies de importância econômica), e à alta produtividade primária e secundária (LUGO & SNEDAKER, 1974; HUTCHINGS & SAENGER, 1987; BALL, 1980, COELHO-JR, 1998). Em relação ao ecossistema manguezal, toda obra de engenharia como a construção de canais e tanques para carcinicultura, por exemplo, causa impacto negativo e seu grau dependerá da qualidade e intensidade do tensor (agente causador do impacto).

Em linhas gerais, os impactos no manguezal estão relacionados às mudanças na drenagem, desvio ou impedimento do fluxo das marés e mudanças nas características físicas e químicas do substrato. Muitos trabalhos citam diversas funções e serviços prestados gratuitamente pelos manguezais (ODUM, 1970; SILVA *et al.* 1999). Em alguns países da Ásia e América Latina, a construção indiscriminada de tanques de cultivo e canais de abastecimento de água causaram redução nas áreas de manguezais que afetaram a produtividade pesqueira da região (OLIVEIRA FILHO & SANTOS, 2005)

É evidente a interdependência entre a qualidade da água dos estuários e costeiras e a qualidade e conservação dos manguezais. Assim, do ponto de vista ecológico, algumas dessas modificações são locais e de menor significado, enquanto outras podem determinar efeitos regionais tão nocivos que tornam o ambiente natural incapaz de sustentar a própria atividade (NASCIMENTO, 1998).

A construção de tanques sobre sedimentos ricos em matéria orgânica (tais como os de mangue-vermelho, *Rhizophora mangle*) origina sérios problemas. Logo após as construções os tanques são drenados e secos para fornecer a oxidação da matéria orgânica. Com a dessecação e a oxidação, os compostos de enxofre do sedimento formam ácido sulfúrico e devido à ação do ácido a decomposição das argilas, pode liberar íons ferro e alumínio em quantidades tóxicas à biota. A presença do ácido sulfúrico no fundo dos tanques causa um decréscimo no pH quando se inundam, alcançando valores entre 4 e 5 (WEBER J & WEBER H, 1978).

Entretanto, de acordo com alguns pesquisadores, incluindo Yara Schaeffer Novelli do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo as atividades que mais poluem os mangues são a especulação imobiliária, a agricultura, o turismo e a produção de carvão. A carcinicultura está em 16º lugar entre as atividades que depredam mangues (DAM/PMS, 2002).

É importante salientar que a carcinicultura marinha comercial se iniciou no Brasil em 1980, não havendo qualquer registro de impacto negativo que a mesma tenha causado ao ambiente (ROCHA, 2005). Ao contrário, mediante a introdução de tecnologias avançadas (aeração artificial e comedouros tipo bandeja, por exemplo) o setor tem viabilizado a exploração de áreas degradadas pela indústria salineira ou pela poluição urbana e industrial, contribuindo inclusive para a revitalização de alguns desses ambientes, como é o caso do estuário do Rio Goiana (PE), do Rio Jaguaribe (CE) e Rio Açu (RN) (ROCHA, 2005).

Na **Tabela 2.3**, encontra-se um resumo dos possíveis efeitos da carcinicultura e as medidas que podem ser tomadas para mitigar tais problemas.

**Tabela 2.3.** Impactos ambientais/ medidas atenuantes.

IMPACTOS AMBIENTAIS	MEDIDAS ATENUANTES
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Degradação da flora e da fauna na área de construção dos viveiros;</li> <li>Ø Construção de viveiros em locais inadequados, do ponto de vista ambiental;</li> <li>Ø Destruição e ocupação das áreas costeiras alagáveis, principalmente manguezais.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Evitar a construção de viveiros em áreas de interesse do ponto de vista, ambiental, tais como: várzeas, manguezais e áreas de remanescentes florestais primários, observando a legislação pertinente.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Alteração do fluxo da água, sendo que em locais com poucos recursos hídricos, pode-se diminuir a quantidade de água para outros fins, gerando conflitos de uso.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Localizar os viveiros de modo que não interrompam os usos tradicionais da água a jusante e montante dos mesmos;</li> <li>Ø Buscar os usos múltiplos para as águas dos viveiros, tais como a agricultura irrigada;</li> <li>Ø Requerer a outorga do uso d'água para controlar o seu uso de acordo com as vazões permitidas, evitando conflitos futuros entre produtores e vizinhos que utilizam a mesma bacia hidrográfica.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Lançamento de efluentes poluentes dos viveiros que deteriorem a qualidade dos ecossistemas aquáticos naturais;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Evitar lançamento de efluentes sem remoção de poluentes.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Riscos de processos de competição e até destruição de espécies nativas, pela introdução de espécies exóticas e patógenos associados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Evitar a introdução de espécies exóticas, exceto quando conhecida a biologia da espécie e esta não demonstre riscos para o ecossistema natural;</li> <li>Ø Observar a legislação específica que orienta sobre a introdução de espécies exóticas;</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Sobrecarga por incremento no nível de carbono, nitrogênio e fósforo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Determinação da capacidade de suporte do recurso hídrico receptor.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Modificação do meio ambiente sócio-econômico regional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ø Implementar condições para a participação comunitária nos processos decisórios, quando da implantação de projetos de aquíicultura.</li> </ul>

Fonte: Adaptada de COELHO & NOVELLI, 2000.

### 2.3. Tipo de cultivo e impacto ambiental

O custo ambiental das fazendas de camarão tem relação direta com a tecnologia de cultivo que, basicamente, pode variar de extensivo a hiper-intensivo, sendo essas características referentes à densidade de indivíduos e/ou oferta de alimento artificial. As culturas extensivas (0,5-1 camarão/m<sup>2</sup>) são menos comuns, enquanto que se ratificou o uso

dos sistemas semi-intensivos (5-15 camarões/m<sup>2</sup>). O cultivo semi-intensivo do *Litopenaeus vannamei* na região Nordeste do Brasil, tem média de 90 dias, quando os camarões atingem peso médio de 12 g, permitindo a ocorrência de 2,5 a 3 ciclos por ano.

Os cultivos intensivos de camarões (15-50 camarões/m<sup>2</sup>) fazem uso de aeradores, ração balanceada de alta performance e podem alcançar produtividades em torno de 4.000 a 6.000 Kg/ha/ciclo. Por outro lado, o cultivo hiper-intensivo (mais de 60 camarões/m<sup>2</sup>) com produtividades superiores a 6.000 kg/ha/ciclo, utiliza substratos artificiais (rações), viveiros de superfície reduzida, aeradores, controle/monitoramento diário dos parâmetros hidrológicos e a prática de troca zero de água (**Tabela 2.4**) (OLIVER *et al.*, 2003).

**Tabela 2.4.** Sistema de criação aplicada ao cultivo de camarão.

<b>Técnica</b>	<b>Densidade da cultura (camarão/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Tamanho dos tanques (hectare)</b>	<b>Rendimento final (t/ha/ano)</b>	<b>Arejamento (cv/ha)</b>
<b>Extensivo</b>	0,5 a 1	0,5 a 20	0,1 a 0,5	Não
<b>Semi-intensivo</b>	5 a 15	2 a 10	2 a 4	Não
<b>Semi-intensivo melhorado</b>	15 a 40	2 a 4	6 a 12	5 a 10
<b>Intensivo</b>	15 a 50	0,1 à 1	10 a 20	10 a 20
<b>Hiper-intensivo</b>	50 > 100	0,1 à 0,5	20 a 40	> 20

Fonte: OLIVER *et al* 2003.

É importante considerar a quantidade de alimento artificial adicionado ao ambiente aquático, pois uma quantidade excessiva em relação à população de camarão no viveiro, causa a deposição de ração não consumida no fundo do tanque. Por sua vez, este material estimula a multiplicação de fitoplâncton e a atividade bacteriana na água, aumentando as taxas de consumo de oxigênio. Com o incremento de material acumulado, derivado da ração não consumida, há maior demanda por oxigênio, o qual pode tornar-se limitante no meio. Em última instância, os processos de degradação de matéria orgânica e a absorção de nutrientes são interrompidos. Isto causa a eutrofização ou enriquecimento do ambiente de cultivo,



poluindo o viveiro e áreas adjacentes à fazenda (NUNES, 2000). Além disso, pode conter espécies químicas bioacumuláveis as quais interferir no equilíbrio termodinâmico do viveiro, apresentando risco de toxicidade mesmo em baixas concentrações.

O aprimoramento das técnicas de produção e de manejo envolve o tratamento dos solos dos viveiros, o uso de bandejas fixas para a distribuição de ração artificial aos camarões, manejo de fertilização e renovação d'água e o emprego de aeração artificial. As trocas d'água são feitas na busca da minimização das concentrações de alguns compostos como gás sulfídrico, metano, amônia, etc, bem como para a redução das flutuações dos parâmetros físicos e químicos. Em áreas de grandes concentrações, o excessivo e contínuo processo de descarga resultante das renovações de água, praticadas em muitas fazendas, podem resultar em diversos impactos danosos ao meio adjacente (áreas de mangues).

A produção em massa de alimentos naturais nos tanques, tem sido estimulada pela aplicação de fertilizantes orgânicos ou minerais, como suplemento de macro-nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esses fertilizantes e rações artificiais, incluem proteínas, ácidos graxos, carboidratos, lipídios, aminoácidos e minerais (magnésio, cálcio, cobre, iodo, manganês, selênio, zinco, alumínio, etc) (**Tabela 2.5**).

No entanto na primeira metade da década de 90, houve uma melhora na qualidade das rações comerciais com a utilização de alimentos balanceados, como por exemplo, o uso de aglutinantes nutritivos e não nutritivos (amido de trigo e arroz.) e as proteínas vegetais ou animais não cozidas tais como gelatina, caseína, plasma de sangue e glúten de trigo.

O fato de o consumo médio ser de um quilo de ração para cada quilo de camarão, 3 vezes ao dia, contribui de maneira significativa para que as águas dos tanques de cultivo se tornem ricas em matéria orgânica e metais dissolvidos, que podem ser altamente reativos do ponto de vista químico.

**Tabela 2.5.** Composição média presente em 1 kg de ração comercial comumente utilizada pelos criadores de camarão (Produtos Camaronina).

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

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

### 3. Metais no ambiente

Todos os metais e metalóides ocorrem naturalmente no ambiente, como componentes naturais da crosta da Terra. A **Tabela 3.1**, lista as características de alguns compostos orgânicos e de metais que são de preocupação ambiental.

**Tabela 3.1.** Diferenças gerais no comportamento de metais/metalóides e compostos orgânicos no ambiente.

	Compostos orgânicos	Metais / Metalóides	
		Essenciais	Não essenciais
<b>Fontes</b>	Muitos são introduzidos por atividades antropogênicas	Ocorrência natural, liberação aumentada por atividade antropogênica	
<b>Destino</b>	Pouco degradável	Transformável mas não degradável	
<b>Biovariabilidade</b>	Relacionado ao lado lipossolúvel da substância	Relacionado a uma só fração da substância (ex.: forma dissolvida, íons livres)	
<b>Efeitos</b>			
<b>Efeitos positivos</b>	Não	Sim	Não
<b>Nenhum efeito</b>	Talvez	Não	Sim
<b>Efeitos adversos</b>	Tóxicidade	Deficiência e Toxicidade	Toxicidade

Adaptado de: TOSCANO, 1995

Os metais que apresentam número atômico superior a 22, são considerados metais pesados e, também podem ser definidos por sua singular propriedade de serem precipitados por sulfetos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: *“metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana e caracterizam-se pelo poder bioacumulativo”* (MUNÓZ, 2002). Muitos compostos podem ser absorvidos pelas mucosas e membranas biológicas. A continuidade deste processo é denominada de bioacumulação ou biomagnificação e pode fazer com que a concentração dos compostos tóxicos seja muito maior nos organismos do que na própria água.

Alguns metais como cobre e ferro, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações, embora essenciais como micronutrientes podem causar intoxicações graves se ingeridos em grandes doses.

Os efeitos tóxicos desses metais encontram-se descritos na literatura WHO (ROSDAHL & OLESEN,1981), sendo que a gravidade depende do grau de exposição aos mesmos. Embora alguns metais, como cobre e bário, não se enquadrem na definição de metal pesado, estes também são bastante citados devido à sua presença em sistemas aquáticos e pelos efeitos que causam tanto à saúde humana quanto à biota aquática (Fonte:<http://www.mundodoquimico.hpg.com.br>, Acesso em:12 mai., 2005. 14:15:10).

Estudos epidemiológicos mostraram que populações humanas contendo baixo nível de selênio no sangue e no plasma apresentam maiores incidências de câncer de pulmão, estômago, pâncreas, bexiga urinária, tireóide, esôfago, cabeça e pescoço, ovário, mama e melanoma (CLARK *et al.*, 1996; PICCININI *et al.*, 1996). Wong *et al.*, 1995, utilizando análise multielementar em amostra de cabelo, por espectrometria de emissão atômica por plasma de argônio induzido (ICP-AES) e estudos quimiométricos, propuseram um método de pré diagnóstico de câncer.

Considerando que os organismos aquáticos tendem a acumular metais e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de contaminação na cadeia trófica. No caso de peixes, a ingestão de alimentos e água é a rota principal de entrada de contaminantes nesses organismos. Animais filtradores como os mexilhões, filtram vários litros de água por hora, e conseqüentemente podem concentrar de 10 a 105 vezes vários contaminantes em seus tecidos, com relação à água do mar. Se a fração tóxica de um metal encontrada num corpo d'água for alta o suficiente para inibir o crescimento de apenas uma parte da comunidade planctônica, isto pode causar o

comprometimento de toda a cadeia trófica, levando-se em conta a bioacumulação e os efeitos crônicos que o metal pode causar (ZHOU *et al.*.,2003; TOSCANO & ALMEIDA,2002).

### 3.1. Toxicidade dos metais em estudo

Os estuários são ambientes dinâmicos com respeito à distribuição de metais devido aos muitos processos físicos e químicos, que são alterados pela mistura de água marinha e água doce, comprometendo o equilíbrio dos compostos metálicos. Assim, pH, dureza, concentração de matéria orgânica dissolvida e força iônica são significativamente influenciados dividindo os metais entre uma fase sólida (complexada ou inerte) e uma fase em solução (solúvel ou reativa) (DEPLEDGE *et al.*, 1994). Isto pode influenciar fortemente a captação dos metais, cuja importância para os organismos aquáticos pode ser vista na **Tabela 3.2.**

**Tabela 3.2.** Exemplos dos principais elementos traço e suas funções.

<b>Elemento</b>	<b>Funções biológicas</b>
<b>Cd</b>	Cofator de anidrase carbônica quando a concentração de Zn é diminuída.
<b>Co</b>	Componente da vitamina B <sub>12</sub> .
<b>Cr</b>	Cofator de ação da insulina.
<b>Cu</b>	Cofator de citocromo, ascorbato oxidase, e plastocianin.
<b>Fe</b>	Cofator de citocromo, catalase, peroxidase e quelatase.
<b>Mn</b>	Cofator de superoxidase dismutase e O <sub>2</sub> envolvendo enzima.
<b>Mo</b>	Cofator de nitrogenase.
<b>Ni</b>	Cofator de urease.
<b>Se</b>	Cofator de peroxidase.
<b>Zn</b>	Cofator de polimeros de DNA e RNA, anidrase carbonico, e fosfatase alcalina.

(CHAPMAN & WANG, 2000).

### 3.1.1. Cobre

O cobre está amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfeto, arsenito, cloreto e carbonatos. Dos estados de oxidação que o cobre se encontra na natureza a forma mais abundante é o metal no estado de oxidação (+2), formando grande número de sais de vários ânions, a maioria dos quais são hidrossolúveis, além de uma variedade de complexos (SEILER *et al.*,1989). Dependendo de sua concentração, é um contaminante que deve receber atenção quanto a seus aspectos tóxicos. Em seres humanos as necessidades diárias para uma pessoa adulta são de aproximadamente 2 mg (SANDSTEAD,1991). Ingestões acima de 15 mg causam náuseas, vômitos, diarreia e cólicas intestinais. Em casos de intoxicações graves pode causar anemia e até levar à morte. Sua acumulação em mamíferos se dá em órgãos internos, principalmente rins, fígado, causando cirrose e icterícia (SEILER *et al.*,1989).

Em sistemas aquáticos este metal também pode apresentar-se tóxico. Em peixes é absorvido principalmente pelas mucosas das brânquias e nas algas é absorvido pelas células superficiais, podendo inibir mecanismos enzimáticos. Estas interações entre metal e os seres vivos são principalmente do tipo metal-proteína (FLORENCE *et al.*, 1992). O Water Quality Criteria indica a concentração de 1,0 mg l<sup>-1</sup> de cobre como a máxima permissível para águas reservadas ao abastecimento público. Já para águas brasileiras a Resolução CONAMA Nº 357/05, estabelece como concentração máxima permitida 0,009 mg l<sup>-1</sup> de cobre.

Dentre os metais que são utilizados na investigação de processos químicos que ocorrem naturalmente, o cobre é o mais citado na literatura. O uso de compostos de cobre como algicidas, fungicidas e pesticidas no tratamento de solos e águas pode causar aos humanos, em doses excessivamente altas, irritação e corrosão da mucosa, danos capilares

generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão (Fonte: <[http://www.igam.mg.gov.br/aguas/param\\_quimicos.htm](http://www.igam.mg.gov.br/aguas/param_quimicos.htm)>).

Um estudo de toxicidade com o cobre utilizando camarão marinho, mostrou não haver nenhuma mortalidade nos tratamentos com 10, 20 ou 40  $\mu\text{g l}^{-1}$ , e um único indício de mortalidade em uma das réplicas com 80  $\mu\text{g l}^{-1}$  (ERIKSEN *et al.*, 2001).

Em geral, oceanos têm concentrações muito baixas de cobre (0,12 a 0,38  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) e a concentração em estuários é normalmente mais alta que em oceano, devido à contribuição de fontes terrestres, contribuições de rios, e efluentes domésticos e urbanos (MACKEY, 1983).

### **3.1.2. Zinco**

Ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação (+2), seja como íon zinco livre (hidratado) ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis (USPHS,1997). Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam 0,18  $\text{mg l}^{-1}$  como o valor máximo permitido, segundo a Resolução CONAMA N° 357/05.

Em solos, geralmente, permanece fortemente sorvido, e no meio aquático se prende de forma predominante ao material suspenso antes de se acumular no sedimento (USPHS,1997; BRYAN & LANGSTON,1992). No entanto, a re-solubilização em fase aquosa é possível sob certas condições físico-químicas, como a presença de ânions solúveis, a ausência de matéria orgânica, presença de minerais de argila e hidróxidos de ferro e manganês, baixos valores de pH e salinidade aumentada. É elemento essencial, presente nos tecidos animais e vegetais. No entanto se estes mesmos organismos forem expostos a concentrações elevadas de zinco biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer com possíveis efeitos tóxicos (USPHS,1997).

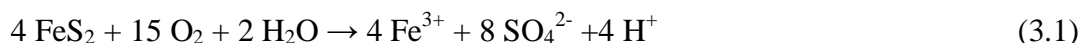
Estudos em ambientes aquáticos indicaram que quantidades consideráveis de zinco podem causar ruptura nas membranas celulares externas ou nas paredes celulares de organismos, resultando em rápida mortalidade (UNEP,1993). Em baixas concentrações apresenta caráter prejudicial especialmente após exposição prolongada. Por exemplo, estudos mostram que em concentrações a partir de  $15 \mu\text{g l}^{-1}$ , as taxas de fixação de carbono em populações naturais de fitoplâncton diminuíram (BRYAN & LANGSTON, 1992). Outros trabalhos mostraram efeitos na fertilização e no desenvolvimento embrionário de uma espécie de arenque (“Baltic spring-spawning herring”) em condições de baixa salinidade com concentrações do metal em apenas  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  (UNEP, 1993). Em concentrações levemente superiores, estudos investigando os efeitos do Zinco nas crias de uma espécie de crustáceo (*Artemia salina*) indicaram que, embora concentrações elevadas de zinco não tenham afetado o desenvolvimento antes do nascimento, o estágio larval de desenvolvimento foi altamente sensível ao metal e fortemente afetado por ele (BAGSHAW *et al.*, 1986).

### **3.1.3. Ferro**

A problemática do ferro em ambientes aquáticos, como os de criação de camarão, está relacionada principalmente à presença de pirita ferrosa decorrente da grande presença de bactérias redutoras de enxofre no sedimento do viveiro. Quanto mais tempo esse sedimento fica submerso em condições anaeróbicas, mais permanece na forma reduzida e praticamente não sofre alteração. Entretanto, se é drenado e exposto ao ar, ocorre à oxidação com a conseqüente formação do ácido sulfúrico.

De forma sumária, a reação de formação do ácido sulfúrico derivado da pirita de ferro é, (BAIRD, 2002):





O  $\text{Fe}^{3+}$  se cristaliza como um material marrom avermelhado no sedimento e em condições aeróbias o solo ácido sulfatado apresenta pH abaixo de 4. A ausência de correção do pH do solo através da calagem afeta a qualidade da água. Além disso, prejudica de forma significativa o desenvolvimento do camarão que passa a maior parte do tempo no fundo do viveiro, sendo assim, uma situação crítica para essa espécie em relação a qualquer outro animal aquático (BOYD, 1990).

Em águas de abastecimento, altos níveis de ferro causam cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em um padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida a concentração limite de  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ , na Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

### **3.2. Distribuição de metais em ambientes aquáticos**

Nas últimas décadas, a pesquisa sobre os metais pesados no ambiente foi estimulada por uma nova visão em relação à natureza, ao impacto crescente de atividades humanas no ambiente, juntamente com o progresso contínuo em Química analítica, Química ambiental e o desenvolvimento da Ecologia. Atualmente, podem ser quantificadas concentrações muito baixas de metal total nos vários compartimentos dos ecossistemas (por exemplo: água, sedimento, partículas suspensas, plantas e animais), e as formas físicas e químicas do metal são identificadas.

Uma dificuldade atual é como avaliar o papel das várias formas de metal nos ecossistemas naturais principalmente a respeito das variações qualitativas e quantitativas das espécies de metal que podem ocorrer em função do tempo em relação às variáveis ambientais. o fato que a disponibilidade do metal variar com a flora e espécies de animais; a habilidade do organismo para selecionar os metais e as suas formas; a influência de material suspenso e substâncias complexantes de metal; estratégias de toxificação e sinergia e efeitos antagônicos (RAVERA,2004).

Em sistemas aquáticos, apenas uma pequena fração do metal dissolvido existe na forma livre, porque os íons metálicos formam complexos com uma grande variedade de ligantes inorgânicos e orgânicos, adsorvem-se em colóides e/ou em matéria em suspensão.

Os órgãos legisladores responsáveis pelo ambiente, que determinam níveis máximos permitidos de elementos poluidores em amostras ambientais, como por exemplo, águas de bacias fluviais, referem-se em sua grande maioria à concentração total das formas químicas desses elementos. Contudo, esta concentração total não fornece informação a respeito do destino do elemento em termos da interação com o sedimento, sua capacidade de absorção por membranas biológicas ou sua consequência toxicológica.

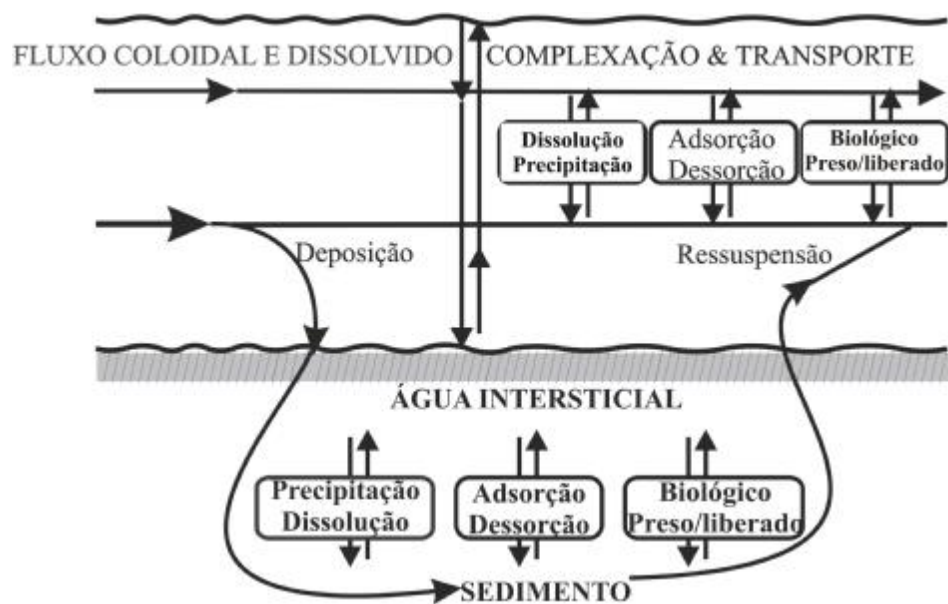
Mudanças nas formas físico-químicas de um dado elemento podem significar alterações nas suas formas tóxicas para o ambiente. Como exemplo, o mercúrio inorgânico que, geralmente, não é absorvido por membranas biológicas e conseqüentemente nesta forma química possui baixo nível de toxicidade. No entanto, espécies alcalinas de mercúrio, como metilmercúrio, são lipossolúveis e portanto extremamente tóxicas para organismos aquáticos.

O cobre assim como zinco e ferro, são importantes para a manutenção das principais atividades metabólicas onde atuam como micronutrientes para a maioria dos seres vivos (XUE & SIGG,1993). Porém devido ao fato de serem bioacumuláveis, quando acima de certos limites de concentração podem ser tóxicos ao ecossistema aquático.

Desta forma, para se avaliar o impacto ambiental de um dado elemento é necessário conhecer sua distribuição química no ambiente em estudo e sua biodisponibilidade.

Estudar a partição de metais em ambientes aquáticos, significa procurar entender os processos biológicos e geoquímicos dos elementos neste ambiente. O ciclo biológico inclui a bioacumulação, bioconcentração, biodisponibilidade e a toxicidade; e o ciclo geoquímico envolve o transporte, a adsorção e precipitação dos elementos no sistema aquático. A **Figura 3.1**, esquematiza alguns desses processos como sorção e dessorção, precipitação, dissolução, etc.

A biodisponibilidade é então, a fração do metal que está disponível para ser assimilada pelos seres vivos (PAULSEN & AMY, 1993).



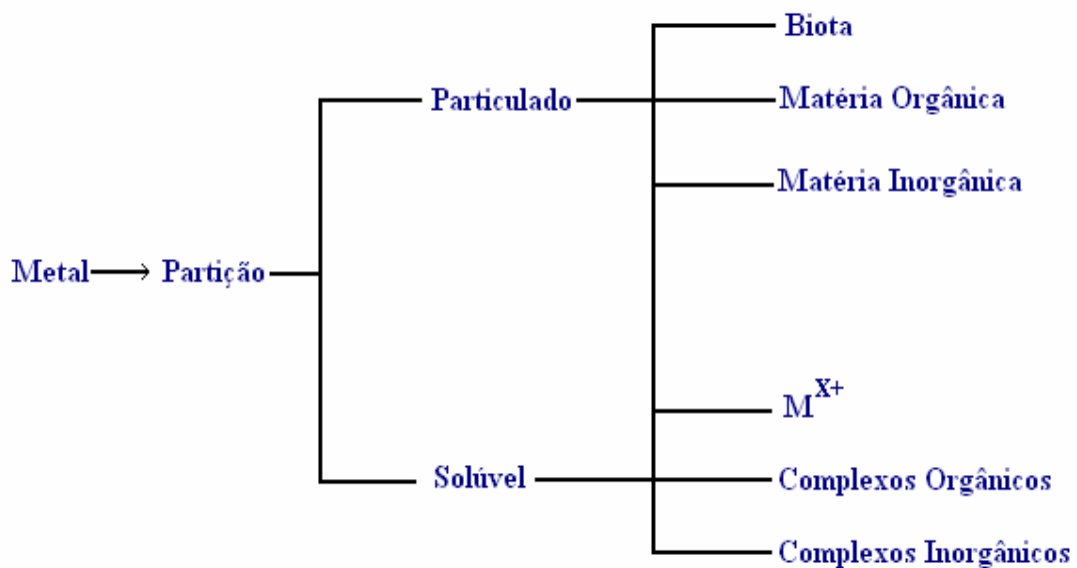
**Figura 3.1.** Interações bioquímicas/biológicas que afetam a partição de metais traço. (BATLEY, 1990)

Em águas superficiais, os metais traço estão presentes em uma grande variedade de formas químicas, em ambas as fases dissolvida e particulada, como por exemplo:

- (i) Espécies iônicas simples
- (ii) Elementos em estado de oxidação diferenciado

- (iii) Complexos fracos (lábeis)
- (iv) Partículas coloidais absorventes
- (v) Complexos lipossolúveis
- (vi) Espécies organometálicas
- (vii) Particulado (metais adsorvidos na superfície ou contidos dentro das partículas de argilas ou minerais).

Quando um dado metal, em nível traço chega a um sistema aquático, o mesmo pode se encontrar distribuído em várias frações (**Figura 3.2**)



**Figura 3.2.** Partição de um metal no sistema aquático.(KUNZ, 1994)

As formas do metal que são mais biodisponíveis e, que dependendo de sua concentração podem ser tóxicas, são em ordem decrescente: o metal na forma de íon hidratado, complexos orgânicos e inorgânicos lábeis e alguns complexos do metal que são lipossolúveis (TESSIER & CAMPBELL, 1987).

O conceito de metal biodisponível, geralmente, é confundido como sendo a fração tóxica do metal. Apesar da fração do metal em solução ser aquela que pode ser transportada através das membranas celulares e chegar ao interior da célula, os sintomas de toxicidade começam a se manifestar quando a concentração atinge níveis não tolerados pela célula. Como sintomas de toxicidade os mais importantes são a inativação química de enzimas e a ação como antimetabólitos agindo pela precipitação ou complexação com metabólitos essenciais (FÖRSTNER, 1995).

É importante salientar que a definição de material dissolvido e particulado é puramente operacional e depende da porosidade do filtro utilizado para se separar as duas frações. Assim, substâncias coloidais podem ser incluídas no material particulado ou em solução, conforme o material utilizado na filtração. Esta distribuição do metal entre a fase solúvel e a particulada é regida por parâmetros tais como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão, oxigênio dissolvido e temperatura (JARDIM, 1983a).

Pode-se concluir então que a concentração de metal total fornece pouca informação a respeito de sua biodisponibilidade, haja vista que algumas formas podem estar fortemente combinadas com o material particulado ou dissolvido (não lipossolúvel) não sendo dessa forma assimiláveis e eventualmente tóxicas à biota (LAWLER *et al.*, 1995).

### 3.2.1. Complexação e adsorção de metais

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

#### Complexação

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



E sua constante de formação é dada por:

$$K = \frac{[ML^{(m-n)}]}{[M^{m+}] \times [L^{n-}]} \quad (3.3)$$

onde :  $[M^{m+}]$  = concentração do metal livre em mol l<sup>-1</sup>;

$[L^{n-}]$  = concentração do ligante livre em mol l<sup>-1</sup>;

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

$$C_M = [M^{m+}] + \sum_i [M(In)_i] + \sum_i [M(Or)_i] \quad (3.4)$$

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

Pela equação (3.4) observa-se que apenas uma fração do metal,  $\alpha M$ , encontra-se disponível para complexar o ligante L, a qual pode ser definida como:

$$\alpha M = \frac{[M^{m+}]}{C_M} \quad (3.5)$$

A concentração analítica total do ligante ( $C_L$ ) em mol  $l^{-1}$ , pode ser representada de maneira análoga (GIMENEZ,1986):

$$C_L = [L^{n-}] + \sum_i [H_i L] + \sum_i [N_i L] \quad (3.6)$$

Os dois últimos termos da equação (3.6) referem-se às outras espécies de cátions que podem complexar com o ligante, incluindo os íons  $H^+$ , competindo desta forma com o metal  $M^{m+}$  pelo ligante  $L^{n-}$ . Devido a estas reações concorrentes, apenas uma fração do ligante total,  $\alpha L$ , está disponível para formar o complexo ML. Esta fração é definida como:

$$\alpha L = \frac{[L^{n-}]}{C_L} \quad (3.7)$$

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



Cuja constante de formação é:

$$K_{ML}^H = \frac{[MLH]}{[ML][H]} \quad (3.9)$$

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

$$\alpha_{ML} = \frac{[ML]}{C_{ML}} \quad (3.10)$$

onde  $C_{ML}$  representa a concentração analítica de todas as espécies do complexo ML em mol  $l^{-1}$ .

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

$$K' = \frac{K \times a_L \times a_M}{a_{ML}} \quad (3.11)$$

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

### **Adsorção**

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



Quando duas fases imiscíveis, adsorbato e adsorvente, são colocadas em contato a concentração do adsorbato numa fase tende a ser maior na interface do adsorvente que no seu interior. Quando isso ocorre, com a conseqüente acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente, está caracterizado o fenômeno da adsorção. O adsorbato é a espécie adsorvida sobre a superfície, é, via de regra, um gás ou um soluto dissolvido em um meio (SHAW, 1975; LIMA, 1999).

As formas de adsorção geralmente encontradas em estudos ambientais são a adsorção física, a química e a troca iônica (O'NEILL, 1985).

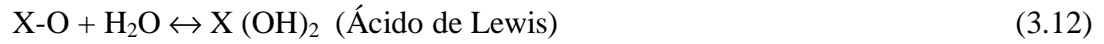
A adsorção física ocorre quando uma espécie aquosa é adsorvida pela superfície externa de uma partícula sólida, através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo, também chamadas de Van der Waals. Neste tipo de interação não há um arranjo molecular tridimensional, ocorrendo principalmente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

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

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

Das hipóteses propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos sobre superfícies sólidas, a que mais contribui para o conhecimento atual é a teoria da adsorção na superfície de óxidos metálicos hidratados. Este modelo, chamado de modelo de complexação de superfície, foi desenvolvido a partir de estudos de compostos como  $Al_2O_3$  (alumina),  $Fe_2O_3$  (hematita) e outros silicatos (HONEYMAN & SANTSCHI, 1988). O

modelo assume que a superfície do óxido funciona como um ácido que pode receber um par de elétrons da água (STUMM, 1995).



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



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



Ou por quelação:



Na presença de ligantes, a complexação na superfície pode ser coordenada pelo ligante multidentado (3.17) ou pelo metal (3.18).



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

A reação global representando a passagem do íon metálico da fase aquosa para a fase sólida pode ser representada pela equação (3.16), cujo coeficiente de partição condicional ( $Kp'$ ) é:

$$Kp' = \frac{[X-OM] \times \{H^+\} \times \chi}{[X-OH] \times [M_{(aq.)}]^{m+}} \quad (3.19)$$

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

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

$[M_{(aq.)}]$  é a concentração do metal em solução em mol  $l^{-1}$  e

$\chi$  representa o coeficiente de troca  $H/M_{(aq.)}$ .

Os parâmetros  $\chi$  e  $Kp'$  são empíricos e variam com o pH, força iônica, tipo e concentração do adsorvente (HONEYMAN & SANTACHI, 1988).

Embora o modelo de complexação em superfície tenha obtido êxito como ferramenta no entendimento das interações básicas adsorção/dessorção, ele apresenta algumas limitações, como por exemplo, não considerar a heterogeneidade de sítios do sistema natural e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

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

(i) a forma química do metal dissolvido originado de ambas as formas natural e antrópica (FÖRSTNER & SALOMONS, 1983);

(ii) o tipo de processo interativo, tais como sorção/dessorção ou mecanismo de precipitação controlada (SALOMONS, 1985);

(iii) concentração e composição do material particulado, principalmente a respeito da fase ativa da superfície.

### **3. 3. Técnicas de análises de metais**

Um dos maiores desafios para o estudo do comportamento de metais em amostras ambientais está na complexidade dessas matrizes, por apresentarem muitas espécies em concentrações abaixo do nível de detecção das técnicas empregadas. Embora as concentrações de cada espécie sejam muito baixas, elas contribuem de forma significativa para a contaminação da biota aquática, além de colaborar para o desequilíbrio do sistema aquático.

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

Nos últimos anos, vários pesquisadores publicaram artigos científicos referentes ao estudo de comportamento de metais em sistemas aquáticos e em sedimentos. Em 2004 Alvarez e seus colaboradores, compararam o desempenho de duas resinas quelantes, Chelex-100 e Lewatit TP-207, para distinguir entre espécies lábeis e espécies inertes de metais em águas naturais. A literatura também é vasta quando se trata de definir as diferentes espécies ou frações de metais, como foi apresentado na **Figura 3.2**. Como exemplo, o trabalho de (HOROWITZ *et al.*, 1996), mostra que um número de outros fatores, além do tamanho do poro da membrana filtrante, podem introduzir erros significantes nas concentrações de metais dissolvidos. Entre tais fatores, citam-se por exemplo, o diâmetro, o fabricante, volume de amostra processada e conteúdo de matéria em suspensão.

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

Em 2003, Caruso e Montes-Bayon revisaram as novas técnicas de análise de metais traço, considerando sua importância em relação à concentração total do metal e discutindo vantagens e desvantagens do acoplamento de alguns métodos instrumentais como espectrometria de emissão ótica-espectrometria de massas (ICP-MS) e cromatografia líquida.

Cada vez mais a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) tem sido empregado na determinação direta de metais traço em amostras ambientais, por oferecer sensibilidade suficiente para permitir determinações de elementos tais como Cu, Zn, Al, Ba, V, Cr. (MENEGÁRIO & GINÉ, 1998; MILLWARD, 1995; MACHADO & CALDAS, 2004; ZHOU *et al*,2003).

A técnica de ICP-OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A

excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado, devido à colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna ao seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa.

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

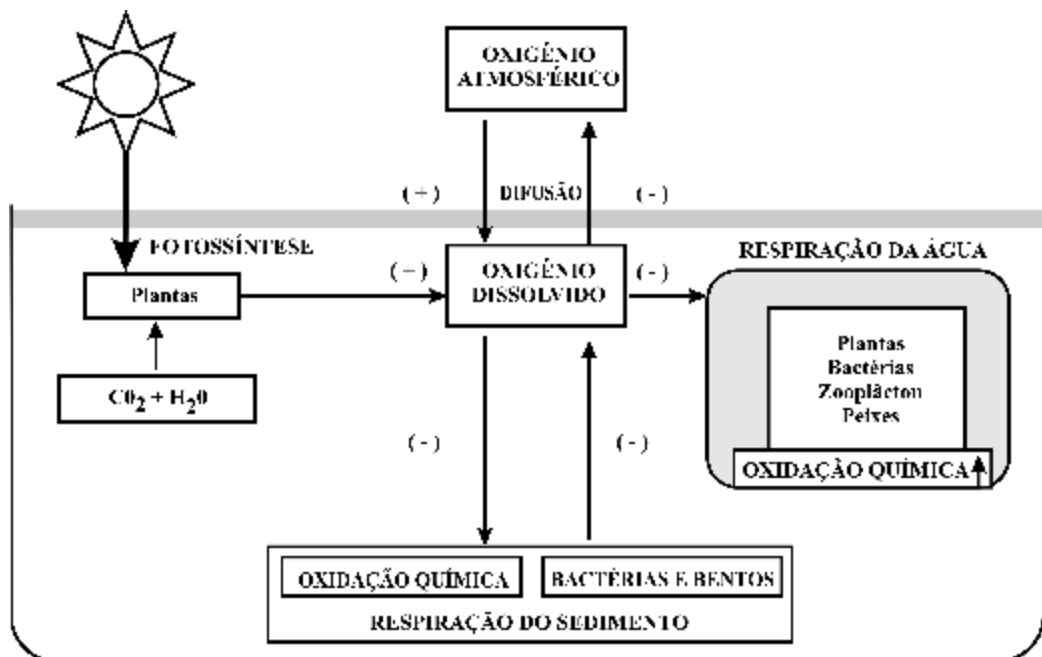
### **3.4. Parâmetros físicos e químicos**

#### **Ø Oxigênio dissolvido**

O oxigênio dissolvido (OD) é a variável físico-química mais importante da aquicultura, pois assume o papel de parâmetro avaliador das condições naturais da água e detector de impactos ambientais como eutrofização e poluição orgânica. Do ponto de vista

ecológico, o OD é uma variável extremamente importante, pois é necessário para a respiração da maioria dos organismos que habitam o meio aquático.

De acordo com Fast & Boyd (1992), os viveiros de cultivo possuem quatro fontes principais de oxigênio, fitoplâncton e plantas aquáticas (fotossíntese), oxigênio atmosférico (difusão), oxigênio da água adicionada (troca de água) e oxigênio a partir dos aeradores mecânicos (Figura 3.3).

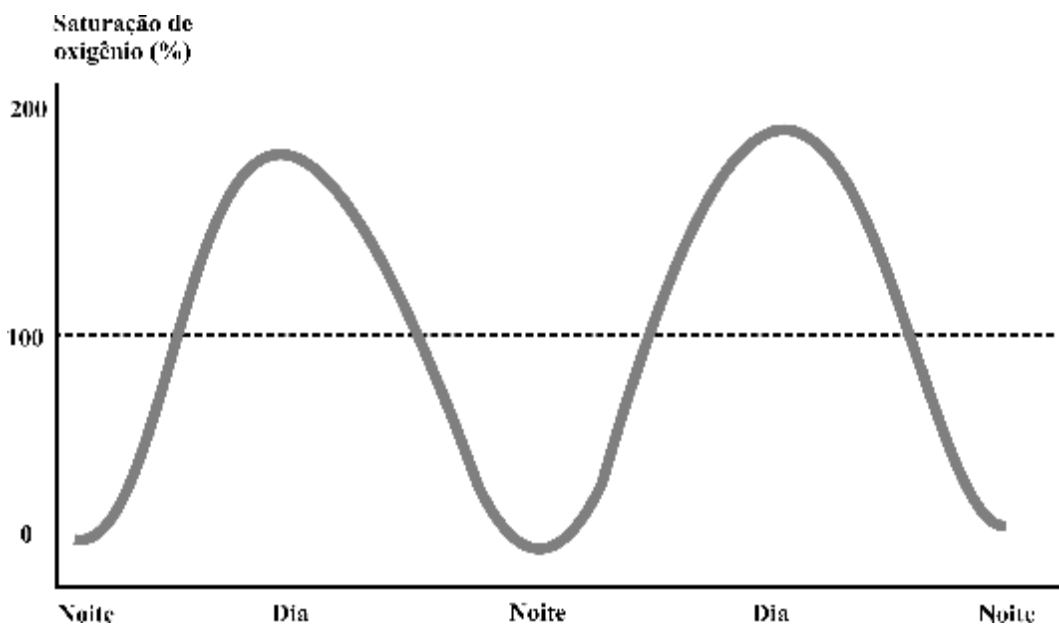


**Figura 3.3.** Principais ganhos e perdas de oxigênio em viveiros de cultivo (FAST & LANNAN, 1992).

Geralmente este parâmetro se reduz ou desaparece, quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas biodegradáveis encontradas, por exemplo, no esgoto doméstico, em resíduos industriais, no vinhoto e outros. Em viveiros de carcinicultura a aeração inadequada no período de baixa atividade fotossintética, a ausência de renovação da água do cativeiro conciliada à alta taxa de evaporação da mesma e o uso da alimentação artificial, contribui para a demanda de OD nesses ambientes.

O alimento não digerido se decompõe e libera nutrientes na água causando um aumento do fitoplâncton. No estudo de Kepenyes & Váradi em 1984, foi observado que à medida que o fitoplâncton aumentava, o ciclo diário de OD era cada vez mais extremo, ou

seja, as concentrações de OD eram ainda mais baixas na madrugada e mais altas no início da tarde, como mostra a **Figura 3.4**. O aumento do fitoplâncton causava a diminuição das concentrações de OD conforme o aumento da profundidade da coluna d'água.



**Figura 3.4.** Saturação do oxigênio dissolvido na água ao longo do dia, devido aos processos de fotossíntese e respiração (ARANA, 2004).

Outro fator bastante importante é a relação da temperatura com a solubilização dos gases dissolvidos nos sistemas aquáticos. A solubilidade do oxigênio em água depende da temperatura da água, da pressão parcial do gás na atmosfera e do conteúdo de sal da água. É importante salientar a diferença entre solubilidade do oxigênio (concentração máxima de oxigênio dissolvido no equilíbrio) e concentração de oxigênio dissolvido (geralmente não é a concentração de equilíbrio e está limitada pela taxa de dissolução do oxigênio).

A altas temperaturas, a diminuição da solubilidade do oxigênio juntamente com o aumento da taxa de respiração dos organismos aquáticos, freqüentemente, leva a condições de grandes demandas de oxigênio resultando em severa depleção do gás (**Tabela 3.3**). Em geral, ao nível do mar e à temperatura de 20°C, a concentração de saturação é de 9,1 mg l<sup>-1</sup> (CETESB, 2005).



Nos períodos de muita chuva, apesar da água ficar mais oxigenada devido à turbulência, ocorre entrada de partículas em suspensão, oriundas da lixiviação do entorno e dos tributários, fazendo com que ocorra um aumento no consumo através da decomposição, diminuindo os teores de oxigênio. Não esquecendo que as flutuações das concentrações e saturações do OD nos ambientes aquáticos, dependem da quantidade de vegetação presente, da intensidade luminosa, da sua penetração na coluna d' água, da temperatura da água, da quantidade da fauna e de outros fatores que venham consumir o oxigênio (BOYD, 1990).

**Tabela 3.3.** Concentração de oxigênio dissolvido e a vida aquática.

<b>OD (mg l<sup>-1</sup>)</b>	<b>Situação</b>
zero	Anoxia
1 a 2	Pobre
3 a 5	Razoável
7 a 14	Ótima

Fonte: <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/dissolved/dofacts.html>>

### Ø Salinidade / condutividade

Os organismos aquáticos que interagem com os estuários, suportam grandes variações de salinidades, através de um atributo biológico chamado de osmoregulação, que é a capacidade que algumas espécies marinhas têm de, em função do meio, reter água e excretar os sais, ou minimizar ao máximo o ganho de água e reter os íons dissolvidos. Na maioria das espécies, a salinidade tem pouco efeito sobre a sobrevivência e o crescimento, exceto em casos extremos. A espécie *Litopenaus vannamei*, resiste e se desenvolve bem em salinidades variando de 10‰ ~ 55‰ (NUNES, 2000). No ambiente em estudo a variação da salinidade é

influenciada principalmente pela variação da maré. Por estar situada em uma região estuarina, a salinidade aumenta com a alta da maré, ou seja, um maior volume de água salgada é misturada à água doce do rio, e em função disto à salinidade (condutividade) aumenta ou diminui devido à presença de maior concentração de sais. Segundo Boyd (1990) em estuários a salinidade diminui com a distância à montante da desembocadura dos ambientes aquáticos e pode estar estratificada com a profundidade desses ambientes.

### Ø pH

O potencial hidrogeniônico é um importante parâmetro nos ambientes aquáticos e sua relação com os animais do meio está diretamente ligada a efeitos sobre o metabolismo e processos fisiológicos. Valores de 8 ~ 9 são considerados ideais para a carcinicultura marinha.

O pH da água estuarina normalmente está entre 7 e 9. Frequentemente, o fitoplâncton se desenvolve nos viveiros usando, para a fotossíntese, o CO<sub>2</sub>, do sistema de equilíbrio HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - CO<sub>2</sub>, da seguinte maneira:



À medida que o CO<sub>2</sub> é removido, a reação desloca para a direita da equação e o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se acumula. A hidrólise do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ocorre de acordo com a seguinte reação:



Observa-se que dois íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> geram uma molécula de CO<sub>2</sub> e um íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mas a hidrólise de um íon de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> somente substitui um íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Além disto, apenas uma porção do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> passa pela hidrólise. O íon hidrogênio é derivado da dissociação da água:



A constante de equilíbrio para a ionização da água deve ser mantida, ou seja:

$$K_w = [H] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (3.23)$$

Assim, quando o  $H^+$  é usado na hidrólise do  $CO_3^{2-}$ , maior quantidade de água deve dissociar-se para manter o constante equilíbrio da água. Como resultado, existe mais  $OH^-$  e menos  $H^+$  do que quando a fotossíntese se iniciou. Dessa maneira, o pH aumenta à medida que a fotossíntese remove  $CO_2$  da água. Como resultado do uso do  $CO_2$  pelo fitoplâncton durante o dia, o pH da água aumenta. À noite, desde que o  $CO_2$  não seja removido pelo fitoplâncton e sua quantidade aumente com a respiração dos organismos aquáticos, este gás reage com o  $CO_3^-$  e  $H_2O$  para formar o  $HCO_3^-$  (CARMOUZE, 1994).

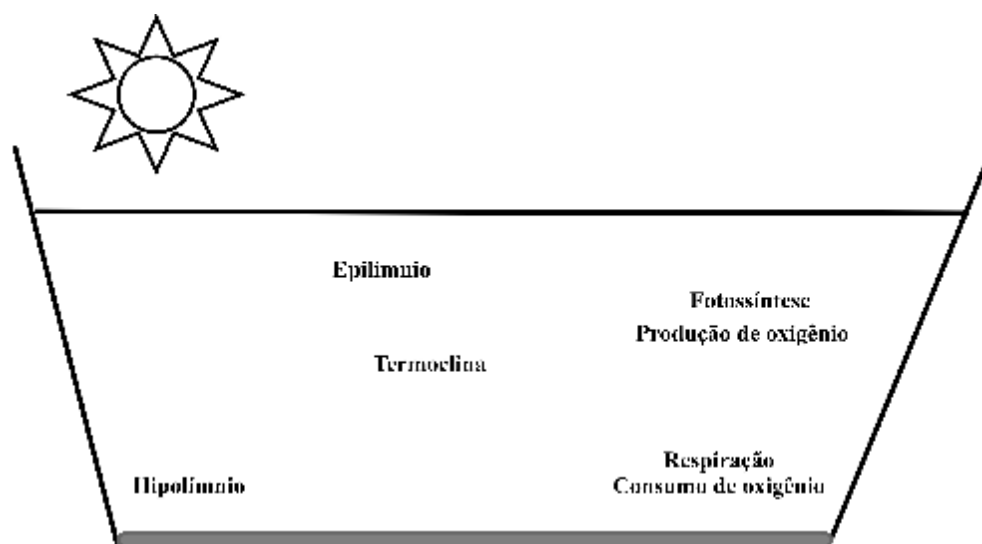
### **Ø Temperatura**

A temperatura é geralmente o parâmetro mais determinado devido à facilidade com que se pode ser registrado. Segundo Hardy (1981), a temperatura é um dos principais limitantes em uma grande variedade de processos biológicos, desde a velocidade de simples reações químicas até a distribuição ecológica de uma espécie animal.

Todos os fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na unidade de cultivo parecem ter origem na entrada da luz solar, cuja principal consequência é o aquecimento da água. Segundo Boyd (1990), os lagos e tanques de aquicultura podem estratificar-se termicamente, pois o calor é absorvido mais rapidamente perto da superfície do corpo de água, e esta, quando relativamente quente, tende a permanecer na superfície por ser menos densa. A estratificação ocorre quando a diferença de densidade entre a camada superior e inferior é tão grande que o vento não é capaz de misturá-las. Durante o fenômeno de estratificação térmica, a camada superior é chamada de epilímnio e a inferior

de hipolímnio (termos utilizados na Limnologia). O estrato entre o epilímnio e o hipolímnio tem grande diferença de temperatura, sendo conhecido como termoclina (**Figura 3.5**).

A incidência de luz no epilímnio faz com que a fotossíntese das plantas, principalmente do fitoplâncton fique favorecida, fenômeno que resulta em maior presença de OD na camada superficial do ambiente aquático, em relação as camadas mais profundas da coluna d'água.



**Figura 3.5.** Estratificação do oxigênio dissolvido de um corpo de água (ARANA, 2004).

Em resumo, a temperatura desempenha um papel importantíssimo sobre os organismos e os demais indicadores hidrológicos. Na prática do cultivo de camarão a temperatura ideal encontra-se entre 26 ~ 32°C (BOYD, 1990).

## **Ø Material particulado em suspensão (MPS)**

Os aspectos climatológicos de uma região influenciam diretamente o corpo d'água, provocando sensíveis alterações no seu metabolismo. Num período de maior precipitação pode ocorrer aumento na turbidez em função do grande aporte de material que é lixiviado pelas chuvas para o corpo d'água em questão. Do ponto de vista óptico, a transparência da água (zona eufótica) pode ser considerada o oposto da turbidez.

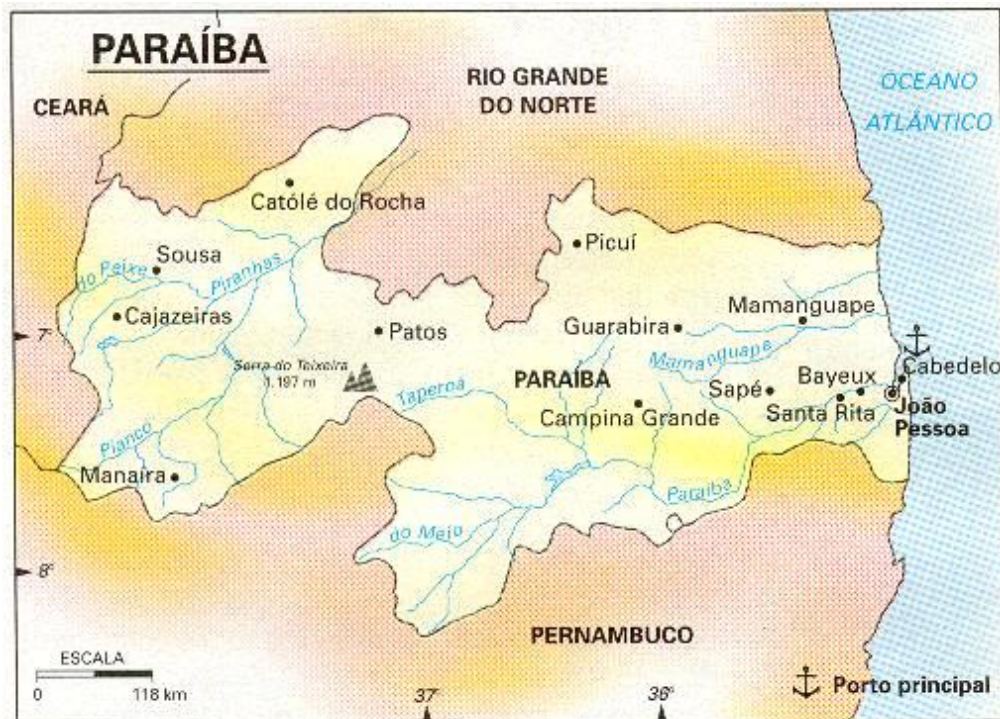
O vento pode provocar uma mistura na água, causando uma ressuspensão de nutrientes das partes mais profundas, alterando a quantidade de material dissolvido e quantidade de material em suspensão.

Essas variáveis estão diretamente relacionadas com a produção primária, isto é, com o processo de fotossíntese que é responsável pelas variações das concentrações de gases dissolvidos na água.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Local e pontos de coleta

A área em estudo está situada no município de Santa Rita (**Figura 4.1**), terceira cidade do Estado da Paraíba em população com 120 mil habitantes, localizada no litoral Norte, a 12 quilômetros da capital, João Pessoa. A cidade é cortada por vários rios, entre eles o Paraíba e, conta ainda, com as praias fluviais de Forte Velho, Ribeira e Livramento.



**Figura 4.1.** Localização do município de Santa Rita, Estado da Paraíba.

Como local de coleta foi escolhida a Fazenda Galé, com uma área total de criação de camarão em torno de 17 ha, correspondentes a sete viveiros. Dentre os setes viveiros ali

existentes, o viveiro Brito com uma área de 5,3 ha foi o selecionado como ambiente de estudo se fazer da coleta d'água. Neste ambiente o modo de produção da espécie é o modo sub-intensivo e a renovação da água é feita de acordo com a cheia da maré do Rio Ribeira que passa por esta região manguezal.

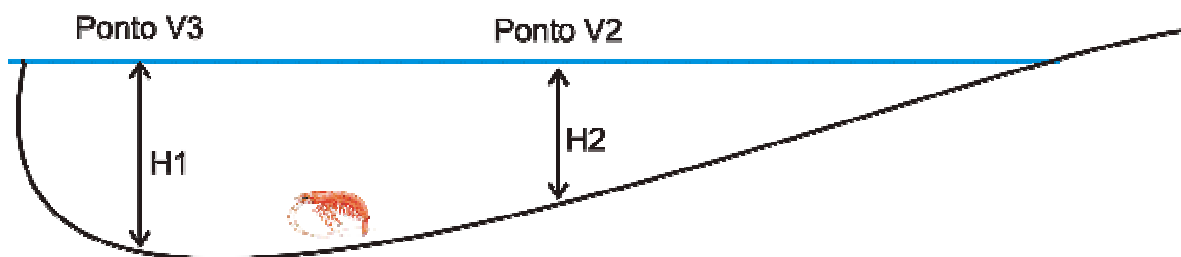
Após uma prospecção inicial feita com auxílio de um caiaque foram demarcados os pontos V2 e V3 com distância média entre os pontos de 150 m, o ponto V2 sendo o de menor profundidade (60 cm) e mais ao centro do viveiro, o ponto V3 com maior coluna d'água (120 cm) e mais próximo à comporta de entrada de água (**Figura 4.2**). As amostras de água foram coletadas na altura de aproximadamente 40 cm (tamanho médio do braço de um adulto) nos meses de Março, Abril, Junho a Outubro de 2005, com frequência mensal, sempre pela manhã e em triplicata, totalizando quarenta e duas amostras coletadas.



**Figura 4.2.** Viveiro Brito com os devidos pontos de coleta demarcados. Ponto V2 em vermelho e Ponto V3 em amarelo e o Rio Ribeira ao lado esquerdo.

Em ambientes aquáticos, a luz que passa através da água é rapidamente suprimida, e a taxa de supressão aumenta à medida que cresce a quantidade de partículas de material suspenso na água (turbidez), ou com o crescimento abundante de fitoplâncton. Estes dois fatores sob tais condições reduzem a penetração de luminosidade ao longo da coluna d'água, diminuindo assim a atividade fotossintética e conseqüentemente a concentração de oxigênio em maiores profundidades. Isto ajuda a entender melhor as profundidades encontradas nos ambientes de prática de aqüicultura, sempre variando entre 75 a 150 cm, especialmente no cultivo do camarão, que passa a maior parte do tempo no fundo do seu *habitat*.

O fundo do viveiro também é inclinado para facilitar a drenagem d'água, por esta razão existem diferentes alturas de coluna d'água ao longo do ambiente em estudo (**Figura 4.3**).



**Figura 4.3.** Corte longitudinal do viveiro do camarão com os devidos pontos de coleta demarcados. Observa-se a diferença na altura da coluna d'água para cada ponto ( $H1 > H2$ ).

O ponto PV1, cuja altura da coluna d'água é menor que a coluna d'água no ponto PV2, foi desconsiderado como ponto de coleta pois apresentava-se sempre seco nos momentos em que as coletas foram realizadas.



## 4.2. Procedimento de campo

De cada ponto de coleta foram recolhidos 2 l de amostra, em triplicata, colocados em frascos de polietileno, previamente lavados com solução de HNO<sub>3</sub> 15% (v/v). No local da coleta foram feitas as leituras de pH e temperatura (equipamento de WTW- Wissenschaftlich, modelo330i/SET) e OD (Oxímetro de campo WTW- Wissenschaftlich, modelo315i/SET). Em seguida as amostras, foram transportadas, em recipientes de isopor para o laboratório e analisadas.

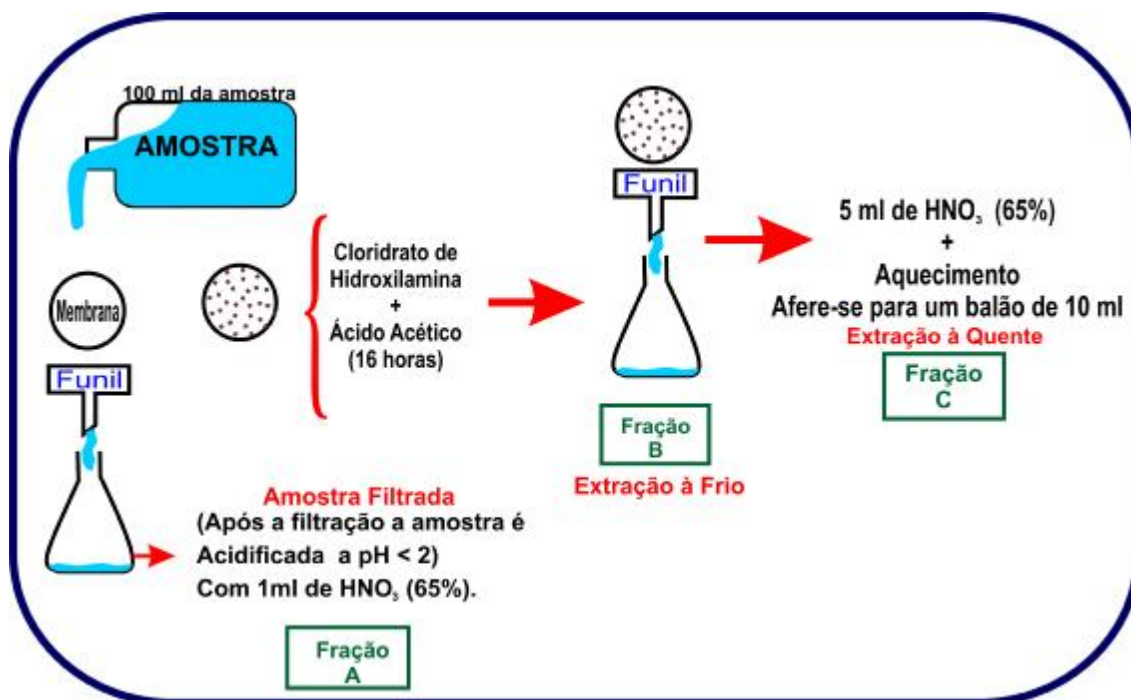
## 4.3. Procedimento laboratorial

### 4.3.1. Tratamento das amostras

Antes de iniciar a extração sequencial dos metais (partição), foram feitas as medidas de condutividade das amostras em condutivímetro, Schott, modelo CG 853. Utilizando as leituras de condutividade em equações matemáticas, foi possível calcular os valores de salinidade.

Para o estudo do comportamento dos metais, as amostras de água foram submetidas sequencialmente a 3 tipos de tratamentos (ZHOU *et al.*, 2003) (**Figura 4.4**):

- A) filtração de 100 ml da amostra através de membrana 0,45 µm;
- B) extração a frio do material retido na mesma membrana utilizada em A;
- C) extração ácida sob aquecimento do material retido na membrana após extração à frio;



**Figura 4.4.** Esquema gráfico das etapas de extração

No laboratório, foram filtrados a vácuo (**Figura.4.5**), 100 ml das amostras e posteriormente acidificados com 1 ml de ácido nítrico concentrados. (GRASSI *et al.*,2004). Este volume foi considerado como ótimo, pois um estudo preliminar para a determinação do volume a ser considerando como representativo para a análise da amostra, o volume de 100 ml apresentou em média massas de material particulado retido na membrana com concentrações dos metais estudados dentro do limite de dectecção da técnica instrumental utilizada, assim como um prático tempo de filtração. Esta alíquota foi reservada e mantida sob congelamento até o momento da análise, quando foi determinada a concentração total de metal dissolvido, denominada de **fração A**.



**Figura 4.5.** Sistema de filtração a vácuo.

Em seguida, foi iniciada a digestão do material particulado retido na membrana como mostra a **Figura 4.4**. Com o uso de uma pinça de plástico o papel de filtro foi retirado do funil e imerso em uma mistura de 5 ml de solução de ácido acético  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$  e 15 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina 25 % (v/v), em cápsula de porcelana, permanecendo em repouso por 16 h (**Figura 4.6**). Nesta etapa da extração, chamada de extração a frio, foi determinada a concentração de metal lábil, proveniente da fase particulada, a **fração B**.



**Figura 4.6.** Membrana de micro-fibra de vidro imersa na mistura de ácido acético com cloridrato de hidroxilamina.

Em seguida, as soluções de ácido acético e de cloritrado de hidroxilamina foram novamente filtradas na mesma membrana para recolher o material particulado que pudesse ter permanecido em solução. A membrana foi colocada em um bécker de 100 ml e levado para aquecimento com 5,0 ml de solução ácido nítrico concentrado, sem deixar ebulir, até ser observado que toda a amostra tivesse sido dissolvida. Para evitar a secura da amostra, foi colocada água deionizada para manter o volume constante. Após resfriamento, a amostra digerida foi transferida para balão volumétrico de 10 ml e o volume foi devidamente aferido com água deionizada. Nesta etapa de extração, chamada de extração à quente, foi determinada a concentração de metal fortemente complexado, proveniente do material particulado, a **fração C**.

#### **4.3.2. Determinação do material particulado em suspensão**

O MPS foi determinado pesando-se a membrana de fibra de vidro antes da filtração e posteriormente a mesma foi colocada em estufa (FANEM 315 SE) por 24 horas à aproximadamente 50 C° e após resfriada pesada e registrado o valor de MPS retido na membrana.

#### **4.3.3. Determinação do teor de metais**

Após o processo de extração sequencial o mesmo utilizado por ZHOU *et al.*,2003, todas as amostras foram analisadas quanto ao teor de metais Cu, Fe e Zn por ICP-OES. Utilizando um espectrôfotometro de plasma modelo Liberty Varian Sequencial, com tocha de

sistema radial e detecção fotomultiplicadora, instalado no Laboratório do Grupo de Saúde e Meio Ambiente, da Universidade Católica de Brasília, DF. Os limites de detecção e comprimentos de onda utilizados durante a análise de metais são apresentados na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1.** Limites de detecção do método ( $\text{mg l}^{-1}$ ) e comprimentos de onda  $-\lambda$  (nm) utilizados durante a análise de metais.

Metais	Limite de Detecção ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Comprimento de Onda $-\lambda$ (nm)
<b>Cu</b>	0,0015	324,754
<b>Fe</b>	0,0011	259,940
<b>Zn</b>	0,0007	213,856

#### 4.3.4. Cálculo da salinidade

A condutividade foi medida no laboratório e posteriormente o valor de leitura foi convertido em valores de salinidade através de um algoritmo descrito por Fotonoff & Millard JR. (1983). A equação usada no algoritmo é derivada de uma equação de escala prática de salinidade de Perkin & Lewis (1980) que relaciona salinidade, temperatura e pressão de uma solução padrão de cloreto de sódio 35 (m/m). Para o cálculo da razão de condutividade da amostra os autores consideraram como condições padrão a temperatura da amostra igual a 15 C° e pressão atmosférica igual a zero atm, conforme a seguir:

$$R = \frac{C(S,T,P)}{C(35,15,0)} \quad (4.1)$$

onde: C = a condutividade em (mS/cm)

T = temperatura medida (C°)

S = Salinidade (m/m)

P = pressão (atm)

O próximo passo foi corrigir a razão R usando a temperatura da amostra:

$$R_t = \frac{R}{r_t} \quad (4.2)$$

onde  $r_t$  é calculado como:

$$r_t = C_o + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4 \quad (4.3)$$

onde:  $C_o = 0,6766097$

$$C_1 = 2,00564 \times 10^{-2}$$

$$C_2 = 1,104258 \times 10^{-4}$$

$$C_3 = -6,9698 \times 10^{-7}$$

$$C_4 = 1,0031 \times 10^{-9}$$

Encontrado o valor de  $R_t$  o cálculo da salinidade é dado por:

$$S = \sum_{i=0}^5 a_i R_t^{i/2} + \frac{(T-15)}{1+K(T-15)} \sum_{i=0}^5 b_i R_t^{i/2} \quad (4.4)$$

onde:

$$K = 0,0162$$

$$b_0 = 0,0005$$

$$a_0 = 0,0090$$

$$b_1 = -0,0056$$

$$a_1 = -0,1692$$

$$b_2 = -0,0066$$

$$a_2 = 25,3851$$

$$b_3 = -0,0375$$

$$a_3 = 14,0941$$

$$b_4 = 0,0636$$

$$a_4 = -7,0261$$

$$b_5 = -0,0144$$

$$a_5 = 2,7021$$

Este algoritmo foi escrito em linguagem de programação utilizando o software Matlab versão 6.5, e através dos valores de condutividade e temperatura das amostras coletadas em campo foram obtidos os valores de salinidade. A rotina do programa está apresentada no anexo.

#### **4.4. Análise estatística dos dados**

Para a análise estatística dos dados foram utilizados métodos uni e multivariados. Gráficos de barras foram traçados utilizando o programa Excel para auxiliar na análise univariada, no entanto, a análise dos mesmos é de difícil visualização e interpretação devido à natureza multivariada dos dados ambientais. Para o tratamento de dados multivariados, a Quimiometria tem se mostrado uma ferramenta poderosa, fornecendo o máximo de informação química a partir da grande variabilidade inerente a esses dados devida à influência de fatores naturais, antrópicos e experimentais (MASSART *et al.*, 1988). Neste contexto, as técnicas quimiométricas vão auxiliar na investigação a respeito de quais parâmetros físicos e/ou químicos têm maior correlação com a partição dos metais e se há diferenças significativas entre as diferentes alturas da coluna d'água. Para tanto, utilizou-se a técnica multivariada de análise em componentes principais (PCA), na qual a informação contida nos dados originais é projetada (comprimida) em um número menor de dimensões (eixos de componentes principais), de forma a permitir uma melhor visualização global dos dados

através de gráficos bi e tridimensionais (ESBENSEN *et al.*,1994). Para a realização da PCA foram considerados os valores das triplicatas das amostras e não os valores médios como apresentados nas **Tabelas 5.2 e 5.3** do capítulo à seguir. O banco de dados foi autoescalado antes de serem traçadas as PC's e o método de validação utilizado foi o *cross validation*.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos dados obtidos em campo e da análise instrumental utilizada, buscou-se compreender a influência dos parâmetros físicos e/ou químicos na distribuição dos metais nos diferentes pontos de coleta, além de determinar as concentrações das diferentes frações de metais, cobre, ferro e zinco na coluna d'água do tanque de cultivo.

### 5.1. Parâmetros Físicos e Químicos

A **Tabela 5.1**, apresenta os valores observados de pluviosidade, temperatura, pH e OD, salinidade e MPS durante o período de março a outubro de 2005. Com os valores apresentados na tabela foram traçados gráficos para auxiliar na interpretação da dinâmica do viveiro, com respeito a essas variáveis físicas e químicas.

**Tabela 5.1.** Parâmetros físicos e químicos das amostras de águas do viveiro nos pontos de coleta (V2 e V3) ao longo do ano.

Parâmetros	Mar	Abr	Jun	Jul	Ago	Set	Out
<b>V2</b>							
pH	7,3	7,4	7,6	7,6	6,9	#	<b>8,3</b>
OD (mg/l)	3,0	4,1	5,0	4,6	<b>6,4</b>	#	<b>6,4</b>
Temp.(°C)	31,4	<b>33,3</b>	30,2	26,6	27,2	#	30,1
Salinidade (mg/l)*	25,0	24,5	9,10	18,3	21,7	#	<b>30,8</b>
MPS (mg/l)	<b>139</b>	<b>86,0</b>	31,0	44,0	69,0	#	<b>86</b>
<b>V3</b>							
pH	7,3	7,4	7,8	7,7	6,7	<b>8,6</b>	8,0
OD (mg/l)	2,2	4,5	4,1	4,4	6,2	4,8	<b>8,0</b>
Temp.(°C)	31,7	<b>33,9</b>	30,3	26,4	27,3	29,3	30,1
Salinidade (mg/l)*	24,8	24,3	9,8	18,8	21,4	11,8	<b>31,5</b>
MPS (mg/l)	---	80	26	46	79	<b>3086</b>	80
Pluviosidade (mm de H <sub>2</sub> O) F	75,4	92,5	<b>504,4</b>	119,6	171,9	45,5	15,6

\* calculada a partir de valores de condutividade; # não houve coleta. F Fonte: (<http://www.lmrs-semarh.ufcg.edu.br/meteoro/clima>). OBS.: A pluviosidade é a mesma nos dois pontos de coleta.

## Ø Pluviosidade

A pluviosidade foi como esperado para a localização do ambiente em estudo, a Paraíba, onde os maiores índices de pluviosidade acontecem no período de junho a agosto e menores índices no período de verão, de outubro a março, onde se constata um clima mais seco.

Pode-se inferir que devido ao alto índice pluviométrico registrado nos meses de junho a agosto, as chuvas provavelmente, tiveram um efeito diluidor sobre as águas do estuário que chegaram menos concentradas aos tanques de cultivo, por ocasião das trocas d'água. Muito provavelmente, uma das conseqüências dessa diluição é o abaixamento da força iônica e por conseguinte da salinidade (em relação aos demais meses de estudo).

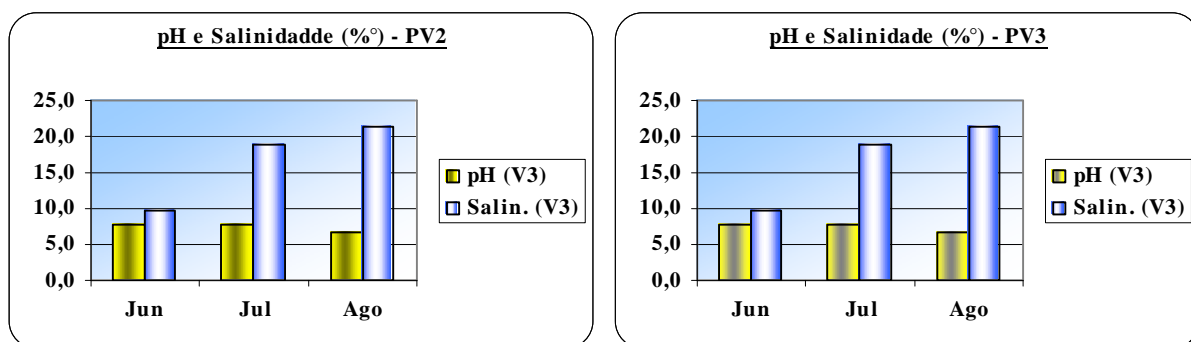
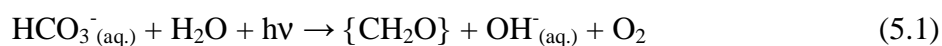
## Ø Temperatura

A temperatura apresentou variação sazonal coerente com a pluviosidade, em torno de 6°C no período de agosto à outubro. Os menores valores registrados foram entre junho e agosto (período chuvoso) e os maiores valores no período mais seco, outubro a abril.

## Ø pH e Salinidade

O pH, ao longo do período em estudo, manteve-se entre 7 e 8 para ambos os pontos, apresentando maiores valores no mês de outubro. Considerando apenas os meses de junho a agosto (ciclo completo de engorda do camarão), observa-se uma diminuição dos valores de pH acompanhado de um incremento nos valores de salinidade, **Figura 5.1**. Com a chegada das chuvas, pode ocorrer um aumento na velocidade de decomposição da matéria orgânica, que

passa mais tempo submersa, resultando em um meio levemente ácido. Isto se deve ao grande número de grupos carboxílicos da estrutura das substâncias húmicas, (que são o produto final de decomposição da matéria orgânica dissolvida). Assim, pode-se inferir que o tempo chuvoso contribuiu para o abaixamento do pH. Além disso, o período chuvoso desfavorece a fotossíntese que necessita da luz solar para se processar, como mostra a **Equação 5.1**. Desse modo a produção de OH<sup>-</sup> resultante da fotossíntese que naturalmente provoca aumento do pH do ambiente aquático também é desfavorecida.

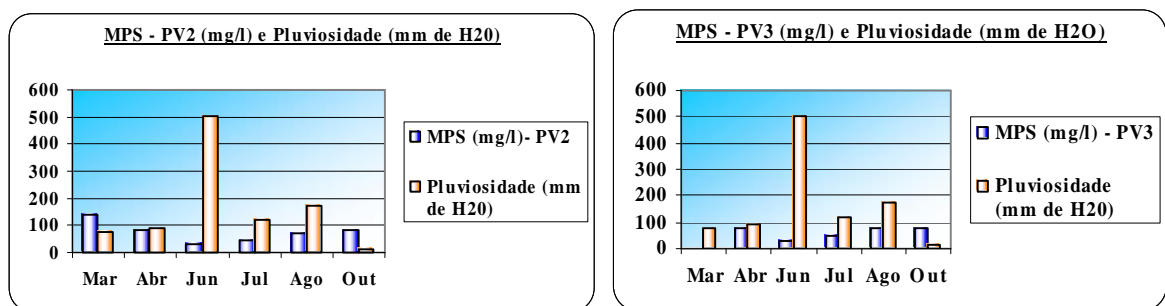


**Figura 5.1.** Variação do pH e salinidade para os pontos V2 e V3.

Para os valores de salinidade, segundo a Resolução CONAMA N° 357/05, as águas do tipo do ambiente em estudo são classificadas como salobra, pois seus valores de salinidade são superiores a 0,5 (m/m) e inferiores a 30 (m/m). Nos dois pontos de coleta, no mês de outubro a salinidade atingiu os seus valores máximos, época de menor índice de chuvas ao longo do período estudado. Este mês pode ser considerado como de pouca chuva, logo com altas taxas de evaporação, e maior concentração de espécies iônicas, o que provavelmente justificaria os altos valores de salinidade.

## Ø Material particulado em suspensão

O MPS variou de 26 mg l<sup>-1</sup> a 3086 mg l<sup>-1</sup>, apresentando menores valores nos meses chuvosos, de junho a agosto, para V2 e V3 (**Figura 5.2**). Esta diminuição pode ser explicada pelo efeito de diluição, que predomina sobre o efeito do escoamento superficial que ocorre nos períodos chuvosos. Isto sugere que em períodos de estiagem, parte do MPS pode se encontrar depositado no fundo do viveiro, pela ação da gravidade. Como a água foi coletada à aproximadamente 40 cm de altura da coluna d'água, o MPS no Ponto V3 estaria depositado então a 80 cm abaixo desta altura e no Ponto V2, 20 cm abaixo. O alto valor de MPS observado na **Tabela 5.1** para o mês de setembro no ponto V3 pode ser explicado pelo evento da despesca, pois no momento da coleta o nível da coluna d'água naquele ponto estava muito baixo, tendo assim uma maior concentração de MPS.

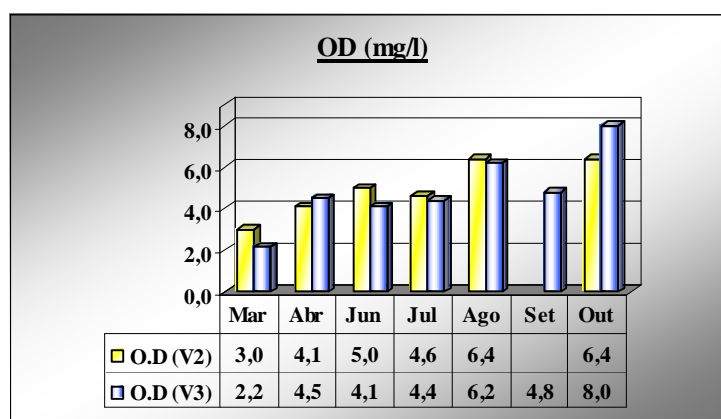


**Figura 5.2.** Variação do MPS (mg l<sup>-1</sup>) e Pluviosidade (mm de H<sub>2</sub>O) para os pontos V2 e V3.

A variação nos valores de MPS, apresentada na **Tabela 5.1**, aponta para a complexidade deste sistema aquático, ora com baixos teores no ponto V2 ora no ponto V3. O que se esperava era uma maior quantidade de MPS em V2 em relação a V3 devido a altura de coleta (40cm) dentro da coluna d'água e o fundo do viveiro, 60 cm e 120 cm respectivamente.

## Ø Oxigênio Dissolvido

O OD durante a maioria do tempo em estudo, abril a outubro, manteve-se na faixa considerada razoável a ótima para a sobrevivência de microorganismos em ambientes aquáticos, como apresentado na **Tabela 3.3** do Capítulo 3. A grande variação da concentração de OD é um indicativo do dinamismo da atividade da comunidade aquática, que em certas ocasiões apresentou um ambiente pobre em oxigênio, como no mês de março nos dois pontos (**Figura 5.3**).



**Figura 5.3.** Variação do Oxigênio Dissolvido ( $\text{mg l}^{-1} \text{O}_2$ ).

Nota-se que no mês de outubro, caracterizado por baixa pluviosidade, houve aumento no teor de OD, correlacionado com um alto valor de pH nos dois pontos de coleta. Este evento pode estar associado à fotossíntese (**Equação 5.1**), que contribui para a formação de espécies  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}_2$ .

## 5.2. Determinação de metais

A química estuarina é complexa devido à natureza dinâmica do ambiente, às suas reações heterogêneas e escalas de tempo hidrodinâmico (MORRIS, 1990). Existem evidências

de que a partição e a especiação de metais traço desempenham um papel central na reatividade biogeoquímica das águas naturais e a importância da complexação orgânica em especiação tem sido constantemente enfatizada. Porém, os efeitos da complexação nos processos de adsorção/dessorção no material particulado e seus importantes efeitos na partição, especiação e mobilidade não são ainda completamente entendidos.

As **Tabelas 5.2** e **5.3**, apresentam as concentrações dos metais Cu, Fe e Zn nas três frações analisadas **A** (fração do metal dissolvida), **B** (fração do metal lábil-fracamente complexado) e **C** (fração do metal fortemente complexado-inerte), para os pontos V2 e V3 durante os meses de março a novembro de 2005.

**Tabela 5.2.** Médias das concentrações ( $\text{mg l}^{-1}$ ) dos metais Cu, Fe e Zn nas três frações com os desvios padrão (entre parênteses)-PV2.

Ponto V2	Cu ( $\text{mg l}^{-1}$ )			Fe ( $\text{mg l}^{-1}$ )			Zn ( $\text{mg l}^{-1}$ )		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>Março</b>	0,0078 (0,0007)	0,0076 (0,0015)	0,0112 (0,0040)	N.D	1,8090 (0,1883)	5,7401 (0,7686)	0,0438 (0,0039)	1,6472 (0,3033)	4,8527 (0,3923)
<b>Abril</b>	0,0060 (0,0040)	0,0089 (0,0019)	0,0106 (0,0022)	N.D	1,1677 (0,2236)	1,0719 (0,03455)	0,0392 (0,0114)	1,8322 (0,1578)	2,6557 (0,4323)
<b>Junho</b>	0,0073 (0,0019)	0,0091 (0,0026)	0,0072 (0,0020)	N.D	1,9232 (0,0564)	0,5518 (0,1072)	0,0296 (0,0148)	1,9471 (0,0674)	3,1551 (0,7762)
<b>Julho</b>	0,0061 (0,0005)	0,0117 (0,0024)	0,0075 (0,0011)	N.D	1,9499 (0,0314)	1,7537 (0,4652)	0,0530 (0,0097)	1,8141 (0,1125)	6,4510 (0,3682)
<b>Agosto</b>	0,0069 (0,0019)	0,0077 (0,0028)	0,0076 (0,0015)	N.D	1,3421 (0,0617)	0,5885 (0,1842)	0,0418 (0,0110)	1,8217 (0,2031)	2,1705 (0,9728)
<b>Setembro</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Outubro</b>	0,0056 (0,0010)	0,0104 (0,0015)	0,0157 (0,0080)	N.D	0,5169 (0,0828)	0,8050 (0,0021)	N.D	1,6803 (0,0865)	3,4442 (0,6251)

**Obs.:** Todas as análises foram feitas em triplicata. (-) = coleta não realizada; N.D = não detectável. **A**= fração solúvel, **B**= fração fracamente complexada-lábil, **C**= fração fortemente complexada-inerte.

**Tabela 5.3** Médias das concentrações (mg l<sup>-1</sup>) dos metais Cu, Fe e Zn nas três frações com os desvios padrão (entre parênteses)-PV3.

Ponto V3	Cu (mg l <sup>-1</sup> )			Fe (mg l <sup>-1</sup> )			Zn (mg l <sup>-1</sup> )		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<b>Março</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Abril</b>	<b>0,0076</b> (0,0016)	0,0067 (0,0029)	0,0071 (0,0015)	N.D	<b>1,1225</b> (0,1433)	<b>1,2255</b> (0,2651)	0,0380 (0,0051)	<b>1,6556</b> (0,1709)	1,4490 (0,0385)
<b>Junho</b>	0,0059 (0,0007)	<b>0,0108</b> (0,0013)	0,0087 (0,0009)	N.D	<b>1,0672</b> (0,0063)	0,5398 (0,0979)	0,0225 (0,0043)	1,9431 (0,0764)	<b>3,2798</b> (0,6127)
<b>Julho</b>	0,0077 (0,0022)	<b>0,0089</b> (0,0010)	0,0079 (0,0014)	N.D	1,2158 (0,1677)	<b>3,1257</b> (0,6865)	0,0496 (0,0022)	1,7365 (0,0958)	<b>8,9095</b> (0,1021)
<b>Agosto</b>	0,0076 (0,0007)	<b>0,0110</b> (0,0016)	0,0080 (0,0021)	N.D	<b>1,1748</b> (0,4408)	0,5204 (0,1411)	0,0476 (0,0189)	1,6121 (0,0919)	<b>2,4473</b> (0,4869)
<b>Setembro</b>	0,0061 (0,0009)	0,0295 (0,0323)	<b>1,1621</b> (1,1886)	N.D	2,5994 (0,4333)	<b>13,7946</b> (0,1700)	0,0060 (0,0061)	1,5962 (0,1496)	<b>16,0072</b> (4,0280)
<b>Outubro</b>	0,0052 (0,0015)	<b>0,0092</b> (0,0040)	0,0091 (0,0016)	N.D	<b>0,8607</b> (0,0734)	0,6240 (0,1044)	0,0107 (0,0004)	1,8149 (0,1809)	<b>3,7305</b> (0,2176)

**Obs.:** Todas as análises foram feitas em triplicata. (-) = coleta não realizada; N.D = não detectável. **A**= fração solúvel, **B**= fração fracamente complexada-lábil, **C**= fração fortemente complexada-inerte.

Analisando os resultados obtidos na fração dissolvida (**A**), em relação ao metal cobre nos pontos V2 e V3, observa-se mudanças na concentração do metal na ordem 0,0012 ppm e 0,0018 ppm respectivamente, durante o ciclo de engorda do camarão, que é de aproximadamente 90 dias. Isto merece atenção especial, já que a forma livre deste metal é a forma tóxica para o ambiente. Durante todo esse ciclo, nos meses de junho a agosto, observa-se que no mês de junho, tanto para o ponto V3 a concentração de cobre dissolvido foi menor do que nos demais meses. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que nas primeiras semanas de engorda não se coloca ração dentro do viveiro. Por outro lado, as maiores concentrações de cobre foram determinadas no material particulado, na fração **B**, nos meses de junho a agosto em V2 e nos meses de junho a agosto e outubro em V3. Na fração **C** maiores concentrações de cobre foram determinados em março, abril e outubro em V2 e abril e

setembro em V3. O maior acúmulo de cobre nestas frações, em relação aos valores encontrados na fração **A** para alguns meses em estudo, pode ser explicado devido a variação de pH entre 6 a 8, favorecendo a precipitação do  $\text{Cu(OH)}_2$ , cujo valor de  $K_{ps}$  a  $25\text{ C}^\circ$  é  $5,6 \times 10^{-20}$  (ALEXEYEV, 1972). Através da equação química,  $\text{Cu(OH)}_{2(s)} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^{-}_{(aq)}$  calcula-se que em pH de 7,68 já ocorre a precipitação do hidróxido, justificando assim a presença de Cobre no material particulado.

Com relação aos teores de ferro, na fração dissolvida (**A**), encontra-se abaixo do limite de detecção da técnica instrumental utilizada. Este resultado já poderia ser esperado sabendo-se que para a faixa de pH do estuário, entre 6 e 8, o Ferro precipita na forma de  $\text{Fe(OH)}_3$ , pois seu  $K_{ps}$  a  $25\text{ C}^\circ$  é  $3,8 \times 10^{-38}$  (ALEXEYEV, 1972). A partir do  $K_{ps}$  e da equação química,  $\text{Fe(OH)}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{OH}^{-}_{(aq)}$ , calcula-se que para pH 5,01 já ocorre precipitação de  $\text{Fe(OH)}_3$  e fica evidente que mesmo a baixa concentração de hidroxila proveniente da dissociação da água já seria suficiente para precipitar o  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Teores de ferro foram detectados nas fases complexadas (**B e C**). Entretanto, de acordo com Lacerda (2004), o efeito de concentrações significativas de ferro ligado ao particulado depende do tipo de ambiente onde o camarão está sendo cultivado. No ambiente em estudo, sistema manguezal, a deposição de matéria orgânica gera uma anoxia do sedimento e as bactérias ali existentes ficam sem oxigênio livre disponível. Esta carência de oxigênio é compensada pela redução dissimilatória do sulfato que pode explicar a concentração alta de ferro complexado observada. Por este processo as bactérias retiram o oxigênio do sulfato presente na água do mar, reduzindo-o a sulfeto. Todavia, ao longo dos anos a matéria orgânica que não é totalmente decomposta vai se acumulando no fundo do mangue. Quando a região é desmatada para a construção de viveiro, ou após seu funcionamento, no ato da despesca, o sedimento anóxico é oxigenado, e os sulfetos são oxidados a sulfatos. Essa reação de conversão de sulfeto em sulfato libera íons  $\text{H}^+$  para o meio, acidificando o solo. Essa acidez do



solo é remediada através de calagem, tamponamento do solo através da cal; porém, esta prática introduz mais espécies químicas no ambiente. Quando o FeS é oxidado além dele gerar acidez liberando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ele também libera ferro livre. Esse ferro migra para a água, que reage com o oxigênio dissolvido formando o Fe(OH)<sub>3</sub>, que se acumula na interface sedimento/água onde vive o camarão. Portanto, condições químicas favoráveis são criadas para o acúmulo do metal no MPS.

Para o zinco, foram detectadas maiores concentrações no material particulado (fração C) do que na fração dissolvida, durante todo o período em estudo para V2 e V3. Também por influência do pH do ambiente estuarino, em torno de 8,0, ocorre a precipitação de Zn(OH)<sub>2</sub> com um K<sub>ps</sub> de 1,0x10<sup>-17</sup>, a 25°C, segundo a equação química dada por: Zn(OH)<sub>2(s)</sub> ↔ Zn<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> + 2 OH<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, observa-se que a pH de 8,4 já ocorre a precipitação da espécie química Zn(OH)<sub>2</sub> (ALEXEYEV,1972).

Observa-se ainda que, para as três frações em ambos os pontos, as concentrações de zinco sempre foram maiores que as concentrações de cobre, principalmente nos meses chuvosos. Pode-se supor que este fato seria justificado pela maior quantidade deste metal na ração do camarão, cerca de 50% a mais que a quantidade de cobre, como mostra a **Tabela 2.5** no Capítulo 2. Maiores concentrações de zinco na fase particulada em comparação com as concentrações de cobre e ferro nesta mesma fase, podem ser explicadas através da competição existente entre o zinco e os demais metais pelos sítios reativos do MPS e da matéria orgânica dissolvida (substâncias húmicas). Esta competição é explicada pela Série de Irving-Williams (MADUREIRA & TORCHIA, 2004) que mostra a ordem crescente de estabilidade dos complexos dos metais da primeira série do bloco *d*. De acordo com essa série observa-se que a constante de formação do Zinco é maior que a do Cobre e do Ferro, ou seja, os complexos formados pelos íons Zn<sup>2+</sup> são relativamente mais estáveis do que os do Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>1+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>.

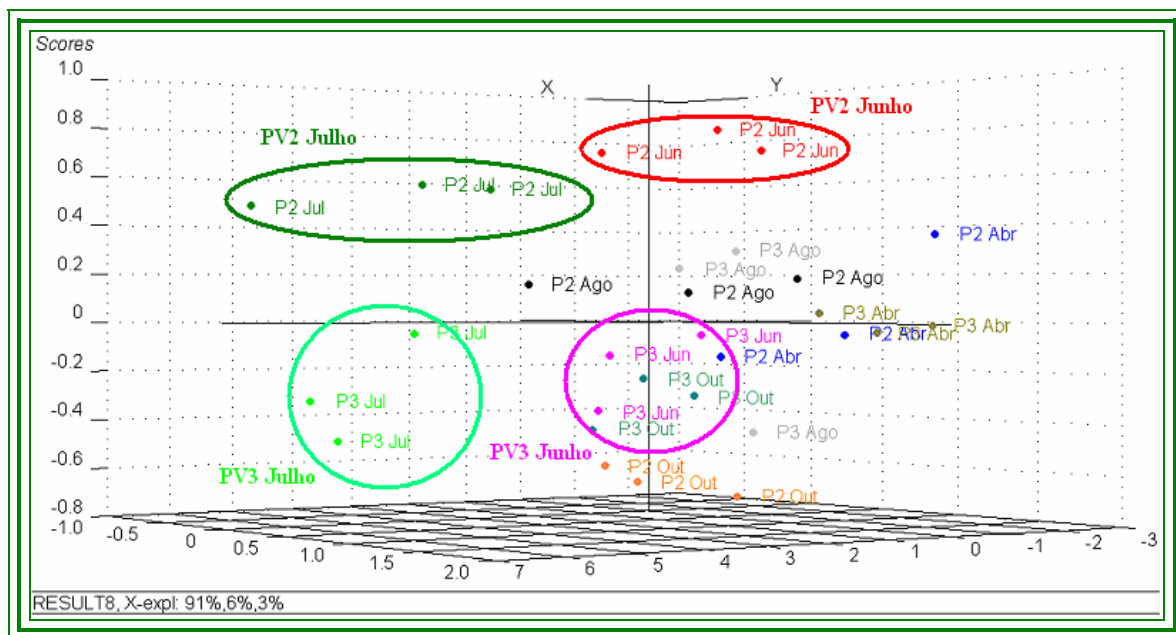
### 5.3. Análise exploratória dos dados

Tentando verificar diferenças entre os pontos V2 e V3 e a influência dos parâmetros na partição dos metais, foram analisados várias PCA's, incluindo todas ou apenas grupos de variáveis originais.

#### 5.3.1. Investigação das diferenças entre os pontos de coleta P V2 e P V3

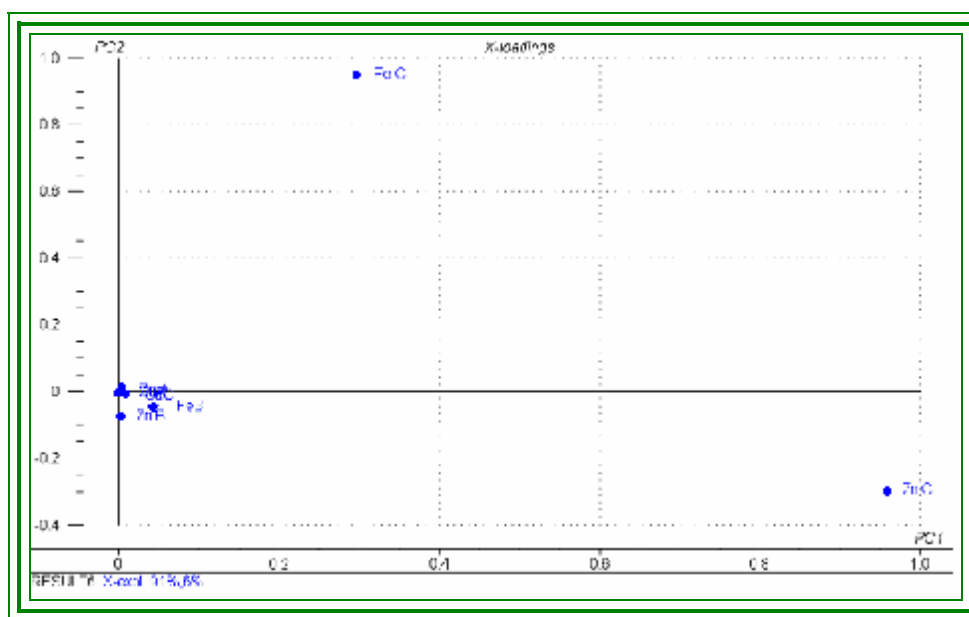
Como um dos objetivos principais foi verificar diferenças na linha da coluna d'água, a PCA que evidenciou essas diferenças foi realizada tomando apenas os metais nas três frações como variáveis. Devido à existência de somente um ponto coletado nos meses de março e setembro, esses dados não foram considerados no cálculo das PC's.

Na **Figura 5.4** observa-se que a PC1 discrimina os pontos de coleta V2 e V3. Já a PC2 apesar de reter somente 6% da informação original, destaca diferenças significativas entre os pontos de coleta para os meses de junho e julho, nos quais foram verificados os maiores índices pluviométricos. Pode-se inferir também, que possivelmente não há diferenças significativas entre a linha da coluna d'água nos demais meses, período mais seco.



**Figura 5.4.** Gráficos dos escores das três primeiras componentes principais para dados autoescalados.

Em concordância com o gráfico dos escores (**Figura 5.4**), no gráfico de pesos (**Figura 5.5**), observa-se que a separação dos pontos é influenciada, principalmente, pelas frações C de ferro e de zinco. Pode-se observar ainda que, os valores dos pesos referentes à fração de Zn (C) explicam a maior variância na PC1, enquanto que Fe (C) é responsável pela variância explicada em PC2.



**Figura 5.5.** Gráfico dos pesos da variável (concentração de metais) referente aos escores da Figura 5.4.

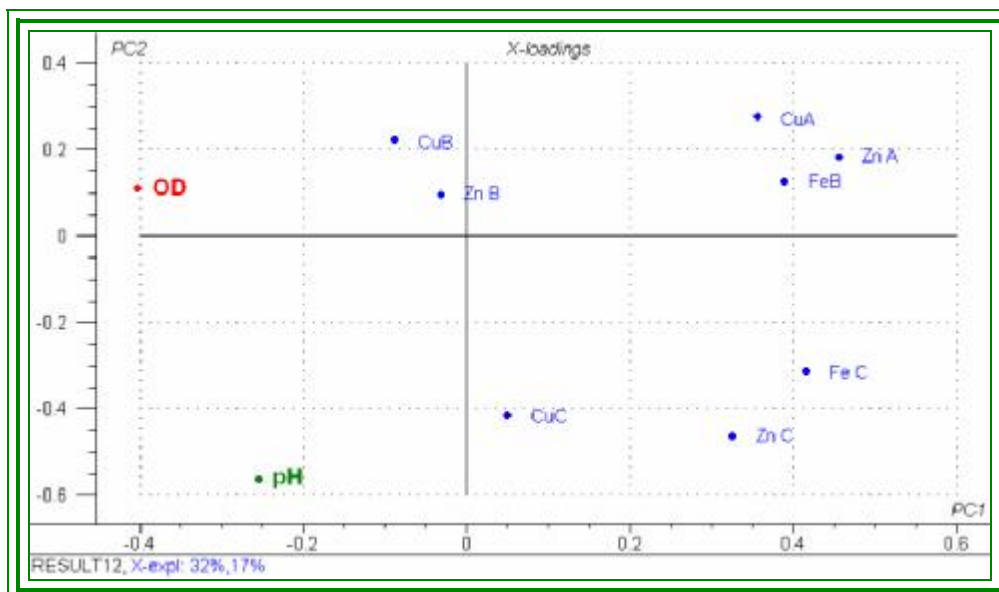
O gráfico dos pesos na **Figura 5.5** mostra que a primeira componente principal explica 91% da informação total dos dados e é composta principalmente pela fração **C** de zinco. A PC2, representando 5% da variância total, apresenta a maior influência da fração **C** de ferro.

Apesar da **Figura 5.4** mostrar esse resultado, não foi possível chegar a nenhuma explicação satisfatória para a ocorrência dos agrupamentos observados.

### **5.3.2. Investigação da influência dos parâmetros físicos e químicos na partição dos metais**

#### **Ø pH e OD**

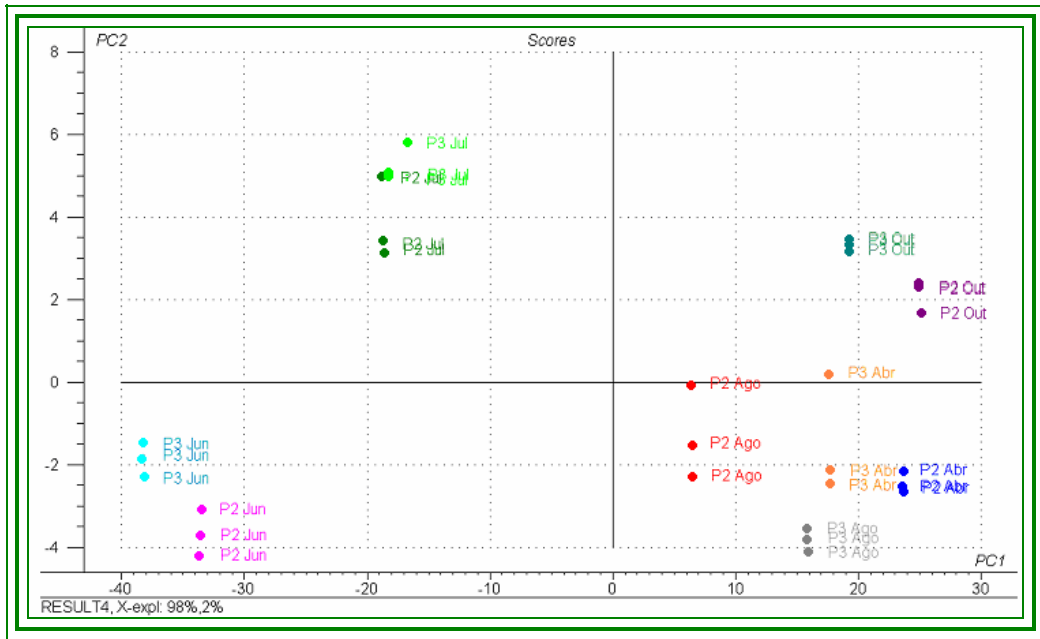
Para correlacionar esses parâmetros um novo tratamento foi realizado utilizando como variáveis as frações dos metais, pH e OD. Na **Figura 5.6** com apenas 49% da variância explicada na PC1 e PC2, foi possível observar a partição dos metais correlacionados com OD e pH. Percebe-se que a variância explicada em PC2 correlaciona OD com a fração dissolvida, (**A**), de cobre e zinco (o ferro não está correlacionado por que não foi detectado na fração dissolvida para os dois pontos) e com a fração lábil-fracamente complexada, (**B**), para as três espécies metálicas. Já a fração fortemente complexada, (**C**), para as três espécies está mais correlacionada com pH. Esta correlação entre pH e concentração de metais na fração **C**, já foi explicada anteriormente (**Seção 5.2**) através dos valores de  $K_{ps}$  de cada espécie precipitada dentro dos valores de pH encontrados no ambiente em estudo.



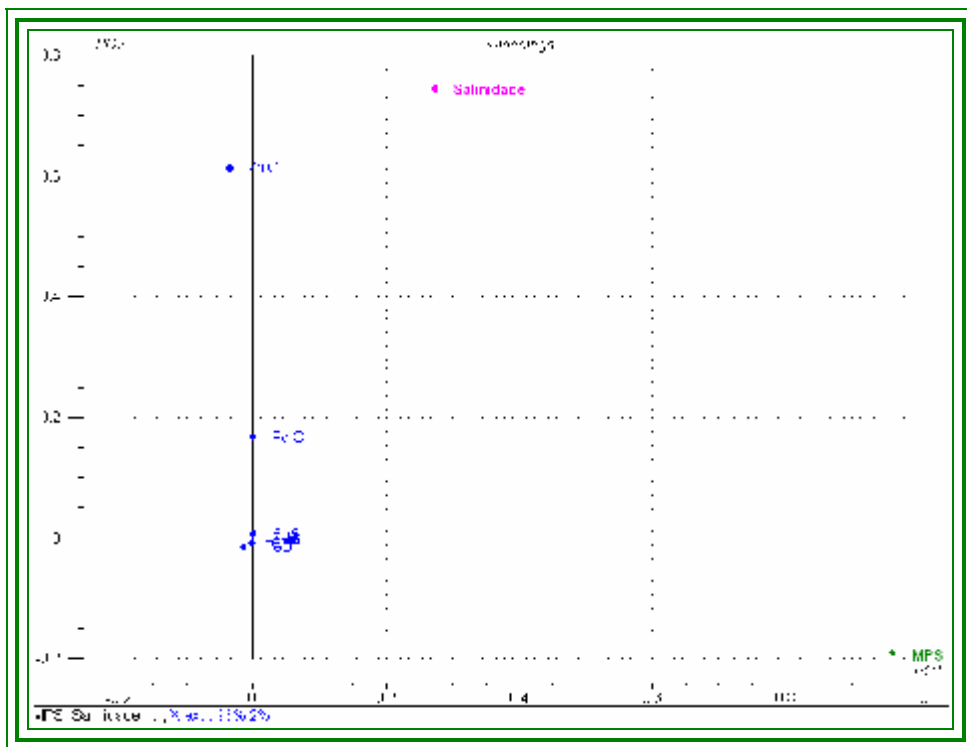
**Figura 5.6.** Gráfico dos pesos das frações dos metais, pH e OD nas duas primeiras componentes principais para dados autoescalados.

## Ø MPS e Salinidade

Com o intuito de verificar a influência das variáveis MPS e salinidade com o comportamento das amostras, foi realizada uma nova PCA incluindo essas variáveis além das concentrações dos metais. O resultado é mostrado nas **Figuras 5.7 e 5.8** que seguem, sem o os meses de março e setembro que não entraram na análise por apresentarem somente um ponto coletado.



**Figura 5.7.** Gráfico de escores das duas primeiras componentes principais para dados autoescalados das variáveis, metais, salinidade e MPS.



**Figura 5.8.** Gráfico dos pesos referente aos escores da Figura 5.7.

O gráfico dos escores demonstra claramente que as diferenças entre os meses são mais relevantes que as diferenças entre as alturas da coluna d'água. O gráfico dos pesos indica que o MPS foi o fator responsável pela variação observada para os meses de abril, agosto e

outubro. Para o mês de julho o fator mais relevante é a salinidade que nesse mês atingiu os seus menores valores.

## Conclusões e Propostas Futuras

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

Ü considerando a distribuição dos metais na linha d'água do tanque de cultivo de camarão investigado, as frações referentes ao material particulado (B e C) foram as que apresentaram os maiores teores de cobre, zinco e ferro, em ambos os pontos de coleta;

Ü com o tratamento quimiométrico aplicado observou-se que o parâmetro que mais influenciou a maior concentração de metais presentes no MPS foi o pH que é característico da própria região em estudo;

Ü as flutuações dos parâmetros (salinidade, temperatura, pH, OD e MPS) não afetaram o cultivo realizado no viveiro;

Ü a profundidade da coluna d'água em V2 e V3 não apresentou diferenças significativas na partição dos metais no ambiente em estudo;

Ü as diferenças nos teores dos metais encontradas entre os meses do estudo foram mais relevantes que as diferenças existentes entre os pontos V2 e V3;

Como propostas futuras poderão ser desenvolvidos trabalhos que possibilitem:

i) utilizar outras ferramentas quimiométricas para identificar os parâmetros que influenciam de forma significativa na partição de metais no estuário e de acordo com os resultados propor ações mitigadoras;

ii) estudar a especiação de metais no interior do viveiro e o impacto ambiental dos mesmos no Rio Ribeira;

iii) aumentar o número de amostras e incluir medidas de matéria orgânica.



## Referências

- ALEXEYEV, V. **Análise Quantitativa**. 1ª Edição, Livraria Lopes da Silva, Editora Porto-1972.
- ARANA, L. V. **Princípios químicos de qualidade da água em aqüicultura: uma revisão para peixes e camarões**. 2ª Ed. Editora da UFSC, 2004.
- BAGSHAW, J. C.; RAFIEE, P.; MATTHEWS, C. O; MACRAE, T.H. **Cadmium and zinc reversibly arrest development of Artemia larvae**. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 37:289-296, 1986.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Edição. Ed.: Bookman. 2002.
- BALL, M. C. **Patterns of secondary succession in a mangrove forest of southern Florida**. *Oecologia* (Berl.), v.44: 226-235, 1980.
- BATISTA, F. **Estatística da carcinicultura brasileira e mundial**. **Aqualider Maricultura**. Disponível em: <<http://www.aqualider.com.br/article>>. Acesso em: 21 abr. 2003, 16:30:30.
- BATLEY, G. E. **Trace element speciation analytical methods and problems**. Ed.: CRC, Florida, 1990.
- BOYD, C.E. **Water Quality in Ponds for Aquaculture**. *Ala. Agr. Exp. Sta.*, Auburn Univers., Ala. p.462, 1990.
- BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. **Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review**. *Environmental Pollution* v.76, p.89-131, 1992.
- BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an approach**. *Horwood Chichester*: p.427-610. 1989.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. **Copper binding by dissolved organic matter: I. Survance River fulvic acid equilibria**. *Geoquim. Cosmoquim. Acta*, v.52, p.185-193, 1988.

- CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos. Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** Ed. FAPESP-SP,1994.
- CETESB. Disponível em:<http://www.cetesb.sp.gov.br/aguas/rios/variaveis.asp#oxigenio>. Acesso em : 22 ago,2005, 13:30:15.
- CHAPMAN, P. M.;WANG, F. **Issues in ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids.** The University Manitoba- Canadá, 2000.
- CLARK, L.C.; COMBS, G.F.; TURNBULL, B.W.; SLATE, E.H.; CHALKER, D.K.; CHOW, J.; DAVIS, L.S.; GLOVER, R.A.; GRAHAM, G.F.; GROSS, E.G.; KRONGRAD, A.; LESHER, J.L.; PARK, H.K.; SANDRES, B.B.; SMITH, C.L.; TAYLOR, J.R. **Effects of selenium supplement for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin: a randomized clinical trial.** *J. Am. Med. Assoc.*, v. 276, p. 1957-1963, 1996.
- COELHO, J.C; NOVELLI, Y.S. **Considerações teóricas e práticas sobre o impacto da carcinicultura nos ecossistemas no ecossistemas costeiros brasileiros, com ênfase no ecossistema manguezal.** Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.2000.
- COELHO. JR, C. **Manguezal, desenvolvimento estrutural da cobertura vegetal ao longo do gradiente de inundação.** Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico – Cananéia, de São Paulo. USP. p.108.1998.
- DAM/ PMS. **Ecossistemas costeiros.** Disponível em: < <http://www.unisantos.com.br/metropms/meioamb/ecocos/ecocos.htm>> Acesso em: 25 nov.2005, 12:15:10.
- DAVIS, J. A. **Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matters.** *Geochim.Cosmochim.Acta.*,v.48,p.679-691,1984.
- DEPLEDGE. M. H.; WEEKS, J. M.; JERREGAARD, B. P. **Heavy metals.** Handbook of Ecotoxicology. Editora Science,New York,1994.

- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. M. M. **Development of a data base for modeling adsorption of inorganics on Iron and Aluminum oxides.** *Environ. Prog.*,v.6,p.1333-137,1987.
- ERIKSEN, R. S; NOWAK. B; VAN DAM. K. A. **Copper speciation and toxicity in a contaminated estuary.** Supervising Scientist Report 163, Supervising Scientist Report,Darwin,Australia,2001.
- ESBENSEN, K.; MIDTGAARD, T.; SCHONKOPF, S.; GUYOYF, D. **Multivariate Analysis-A training Package.** CAMO ASA, Oslo,1994.
- FAST, A.; BOYD, C. **Water circulation, aeration and other management practices. In: Marine Shrimp Culture: principles and practices.** FAST,Arlo;LESTER,James (Ed.).Amsterdam: *Elsevier Science Publishers.*, p.457-495,1992.
- FAST, A.;LANNAN, J. **Pond dynamic processes.In: Marine Shrimp Culture: principles.** FAST,ARLO; LESTER, James (Ed.), Amsterdam: *Elsevier Science Publishers.*, p.431-456,1992.
- FLORENCE, T. M.; MORRINSON, G.M.; STAUBER J.L. **Determination of trace element speciation and the role speciation in aquatic toxicity.** *Sci. Total. Environ.* v.125,n.7,p.1-13,1992.
- FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. **Trace element speciation in surface water: interactions with particulate matter.** In: GG Leppard (ed) **Trace element speciation in surface waters and its ecological implications.** Nato Conf Ser I; *Plenum Press New York.* v.6, p. 245-273,1983.
- FOTONOFF, N. P.; MILLARD Jr. R. C.; **Algorithms for computation of fundamental properties of seawater.** *Unesco Technical Papers in Marine Science*,Paris, p.53, n.44,1983.
- GARGIONO, V. **Partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial.** Campinas-SP. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas,1991.

- GIMENEZ, S. **Estudos potenciométricos das interações do cobre (II) com ligantes de ocorrência natural.** Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas;1986.
- GONZALEZ, D. M. **The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater.** *Mar.Chem*, v.48, p.215-236; 1995.
- GRASSI, M. T.; SODRÉ. F. F.; PATRÍCIO. G.; ZAMORA. P. **Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre.** *Quim.Nova*, Vol.27,Nº5,695-700,2004.
- GSCHWEND, P. M.; WU, S. **On the sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants.***Environ.Sci.Technol.*,v.19,p.90-96,1985.
- HARDY, R.; **Temperatura a vida animal. Temas e vida animal.** *Temas de Biologia.* São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda.- EDUSP, v.24, p.91,1981.
- HOLM, T. R. **Cooper complexation by natural organic matter in contaminated and uncontaminated ground water.** *Chem.Spec.Bioavil.*v.2,p.63-76,1990.
- HONEYMAN, B. D.; SANTSCHI, P. H. **Metals in aquatic sytems.** *Environ, Sci.Technol.*,v.22,p.862-871,1988.
- HOROWITZ, A. J.; KENR. LUM; JOHN. R. GARBARINO; GWENDYE .M.H.; CLAIRE LEMIEUX; CHARLESR DEMAS. **Problems Associated with Using Filtration To Define Dissolved Trace Element Concentrations in Natural Water Samples.** *Environ. Sci. Technol.*,v.30, n.3, p.954-963,1996.
- HUTCHINGS, P. A.; SAENGER, P. **Ecology of mangroves.** University of Queensland Press. Brisbane. p.388, 1987.
- IBHADON, A. O.; WRIGHT, P.; DANIELS, R. **Trace metal speciation and contamination in an intertidal estuary.** *Journal of Environmental Monitoring*, n.6, p.679-683, 2004.
- JARDIM, W. F. **Metais Pesados, um dano irreparável.** *Rev.Brasil. Tecnol*, v.14,p.41-45,1983.

- JARDIM, W. F.; ALLEN, H. E. **Measurement of cooper complexation by naturally occurring ligands. Em: “Complexation trace metal in natural waters”.** (Kramer, C. J.; Duinker, C. J.-Martins Nijhoff, Amsterdan), 1984.
- KEPENYES, J.;VÁRADI, L. **Aeration and oxygenation in aquaculture. In: Inland Aquaculture Engineering.Aquaculture Development and Coordination Program,UNDP/FAO/UDCP/REP/84/21,p.473-507,1984.**
- KUNZ, A. **Competição entre complexação e adsorção de cobre em esgoto sanitário.** Tese de doutorado, UNICAMP-SP, 1994.
- LACERDA, L. D. **O conflito da carcinicultura com os ambientalistas. Panorama da Aqüicultura.** Vol.14,nº84, p.50-51.jul./ago-2004.
- LAWLER, A. J; LEONARD, J. N.; FERGEN, R. E.; BOOTLE, P. N. **Measuring aquatic metals. Wat. Environ. Technol.** Jan.,p.34-37,1995.
- LIMA, I. L. **Determinação de parâmetros de equilíbrio do processo de quimisorção de cátions metálicos sobre matrizes de sílica proílamina e propilpiperazina.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 1999.
- LUGO, A. E.; SNEDAKER, S. C. **The ecology of mangroves. Annual Review of Ecology and Systematics,** v.5: 39-64, 1974.
- MACHADO. L. L.; CALDAS. E. D. **Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil. Food and Chemical Toxicology.,** v.42, p.599-603,2004.
- MACKEY, D. **The strong complexing capacity of seawater-an investigation of south-eastern. Australian coastal waters. Mar. Chem.** v.14, p.73-87, 1983.
- MADUREIRA, A. J. V.; TORCHIA, C. B. **Seminário sobre Complexos: Estabilização termodinâmica e Cinética; Cinética de Substituição Octaédrica; Efeito do Campo Ligante e Velocidades de Reação.** UFMG, jun.2004.
- MASSART, D. L., VANDEGINSTE. B. G. M., DEMING. S. N., Y. MICHOTTE e L. KAUFMAN. **Chemometrics: a textbook. Elsevier,** Amsterdan, Oxford, 1988.

- MENEGÁRIO, A. A; GINÉ, M. F. **Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS).** *Química Nova*, v.21,n.4.1998.
- MILLWARD.G.E. **Processes affecting trace element speciation in estuaries. A review.** *The Analyst.*, v.120,p.60-614,1995.
- MONTASER. A.; GOLIGHTLY. D. W. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**,2<sup>nd</sup> Ed. *VCH Publishers, New York*,1992.
- MORRIS, A. W. **Kinetic and equilibrium approaches to estuarines chemistry.** *The Science of Total Enviroment.* v.97/98, p. 253-266, 1990.
- MUNÕZ. S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos metais pesados.** Ribeirão Preto, USP, 2003.
- NAKSHINA, Y. P. **Heavy metals in the water sediment interface of water of bodies: A survey.** *Hydrobiol*, v.21, p.92-101.1985.
- NASCIMENTO, I. A. **Aqüicultura marinha e ambiente: a busca de tecnologia limpas para um desenvolvimento sustentado.** *TECBAHIA – Revista Baiana de Tecnologia*, v.3, n.13: 44-67, 1998.
- NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. **The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters.** *Wat. Res.* 17:1-4; 1983.
- NUNES, A. J. P.; **Manual Purina de alimentação para camarões.** Paulínia, São Paulo,2000.
- O'NEIL, P. **Environmental Chemistry.** *George Allen & Unwin.* London, 1985.
- ODUM, H. T. **Summary: a emerging view of the ecological system at El Verde. In: A tropical rain forest.** H. T. Odum & R. F. Pigeon (eds). Division of Technical Information, U. S. Atomic Energy Commission. OAK Ridge, Tenesse. p.I-191 a I-289, 1970.

- OLIVEIRA FILHO, F. J. B.; SANTOS, R. N. A. **Diagnóstico da carcinicultura do Ceará**. IBAMA-CE, 2005.
- OLIVER, A.; OLIVER, M.; VIRMAUX, J.F. **Aquacultura de camarão em zona tropical**. CDE-Centro de Desenvolvimento de Empresas, Tradução de Carlos de Souza Reis e Pedro M. Costa. 1. ed., Bruxelas, 2003.
- PAULSEN, C.; AMY, G. **Regulation metal toxicity in storm-water**. *Wat. Technol.* July, v.5, n.7, p.44-49, 1993.
- PERKIN, R. G.; LEWIS, E. L. **The practical salinity scale 1978: Fitting the Data**. *IEE-Journal of Oceanic Engineering.*, Vol.OE-5, N° 1, 1980.
- PICCININI, L.; BORELLA, P.; BAGELLINI, A.; MEDICI, C.I.; ZOBOLI, A. **A case-control study on selenium, zinc, and copper in plasma and hair of subjects affected by breast and lung cancer**. *Biological Trace Element Research*, v. 51, p.23-30, 1996.
- RAVERA, O. **Importance and difficulties of research on metal speciation in the aquatic ecosystem: An ecologist's viewpoint**. *Annali Di Chimica*, Jul/Agu, 94IS 7-8BP 495, 2004.
- Resolução: CONAMA N° 357/05.
- ROCHA, I.P.; **A Indústria Brasileira do Camarão Cultivado**. <<http://www.abccam.com.br>> Acesso em 02 de out, 2005, 16:15:20.
- ROCHA, J.C.; TOSCANO, I.A.S.; BURBA, P. **Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate**. *Talanta*, v.44, p.69-74, 1997.
- ROCHA, I.P.; RODRIGUES, J.; AMORIM, L. **A carcinicultura Brasileira em 2003**. *Revista ABCC*, n. 1; 2004.
- ROSDAHL, N.; OLESEN, L. E. **The Health Organization in 1981**. *Ugeskr Laeger*. Oct.5; v.143, n.41, p.2678-81, 1981.
- SALOMONS, W. **Sediments and water quality**. *Environ Technol Letts*, v.6, p. 315-368, 1985.

- SANDSTEAD, H. H. **Interactions that influence bioavailability of essential metals to humans**, em : “**Metal Speciation, Theory, Analysis and application**” (Kramer, J.R.; Allen, H.E. – *Lewis Publishers*, New Orleans), 1991.
- SEILER, H. G.; SIGEL, H.; RIGEL, A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. *Marcel Dekker*, New York, 1989.
- SHAW, D. J. **Introdução á química dos colóides e superfície**. *Edgard Blücher*, São Paulo, 1975.
- SILVA, S.G.; NASCIMENTO, A.E.; OKADA, K.; MESSIAS, A.S. **Recursos bênticos do manguezal de Rio Formoso, Pernambuco, Brasil. Aspectos Sustentáveis**. In: VIII Congresso Latino Americano sobre Ciências del Mar. Trujillo, Peru. Tomo I: p.951-952, 1999.
- STUMM, W. **The inner-sphere surface complex: A key to understanding surface reactivity**, em “**Aquatic Chemistry, aquatic and interspecies processes**” (Huang, C.P.; O’melia, C.R.; Morgan, J.J. – *American Chemical Society*, Washington), 1995.
- SUNG, W. **Some observation on surface partitioning of Cd, Cu, and Zn in estuaries**. *Environ. Sci. Technol.*, v.29, p.1303-1312, 1995.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. **Partitioning of trace metals in sediments: Relations with bioavailability**. *Hydrobiol.* v.149, p.43-52, 1987.
- TOSCANO I .A. S. **Estudo da labilidade de metais, utilizando resinas de base celulósica hyphan e fosfato de celulose, em substâncias húmicas aquáticas extraídas por ultrafiltração**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de Araraquara, UNESP, 1995.
- TOSCANO, I. A S; ALMEIDA, L. C. **Caracterização das águas do rio Maranguapinho - Região Metropolitana de Fortaleza - CE**. In: *XXI ENCONTRO DE INICIAÇÃO A PESQUISA, 2002, Fortaleza CE*. Encontros Universitários. 2002.
- UNEP. **Preliminary assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by zinc, copper and their compounds and proposed measures**. *Mediterranean Action Plan* UNEP (OCA)/MED/WG.66/Inf.3. Athens 3-7 May 1993.



- USPHS - U. S. Public Health Service. **Toxicological profile for zinc on CD-ROM.** *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 1997.
- WEBER, R. J.; WEBER, H. H.. **Management of acidity in mangrove sited aquaculture.** *Rev. Biol. Trop.*, 26(Supl. 1): 45-51, 1978.
- WONG, Y. S.; LAM, C. Y.; CHEN, G. Z.; LI, S. H.; CHEN, X. R.; LIN, Z. P. & TAM, N. F. Y. **Effects of wastewater discharge on nutrients contamination of mangrove soils and plants.** *Hydrobiologia*, v.295, n.1-3, p.243-254, 1995.
- XUE, H.; ZIGG, L. **Free cupric ion concentration and Cu (II) speciation in a eutrophic lake.** *Limnol.Oceanogr.*v.38, p.1200-1213,1993.
- ZHOU J. L., LIU Y. P., ABRAHAMS P. W. **Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales.** *Chemosphere*, v.51, p.429-440, 2003.
- < <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/dissolved/dofacts.html> >, Acesso em: 14 abr.2005, 15:15:10.

## Glossário

**Aeração:** reoxigenação da água com a ajuda do ar. A aeração pode também ter por fim a eliminação de um gás dissolvido na água: ácido carbônico, gás sulfídrico e para oxidação de metabólicos.

**Anoxia:** baixo teor de oxigênio.

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

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

**Biodiversidade:** refere-se à variedade de vida no planeta terra, incluído: a variedade genética dentro das populações e espécies; a variedade de espécies da flora, da fauna e de microorganismos; a variedade de funções ecológicas desempenhadas pelos organismos nos ecossistemas; e a variedade de comunidade, *habitats* e ecossistemas formados pelos organismos.

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

**Calagem:** operação de adubar ou corrigir o pH do solo com cal.

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

**Cofator:** substância que pode ser um íon inorgânico ou uma coenzima, que é necessária à atividade catalítica normal da enzima.

**Despesca:** é a operação de retirada dos peixes/camarões dos viveiros quando eles atingem o tamanho e o peso ideais à comercialização e consumo.

**Drenagem:** remoção natural ou artificial da água superficial ou subterrânea de uma determinada área.

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

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

**Entorno:** “em torno de”

**Epilímnion:** camada superior de um corpo de água, resultante de um processo de estratificação térmica. Geralmente o epilímnion possui maior concentração de oxigênio dissolvido.

**Estiagem:** tempo sereno ou seco em seguida a tempo chuvoso ou tempestuoso.

**Estratificação:** disposição por camadas.

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

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

**Hipolímnion:** camada inferior de um corpo de água, frente a uma condição de estratificação térmica. O hipolímnion geralmente possui condições anaeróbias (sem oxigênio) e baixas temperaturas.

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

**Limnologia:** ciência que estuda os fenômenos físicos, biológicos dos lagos e lagoas em relação a seu meio ambiente.

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

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

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

**Pantógeno:** organismo capaz de produzir doença.

**Produtividade Primária:** é toda a energia que os produtores armazenam a partir da fotossíntese menos o que eles gastam na respiração, assim a produtividade primária é o que o consumidor primário vai ter disponível do produtor.

**Produtividade Secundária:** é a energia que o consumidor primário conseguiu retirar dos produtores menos o que ele gastou no metabolismo, sendo assim o que estará disponível para os consumidores secundários.

**Termoclina:** fronteira que divide duas camadas de água de diferentes temperaturas (epilímnion e hipolímnion).

**Toxidade:** a qualidade ou grau de ser venenoso ou danoso à vida animal ou vegetal.

**Tributários (ou curso d'água afluente):** aquele que flui para um rio maior ou para um lago ou reservatório.

**Zona Eufótica:** a camada de mar ou lago penetrada pela luz solar com intensidade suficiente para permitir a fotossíntese.

## Anexo

### Programação para o cálculo da Salinidade

```
function S= salin(C,T)
% Este programa tem o objetivo de converter valores de condutividades medidas
% em salinidade. O usuario deve entrar com os valores de condutividade
% e temperatura medidos para cada amostra.

% Autora: Sara Regina Ribeiro C. de Barros.
% Data: 18/11/2004

% Entre com os valores de C,T. Ex.:S= salin(C,T)
% Rotina de Calculo
% Definição de vetores
a=[0.0080 -0.1692 25.3851 14.0941 -7.0261 2.7081];
b=[0.0005 -0.0056 -0.0066 -0.0375 0.0636 -0.0144];
c=[0.6766097 2.00564e-002 1.104258e-004 -6.9698e-007 1.0031e-009];
T1=[1 T T^2 T^3 T^4];
% Calculo de R corrigido por T
rt=(C/42.914)/(T1*c');

% Parametro do segundo termo
P=(T-15)/(1+0.0162*(T-15));
re=[1 rt^(1/5) rt rt^(3/2) rt^2 rt^(5/2)];
% Salinidade
S=(a*re')+P*(b*re');
end
```