UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de SUAPE – PE - Brasil

ALESSANDRA CARLA OLIVEIRA CHAGAS

RECIFE-PE
2003

ALESSANDRA CARLA OLIVEIRA CHAGAS

Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de SUAPE – PE - Brasil

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências, na área de Oceanografia Abiótica (Química).

Orientadora: Dra. Monica Ferreira da Costa.

Co-Orientador: Dr. Edmilson Santos de Lima.

RECIFE-PE

2003

Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de SUAPE – PE - Brasil

por

Alessandra Carla Oliveira Chagas

BANCA EXAMINADORA TITULAR

Dra. Monica Ferreira da Costa – Departamento de Oceanografia da UFPE

Dr. Moacyr C. de Araújo Filho – Departamento de Oceanografia da UFPE

Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar – Departamento de Engenharia Química da UFPE

Recife, 27 de março de 2003.

“E se, por algum instante,

não houver vento,

reme...”

Dedico à minha vozinha Elizete e aos meus pais, Luís e Cleildes,
que vêm, em todos os momentos da minha vida,
me fazendo acreditar na felicidade e nas conquistas
com extremo carinho e compreensão...
E à minha madrinha Finha,
meu anjo da guarda pra sempre...

Agradecimentos

Aos meus pais, Luís e Cleildes, que sempre lutaram por minha felicidade e por meus sonhos, mesmo quando isso traz tantas saudades...

Às minhas queridas avós, tios, primos e meus irmãos, Andrezza e Clay, que me fazem sentir falta de cada pedaço de minha infância e me lembram com carinho para onde sempre poderei voltar.

Às minhas sobrinhas, Maria Eduarda e Maria Fernanda, presentes de hoje, e que me ensinam a importância de ser melhor todos os dias.

A Alexandre, a quem amo muito, que faz minha vida muito, muitíssimo melhor e suporta tantas TDMs (tensões durante o mestrado).

À família Spinelli que me permitiu amá-los, me cedeu tanto carinho e tem me ajudado a seguir.

À Suape pela inspiração nos fins de semana.

À minha orientadora Dra. Monica Costa, "superpoderosa", por sua disponibilidade constante e incondicional.

Ao meu co-orientador Dr. Edmilson Lima por priorizar meus pedidos mesmo na falta de tempo.

Ao ITEP na pessoa da Dra. Fátima Brayner, sem a qual não seria realizada grande parte desse trabalho.

À Hélida, minha Química e salvadora predileta, e ao meu instrutor Léo, pela paciência e carinho por minhas amostras.

Às profas. Carmen Parizotto e Hortência Araújo, modelos de profissionalismo e de seres-humanos.

Ao meu tio Jorge pelo imenso carinho e confiança depositada em minhas conquistas.

À minha querida amiga Rose, pelo carinho e "apoio logístico"".

À minha querida e doce amiga Aidil, que foi mais do que irmã.

Aos meus amigos "de barco" de hoje e, que espero, de sempre: Christina, Lidriana, Stella, Nilson, Paulinha, Max, Jorge, Marcelo, Marquinhos, Manoel, Fabi, Tâmara, Bira, e Honorato, por tanto carinho.

A todos os professores do DOCEAN, à Universidade Federal de Pernambuco.

Aos meus companheiros de laboratório da Química dos Departamentos de Oceanografia e Geologia (CTG).

À Dra. Lília Santos, minha dedicada heroína da estatística.

À Capes pela bolsa de estudos.

E à todos que de algum modo me auxiliaram na realização desse trabalho, importante passo na minha vida...

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS
LISTA DE FIGURAS
RESUMO
ABSTRACT
1. Introdução 1
1.1 Sistema portuário 1
1.2 Complexo Industrial Portuário de Suape 2
1.3 Contaminantes químicos e sistemas portuários 6
1.4 Hidrocarbonetos do petróleo 7
1.5 Metais traço 9
1.6 Sedimentos 11
2. Objetivos 12
3. Área de estudo 13
3.1 Localização 13
3.2 Clima 15
3.3 Geologia e geomorfologia 15
3.4 Solos 16
3.5 Hidrografia 16
3.6 Alterações decorrentes da instalação do CIPS 16
3.6.1 Alterações físicas 16
3.6.2 Alterações químicas 18
3.6.3 Impactos na fauna e flora 20
3.7 Área controle 21
4. Material e métodos 23
4.1 Controle da qualidade analítica 26
4.2 Análise geoquímica 27
4.2.1 Granulometria 27
4.2.2 Teor de matéria orgânica 27
4.2.3 Determinação do Carbono Orgânico 27

4.2.4 Determinação do Carbono Inorgânico 28
4.3 Determinação dos níveis de metais traço no sedimento 28
4.3.1 Preparação das amostras 28
4.3.2 Mineralização ácida do sedimento 29
4.4 Determinação dos hidrocarbonetos no sedimento 29
4.5 Análises estatísticas 30
5. Resultados e discussão 31
5.1 Geoquímica dos sedimentos 31
5.2 Hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos 40
5.2.1 HPAs totais nos sedimentos superficiais do CIPS 41
5.2.2 HTP nos sedimentos superficiais do CIPS 47
5.3 Metais traço em sedimentos 50
5.3.1 Mn, Pb, Zn e Cr 57
5.3.2 Ni, Cu e Co 66
6. Conclusões 72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Estimativa de aporte de metais traço ($mg.kg^{-1}$) no Mar do Norte em 1990. 10

Tabela 2 Concentrações médias de despejos no rio Ipojuca e CIPS. 20

Tabela 3 Percentuais de recuperação dos Materiais Certificados Referência (CRM-1646a – National Institute of Standarts & Tecnology - sedimento estuarino). 26

Tabela 4 Percentuais dos parâmetros geoquímicos amostrados em sedimentos superficiais nas estações de coleta. 32

Tabela 5 Transformação empírica do %M.O. em %Corg (Loring & Rantala, 1992). 36

Tabela 6 Concentrações ($\mu g.g^{-1}$) dos hidrocarbonetos (HPAs totais e HPT) e percentuais dos parâmetros geoquímicos em sedimentos superficiais localizados no CIPS. 40

Tabela 7 Valores médios registrados de HPAs totais ($\mu g.g^{-1}$) nos sedimentos em outras áreas portuárias no Brasil e no mundo. 44

Tabela 8 Concentrações ($mg.kg^{-1}$) dos metais traço em sedimentos superficiais localizados no CIPS. 50

Tabela 9 Comparação entre as concentrações de metal pesado ($mg.kg^{-1}$) em sedimentos superficiais do CIPS e em portos, ambientes não afetados e sistemas poluídos. 51

Tabela 10 Valores orientadores para solos ($mg.kg^{-1}$) no Estado de São Paulo (CETESB, 2001). 52

Tabela 11 Valores críticos de referencia para indicar potencial de efeito ecológico adverso de metais no sedimento. 53

Tabela 12 Matriz de correlação entre as concentrações de metais e os percentuais da fração fina dos sedimentos e de matéria orgânica determinados nos sedimentos superficiais do CIPS. 55

Tabela 13 Principais fontes antrópicas de metais pesados para o ambiente marinho (modificado de Förstner & Wittmann, 1981; Pereira & Soares-Gomes, 2002). 56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de setorização do Complexo Industrial Portuário de Suape.	5
Figura 2	Localização das estações de coleta. Os polígonos vermelhos indicam as áreas de influência do CIPS e o controle (Barra de Jangadas) (Mapa: SUDENE/DSGE, 1989).	14
Figura 3a	Localização das estações de coleta no CIPS. Detalhe da figura 2 adaptada às alterações antrópicas (dragagens e aterros) locais pós-instalação do Porto de Suape (Carta da SUDENE 1:100. 000).	24
Figura 3b	Localização das estações de coleta na área controle (Barra de Jangadas). (Recorte da Carta da SUDENE 1:100. 000).	25
Figura 4	Distribuição das médias percentuais de carbonatos dos sedimentos superficiais pelos grupos estudados.	33
Figura 5	Distribuição das médias percentuais de finos pelos grupos estudados.	34
Figura 6	Distribuição das médias percentuais de matéria orgânica (obtida por titulação) em sedimentos superficiais pelos grupos estudados.	37
Figura 7	Comparação dos procedimentos de determinação da matéria orgânica nos sedimentos superficiais amostrados no CIPS.	38
Figura 8	Distribuição das concentrações médias do HPAs totais amostrados nos sedimentos superficiais nos grupos estudados.	42
Figura 9a	Esquema gráfico da correlação entre HPAs totais e o percentual da fração fina dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.	45
Figura 9b	Esquema gráfico da correlação entre HPAs totais e o percentual de carbono orgânico nos sedimentos superficiais amostrados pelos grupos estudados.	46
Figura 10	Distribuição das concentrações médias do HPT amostrados nos sedimentos superficiais nos grupos estudados.	47
Figura 11a	Esquema de gráfico de correlação entre o HPT e o percentual da fração fina dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.	49

Figura 11b	Esquema gráfico da correlação entre o HPT e o percentual de carbono orgânico dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.	49
Figura 12 (a-d)	Distribuição das médias dos metais Mn, Pb, Zn e Cr.	57
Figura 13a	Esquema gráfico de correlação entre o Mn e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	62
Figura 13b	Esquema gráfico de correlação entre o Mn e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.	62
Figura 14a	Esquema gráfico de correlação entre o Pb e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	63
Figura 14b	Esquema gráfico de correlação entre o Pb e os percentuais de matéria orgânica e da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	63
Figura 15a	Esquema gráfico de correlação entre o Zn e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	64
Figura 15b	Esquema gráfico de correlação entre o Zn e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.	64
Figura 16a	Esquema gráfico de correlação entre o Cr e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	65
Figura 16b	Esquema gráfico de correlação entre o Cr e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.	65
Figura 17(a – c)	Distribuição das médias dos metais Ni, Cu e Co.	66
Figura 18a	Esquema gráfico de correlação entre o Ni e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	69
Figura 18b	Esquema gráfico de correlação entre o Ni e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.	69
Figura 19a	Esquema gráfico de correlação entre o Co e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.	70
Figura 19b	Esquema gráfico de correlação entre o Co e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.	70
Figura 20a	Esquema gráfico de correlação entre o Cu e o percentual da fração	71

fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

Figura 20b Esquema gráfico de correlação entre o Cu e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados. 71

RESUMO

O Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS), em funcionamento desde 1986 no estado de Pernambuco – Brasil, caracteriza-se por ser um porto-indústria. As ações inerentes à construção e operacionalização de um complexo industrial portuário como este são geradoras de diversos impactos físicos, biológicos e químicos no ambiente. Estudos prévios indicaram a necessidade do levantamento e acompanhamento dos impactos de contaminantes provenientes principalmente da operação portuária e de despejos industriais. O presente trabalho, portanto, teve como objetivo quantificar o nível atual de hidrocarbonetos (HPAs - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e HTP - hidrocarbonetos totais de petróleo) e metais pesados (Zn, Mn, Cr, Co, Pb, Ni e Cu) em sedimentos superficiais estuarinos na área de intervenção do CIPS, para identificação de sua presença e caracterização de sua variação espacial. As coletas ocorreram no período seco, nos meses de março e abril de 2002, em 22 estações distribuídas na Baía de Suape, Porto Interno, Zona Industrial Portuária (ZIP) e em uma área controle. A fração aromática de hidrocarbonetos de petróleo (HPAs) nos sedimentos superficiais apresentou variação de 0,028 a 3,124$\mu g.g^{-1}$ (peso seco) e valor médio de 0,885$\pm$1,067$\mu g.g^{-1}$, indicando tratar-se de um porto moderadamente contaminado. A concentração total de hidrocarbonetos de petróleo (HTP) variou de 0,934 a 2,379$\mu g.g^{-1}$ (peso seco), com valor médio de 1,344$\pm$ 0,317$\mu g.g^{-1}$. Desse modo, considerou-se uma área não poluída com relação a esta variável. Para os hidrocarbonetos, os HPAs totais e HTP não apresentaram diferença significativa entre os grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno e ZIP). As concentrações para os metais pesados quantificados também não apresentaram variações entre as estações nos diferentes grupos (Baía de Suape ao Controle), exceto para o Pb e o Ni, e suas concentrações foram inferiores aos limites indicados para a caracterização de solos contaminados, com exceção para o Cr e Pb em algumas estações.

ABSTRACT

The portuary and industrial complex of Suape has been operational since 1986 in Pernambuco State-Brazil, and is a hub-port. The activities related to the building and operation of such a structure are responsible for the generation of a number of environmental impacts of physical, chemical and biological nature. Previous studies indicated the need to assess and monitor the impact of pollutants resulting from port operations and industrial wastes. The present work aimed to quantify the present levels of petroleum hydrocarbons (PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons and TPHs – total petroleum hyidrocarbons) and heavy metals (Zn, Mn, Cr, Co, Pb, Ni and Cu) in surface sediments from the area under the influence of the CIPS, to identify their presence and spacial variability. Sampling took place during the dry season, in March and April 2002, at 22 points distributed among Suape Bay, the inner harbour, the port- industrial zone (ZIP) and a control site. The aromatic fraction of petroleum hydrocarbons (PAHs) in surficial sediments presented a concentration interval from 0.028 to 3.124 $mg.g^{-1}$ (d.w.) with an average value of 0.885 ± 1.067 $mg.g^{-1}$, indicating a moderate contamination in the portuary area. The total petroleum hydrocarbons concentrations (TPHs) ranged from 0.0934 to 2.379 $mg.g^{-1}$ (d.w.), with an average value of 1.344 ± 0.317 $mg.g^{-1}$. Consequently this area was considered non contaminated in respect to this variable. The petroleum hydrocarbons, PAHs and TPHs did not present a significative difference in respect to distance from the source. Heavy metals concentrations did not presented variations among the sampling points for the different sampling areas (Suape Bay to control), with exception of Pb and Ni, remaining below the stablished limits for the characterization of contaminated soils, with exception of Cr and Pb.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Sistema portuário

A história do sistema portuário brasileiro é similar ao processo ocorrido mundialmente. Iniciou-se a partir da necessidade econômica de ampliação dos limites além-mar, tendo as primeiras instalações implantadas logo após o descobrimento. Desse modo, os portos naturais no Brasil são, na sua maioria, portos seculares construídos durante o período colonial e seu processo de construção e ampliação vem se intensificando com a alegação de sua importância como agente dinamizador da economia.

Dentro desse processo histórico, há alguns destaques importantes, sendo estes: em 1808, houve a *"abertura dos portos às nações amigas"* por D. João VI; no fim do Século XIX, foram dadas as primeiras concessões para exploração dos *"portos organizados"* e das ferrovias de acesso; no período da industrialização do pós-guerra, implantaram-se os terminais especializados; e nos governos militares, foram implementados, pela Empresa Brasileira de Portos S.A. (PORTOBRAS), os chamados Planos Nacionais de Desenvolvimento, tendo como prioridade o incremento da exportação.

Ao longo dos últimos vinte anos, outras mudanças vêm ocorrendo em portos de praticamente todos os países, tendo como objetivo compatibilizar o desempenho portuário à nova ordem econômica e política internacional conhecida por "globalização" (Velasco *et al.*, 1998).

Desse modo, a ampliação do comércio exterior e as novas exigências de eficiência produtiva, obrigaram os portos a superar o simples papel de elo entre as matrizes de transportes nacional e internacional, exigindo uma reestruturação das atividades portuárias (Pellegrini *et al.*, 1999; Wang & Slack, 2000). Como uma dessas mudanças, prevista por Hayuth já em 1978 (*apud* Haynes & Johnson, 2000), instalou-se um novo conceito, o de *hub port* ou porto-indústria.

Apesar de um pouco mais tarde, também os portos brasileiros vêm aderindo a esse processo de reformas que poderão caracterizar mais um ponto importante na história portuária brasileira. Desse modo, em 1993, a partir da Lei Federal no. 8630/93, o Governo Federal definiu as bases para o incremento do desenvolvimento econômico e em 1995, foi

implantado o Programa Integrado de Modernização Portuária (PIMOP). Este programa previa ações de "descentralização", "desburocratização" e "desregulamentação" de todos os aspectos da vida portuária nacional para ampliação do investimento, recuperação, modernização da sua infra-estrutura e melhoria do seu desempenho operacional (Marchetti *et al.*, 2001).

Atualmente, o sistema portuário brasileiro, após a extinção da PORTOBRAS em 1999, é constituído por nove Companhias Docas (oito públicas e uma privada), quatro concessões estaduais e quatro portos privados (Lima, 1996). O poder público continua nos portos, como autoridade responsável pela administração e manutenção da infra-estrutura de acesso aquaviário e terrestre. A iniciativa privada, por sua vez, recebe concessões para exploração da estrutura portuária e/ou industrial.

O Porto de Suape, no sistema portuário atual, encontra-se no chamado "Segmento Nordeste", classifica-se como porto estadual com gerência própria (Lima, 1999) e faz parte dos empreendimentos estratégicos do Governo Federal, como um dos portos prioritários para investimento, assim como os Portos de Sepetiba (RJ), Pecém (CE) e Rio Grande (RS).

1.2 Complexo Industrial Portuário de Suape

O Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS) foi concebido em 1975 e incorporado ao I Plano de Desenvolvimento do Estado - IPDE de 1976/79. Esse Plano definia como objetivo satisfazer as necessidades de equilíbrio e crescimento da economia nacional, o aproveitamento do potencial produtivo dos recursos subutilizados do NE e a integração dessa região na economia nacional (Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco, 1978).

O CIPS foi inicialmente previsto para operar produtos combustíveis e cereais a granel em substituição ao Porto do Recife. No entanto, já havia indicativos na sua construção de associar, às suas instalações portuárias, uma extensa área adjacente destinada a um distrito industrial. Entre os argumentos utilizados para instalação e investimento do porto em Suape, estavam a posição geográfica, considerada central e estratégica para os mercados da região Nordeste Brasileira e para os mercados externos da União Européia, do Nafta, Mercosul, África e Ásia, e suas características físicas naturais consideradas

favoráveis. Como indicado, a região se caracterizava por águas profundas junto à linha da costa (17m); um cordão de arrecifes de arenito (1,2 km) formando um quebramar natural que protegeria uma extensa área plana na retaguarda; além de extensas áreas no entorno reservadas à implantação de um parque industrial (Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco, 1978; http: //www. portodesuape. gov. pe.br).

Em 7 de novembro de 1978, a Lei estadual n.º 7.763 criou a empresa SUAPE – Complexo Industrial Portuário, com a finalidade de administrar o desenvolvimento das obras. A implantação começou em 15 de março de 1980 e foi desapropriada uma área de cerca de 13.500 hectares de terras. O Complexo foi então dividido em zonas de acordo com o uso, sendo estas: Zona Industrial Portuária (ZIPs), Zona Industrial Periférica (ZI), Zona de Processamento de Exportação (ZPE), Zona Central Administrativa (ZCA), Zona Agrícola e Florestal (ZAF), Zona de Preservação Ecológica (ZPEC) e de Preservação Cultural (ZPC) e Zona Residencial (ZR) (figura 1).

A partir de 1991, acresceu-se ainda, à concepção original de porto-industrial, a possibilidade de Suape operar como porto concentrador de carga de uso público e de realizar atividades de "*transhipment*", ou seja, a transferência de cargas de navios de grande porte para navios de menor porte com destino a portos com menor profundidade. E, ainda nesse mesmo ano, o Porto de Suape foi incluído entre os 11 portos prioritários do Brasil, dentro das "Diretrizes da Política Nacional dos Transportes" do Ministério da Infra-Estrutura e em 1996, entre os 42 empreendimentos do Programa "Brasil em Ação" do Governo Federal, recebendo alto financiamento governamental (http: //www. portodesuape. gov. pe.br).

O Porto de Suape é constituído por instalações portuárias terrestres existentes nos municípios de Ipojuca e do Cabo de Santo Agostinho, desde a foz do rio Ipojuca e ramal ferroviário até a baía de Suape e o rio Massangana. Abrange cais, docas, pontes e píeres de atracação e de acostagem, armazéns, edificações em geral e vias internas de circulação rodoviária e ferroviária, infra-estrutura de proteção e acessos aquaviários, mantidos pela Administração do Porto ou por outro órgão do poder público.

A infra-estrutura de proteção corresponde a um molhe em pedras para proteção de entrada do porto interno, aberta no cordão de arrecifes. O cordão serve como divisor entre as duas áreas portuárias - externa e interna. O porto artificial externo possui duas instalações de acostagem de navios, para uso público, ambas em forma de píer: o Píer de

Graneis Líquidos (PGL) com 14 m e o Cais de Múltiplos Usos (CMU), de 15,5 m. O porto interno é constituído por canais de navegação e áreas industriais, cujo acesso é uma abertura do cordão.

A movimentação geral de carga atual é superior a 4 milhões de toneladas/ano (base 1998), composta basicamente de granéis líquidos (derivados de petróleo, álcool e produtos químicos), carga conteinerizada e frutas (http: //www. portodesuape. gov. pe.br).

Além das mais de quarenta empresas já instaladas no CIPS, entre os grandes projetos estruturadores, em implantação ou prestes a serem implantados, destacam-se: Terminal de Contêineres do Porto de Suape (TECOM), Terminal Marítimo de Gás Natural Liqüefeito (GNL) / Unidade de Regaseificação, Usina Termelétrica, a TERMOPERNAMBUCO e o Terminal de Grãos do Porto de Suape (http: //www. portodesuape. gov. pe.br).

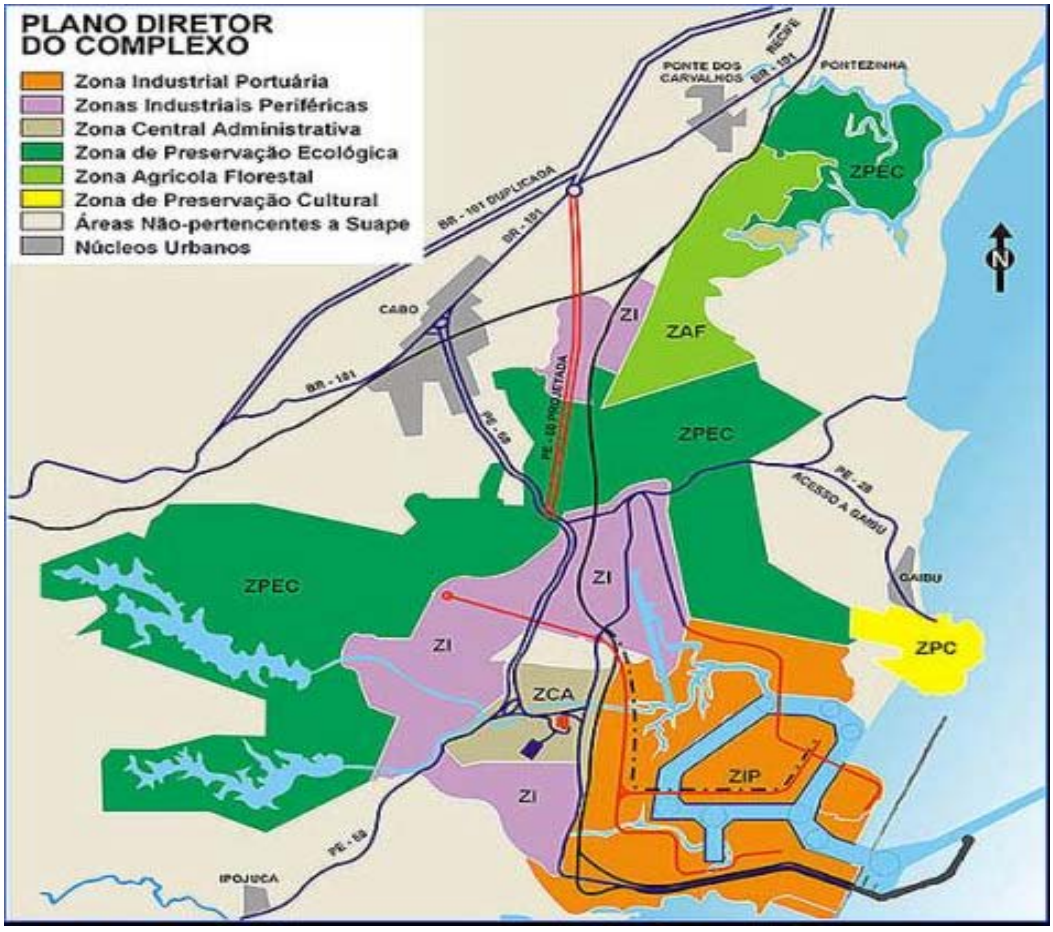


Figura 1: Esquema de setorização do Complexo Industrial Portuário de Suape (Fonte: SUAPE).

1.3 Contaminantes químicos e sistemas portuários

Contaminantes correspondem a toda substância liberada no ambiente como resultado da atividade humana, podendo, dependendo de condições particulares, ter efeito negativo direto ou indiretamente no ambiente. A introdução desses contaminantes dentro de um sistema aquático, pode trazer uma série complexa de reações e inter-relações biológicas e químicas (Laws, 1993).

O ambiente portuário e, mais especificamente, os sedimentos portuários contêm usualmente uma complexa mistura de componentes provenientes das operações de navios e indústrias próximas. Com o incremento da economia e incorporação de atividades industriais às portuárias, como já citado, essa mistura tem sofrido alterações, resultando em um aporte com composição física e de níveis de diferentes contaminantes. Na sua maioria, estes são conservativos, ou seja, não são sujeitos ao ataque bacteriano e mesmo quando o são, são numa longa escala de tempo, sendo acrescidos praticamente de modo permanente ao ambiente marinho (Pellegrini *et al.*, 1999; Wang & Slack, 2000).

No entanto, uma importante limitação para avaliação do nível de contaminação dos portos é a constância das operações de dragagens que alteram sua composição e deposição (Pellegrini *et al*, 1999). As dragagens são normalmente feitas para desenvolver uma profundidade esperada para entrada de navios com específico contorno e manter profundidade dos leitos e canais de entrada (Venugopala Rao & Someswara Rao, 1997).

O impacto da dragagem no ambiente pode reunir impactos físicos, químicos e biológicos e apresentar efeitos mais ou menos duradouros (Venugopala Rao & Someswara Rao, 1997). As alterações físicas estão principalmente atreladas a mudanças no substrato e contorno e, portanto, a dinâmica e circulação dos ambientes costeiros. Os danos químicos estão ligados a capacidade dos sedimentos, principalmente na sua fração fina, efetivamente prenderem contaminantes. Com as dragagens, os riscos de contaminação tornam-se maiores em função da possibilidade de redisponibilização de contaminantes já imobilizados, ou quase imobilizados geologicamente. Os danos biológicos são causados em função da alteração do ambiente como um todo (modificação do substrato, contaminantes disponíveis).

Em águas brasileiras, as principais limitações para a instalação de portos sempre foram as geográficas, se comparadas a outras regiões do mundo. Em nossa costa, poucas são as águas abrigadas e com profundidades superiores a dez metros, o que exige operações constantes de dragagem, comprometendo ainda mais a saúde dos ambientes portuários e entorno (Lima, 1999).

Em portos industriais, hidrocarbonetos e metais traço representam os principais contaminantes resultantes de suas atividades (operações de navegação e transferência de carga, descarga industrial) e apresentam grandes riscos para a qualidade do meio ambiente (Schintu & Degetto, 1999; Owen & Sandhu, 2000).

1.4 Hidrocarbonetos do petróleo

No ambiente aquático, os acidentes com embarcações são uma das mais importantes causas do óleo que chega ao oceano aberto e resulta geralmente em grandes impactos ambientais em função dos volumes derramados. No entanto, os maiores impactos e riscos para a biota ocorrem na área costeira, onde os acidentes e derrames operacionais ocorrem com maior freqüência e podem ser potencializados pelas mais limitadas dimensões locais (restrição hidrodinâmica e maior exposição à biota) (Clark, 2001).

Dos 6,1 milhões de toneladas de produtos de petróleo lançados nos oceanos anualmente, as maiores vias de entrada para o ambiente marinho ocorrem por descarga industrial e aporte urbano (37%), operações de navios (33%), acidentes com tanques (12%), deposição atmosférica (9%), origens naturais (8%) e processo de produção e exploração (2%) (Haynes & Johnson, 2000).

Na atualidade, o esgoto municipal também representa um significativo aporte de frações de petróleo que chegam aos oceanos. Segundo estudos, há estimativas que em esgotos não tratados, os hidrocarbonetos (HC) lançados podem alcançar 6,8 $g.d^{-1}$, ou seja 0,032% do petróleo consumido. Em esgotos tratados, podem ser eliminados de 33 a 40% dos HC. Desse modo, mesmo desconsiderando derrames fortuitos, uma certa quantidade de óleo é inevitavelmente descarregada associada a seu uso, chegando a 0,1% do produzido (Clark, 2001).

O petróleo bruto e produtos dele refinados são misturas extremamente complexas de muitos compostos orgânicos, sendo os hidrocarbonetos (HC) os mais importantes. São formados por milhares de diferentes grupos de moléculas orgânicas, com 4 ou mais átomos de C na molécula em diferentes arranjos. Os principais tipos são os alcanos (parafinas ou componentes alifáticos), cicloalcanos ou naftenos e os aromáticos. Os alcanos consistem de cadeias abertas, estas normais ou ramificadas. Os cicloalcanos estão ligados a um anel e os aromáticos apresentam um ou mais anéis benzênicos. Uma composição média de petróleo pode ser representada por 33% de alcanos, 32% de cicloalcanos e 35% de aromático. Na sua constituição podem apresentar também substâncias orgânicas contendo S, N e/ou O e de pequenas concentrações de metais como Ni, V e Fe (Clark, 2001).

A composição do petróleo, por sua vez, pode variar muito dependendo da idade do reservatório, das condições de sua formação e armazenamento e pode ser caracterizado pela quantidade e qualidade de HC que contém. Na produção de seus derivados, há ainda acréscimo de aditivos que incorporam outros contaminantes aumentando os riscos para o ambiente.

O destino do petróleo uma vez no mar é similar ao de muitos poluentes orgânicos, podendo, inicialmente, associar-se com a matéria orgânica hidrofóbica e/ou partículas em suspensão; ser volatilizado; depositar-se no sedimento; ser degradado (Haynes & Johnson, 2000) ou ainda ser incorporado à biota (bioacumulado) e/ou à cadeia trófica (bioconcentrado).

Dentre as diferentes as frações do óleo cru, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs ou Polycyclic Aromatic Hidrocarbons - PAHs) são os constituintes mais tóxicos. Correspondem a uma mistura de componentes de origem fóssil e biogênica e podem ser introduzidos no ambiente marinho por vários processos. Os processos naturais incluem reações termodinâmicas e bioquímicas, como: combustão da matéria orgânica (pirolítico); lenta maturação da matéria orgânica (HC do petróleo), e por precursores biogênicos (diagênese), tendo como exemplos carvão e petróleo, queima de florestas e atividade vulcânica. No entanto, são as fontes antropogênicas as mais representativas para o ambiente, podendo ser introduzidos principalmente através de transformação, transporte e queima de petróleo e derivados; efluentes líquidos, industriais e sanitários; e incineração de lixo (Baumard *et al.*, 1998). Desse modo, para a interpretação correta da origem dos hidrocarbonetos presentes em um ambiente, faz-se necessária uma avaliação individual das

frações dos aromáticos que o constituem (Nishigima *et al.*, 2001).

Os diferentes tipos de HPAs distribuem-se no ambiente de acordo com suas propriedades cinéticas e/ou termodinâmicas e também em função da natureza da matéria orgânica e da granulometria do sedimento, mas a sua disponibilidade na coluna d'água está atrelada ao seu peso molecular. Os HPAs com maior peso molecular tendem a se depositar nos sedimentos e são indicativos de contaminação por óleo (Baumard *et al.*, 1998; Nishigima *et al.*, 2001).

Os HPAs são conhecidos pelo seu efeito cancerígeno para animais aquáticos, principalmente os sedimentívoros, e por possivelmente representarem risco para os seres humanos. Podem ser incorporados através do contato dérmico, pela ingestão acidental ou pela captura de presas, podendo atingir níveis elevados na carga corpórea. O risco é aumentado em função da capacidade dos sistemas enzimáticos em metabolizá-los para compostos de maior toxicidade, tornando-os cancerígenos e com propriedades genotóxicas e teratogênicas (Haynes & Johnson, 2000).

No entanto, é geralmente a composição completa do petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons – TPH ou Hidrocarboneto Total do Petróleo - HTP), contendo um amplo espectro de classes de HC, que liberado no ambiente marinho pode interferir em uma maior diversidade de processos biológicos (Capone & Bauer, 1992 *apud* Haynes & Johnson, 2000).

1.5 Metais traço

Os metais traço são elementos químicos importantes do ambiente aquático e, de forma geral, são encontrados em pequenas concentrações, entrando na constituição dos organismos vivos com exceção de Hg, Pb e Cd. Podem ser encontrados livres na forma de íons, complexos inorgânicos e orgânicos, adsorvidos ou incorporados ao material particulado nos diversos compartimentos: sedimentos, água intersticial, material particulado em suspensão, água superficial e em tecidos biológicos (Chester, 1990; Laws, 1993).

A introdução desses elementos no ambiente marinho pode se dar por processos naturais (desintegração de solos e rochas, erupções vulcânicas, chuva de poeira e queimada de florestas) ou a partir de fontes antropogênicas (Tabela 1). São poluentes conservativos,

mas diferem dos orgânicos pois não estão sujeitos a nenhum processo de rápida biodegradação (Laws, 1993; Clark, 2001).

Tabela 1. Estimativa de aporte de metais traço (mg. kg^{-1}) no Mar do Norte em 1990.

Origens	Hg	Cu	Pb	Zn
Rio	25	1200	1000	6400
Atmosfera	6,9	740	1700	5500
Dragagens	19	1300	2700	7900
Descarga direta	1,8	290	160	1300
Bombeamento industrial	0,2	180	220	440
Esgoto (1998)	0,7	76	77	160

Tabela adaptada de Clark, 2001.

O efeito tóxico de um elemento químico no ambiente depende também de sua especiação, sinergismo com outros elementos, relação com os fatores físico-químicos ambientais, de sua concentração, tempo de exposição e das características individuais dos organismos expostos. O uso de metais traço como indicativos de poluição ambiental está intimamente relacionado ao seu efeito tóxico (alterações celulares, metabólicas) e sua capacidade de permanecer nos diferentes compartimentos. Essa preocupação vem intensificando os estudos sobre sua interação nos componentes abióticos e bióticos nas últimas décadas (Rocha, 2000).

O compartimento depositário, por sua vez, é extremamente significativo para o efeito e permanência de contaminantes. A intensa sedimentação em estuários retém grandes quantidades de metais que ficam adsorvidos nas partículas do sedimento e são carreados para o fundo. Sedimentos em estuários industrializados, assim como em áreas portuárias, normalmente trazem como herança um passivo ambiental de metais e hidrocarbonetos (Schintu & Degetto, 1999; Clark, 2001).

1.6 Sedimentos

Os sedimentos constituem um importante compartimento para os estudos de contaminação por metais traço e HC no ambiente aquático e, de forma geral, para os demais contaminantes. Entre um dos principais motivos, está no fato de serem um importante aprisionador de metais e veículo, inclusive para a coluna d'água (Villescusa-Celaya *et al*., 1997).

No entanto, a toxicidade do elemento químico no sedimento e, conseqüentemente, para todo o ambiente aquático é influenciada pela extensão com que este se prende e interage com o sedimento e do tipo de sedimento, ou seja, por sua geoquímica. Isso modifica, inclusive, o risco ao qual os organismos estão sujeitos e a biodisponibilidade do componente químico. Como conseqüência, diferentes sedimentos apresentam diferentes graus de toxicidade para a mesma quantidade total de contaminante químico (Di Toro *et al.*, 1990).

Dois dos principais fatores que controlam a capacidade de retenção dos metais e HC no sedimento são o tamanho dos grãos e o teor de matéria orgânica. Existe geralmente uma relação inversa entre o tamanho do grão e a concentração de metais no sedimento. Essa relação resulta de uma combinação de fatores físicos (área de superfície) e químicos (substrato geoquímico) (Loring & Rantala, 1992; Baumard *et al.*, 1998).

Os estuários representam o principal ecossistema costeiro para acúmulo de contaminantes. A deposição no sedimento é favorecida pelo pH e força iônica, que promovem mudanças acentuadas na interface água doce/água do mar (Carballeira *et al.*, 2000).

2. OBJETIVO

O presente trabalho constituiu uma das etapas do projeto "*Quantificação da Poluição Ambiental por Hidrocarbonetos e Metais Pesados na Área do Complexo Industrial Portuário de Suape*", aprovado pela CETPETRO (Processo 462988/00-7), cujo objetivo foi à elaboração de subsídios para um diagnóstico ambiental da área do CIPS.

O trabalho aqui realizado teve com objetivo qualificar e quantificar o nível atual de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos estuarinos na área de intervenção do Complexo Industrial Portuário de Suape (CIPS), visando identificar locais onde a presença de contaminantes excede limites determinados por órgãos ambientais e em áreas similares e servir como base para um monitoramento contínuo do impacto de suas atividades industriais – portuárias.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1 Localização

O Complexo Industrial Portuário de Suape está situado no Complexo Estuarino-Lagunar de Suape, estendendo-se longitudinalmente à linha de costa, a cerca de 40 km da cidade de Recife, sul de Pernambuco. Possui cerca de 135 km^2 de extensão e ocupa parte dos municípios de Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca (figura 2).

Apresenta como limite norte a foz de confluência dos rios Jaboatão e Pirapama no Estuário de Barra de Jangadas e sul, Pontal do Cupê. Está localizado nas latitudes 8°15'00'' e 8° 30'00'' S e longitudes 34°55'00'' e 35°05'00''W (Neumann-Leitão, 1986).

Sua ocupação foi iniciada no século XVI pelos holandeses para utilização como porto, motivada também pela cana-de-açúcar, coco e pesca (Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco, 1978).

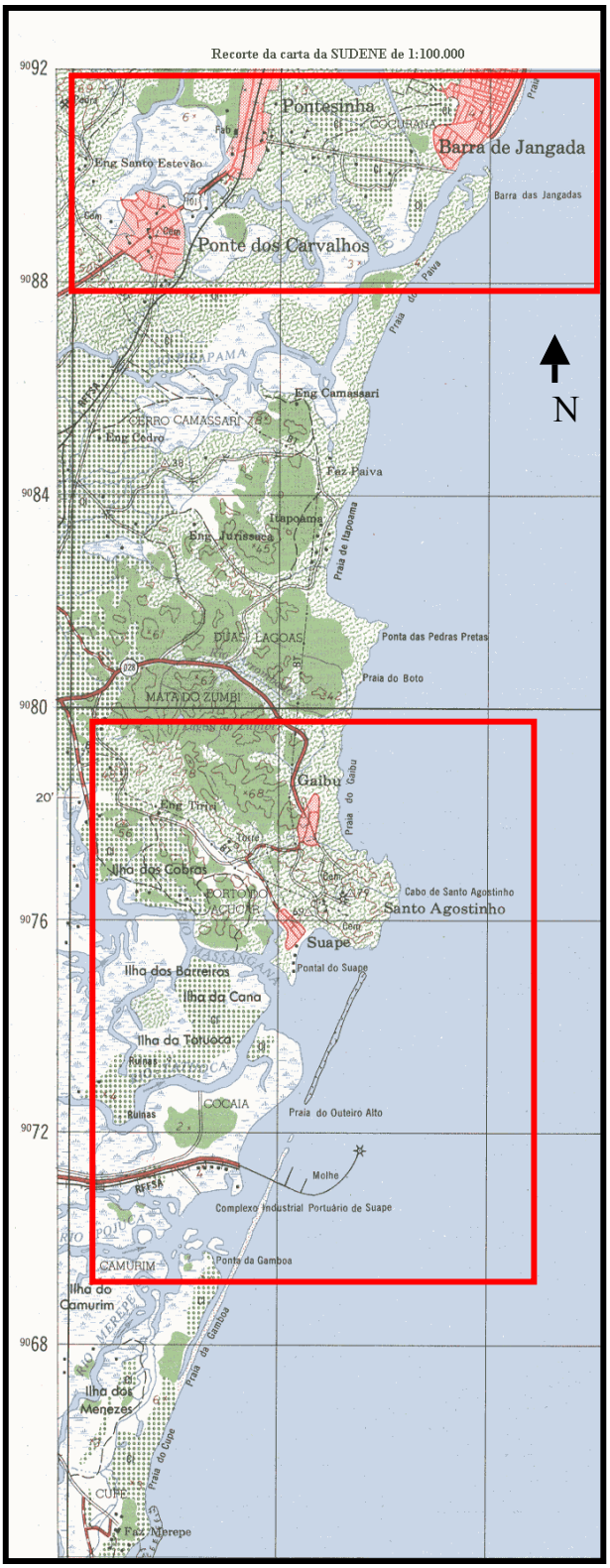


Figura 2: Localização das estações de coleta. Os polígonos vermelhos indicam as áreas de influência do CIPS e o controle (Barra de Jangadas) (Mapa: SUDENE/DSGE, 1989).

3.2 Clima

Apresenta um clima Tropical quente e úmido, pseudotropical do tipo As' na escala de Köeppen, com chuvas de outono-inverno, distribuídas de março a agosto (Neumann-Leitão, 1986). A pluviosidade anual vem oscilando de 1800 a 3850 mm/ano, com período seco de setembro a fevereiro (Braga *et al.,* 1989).

A amplitude térmica é reduzida em função das massas oceânicas no litoral. A temperatura média do ar anual é de 24,7º C, com as mais baixas em junho a setembro e mais altas em dezembro a fevereiro. A umidade relativa do ar fica em torno de 80%, com período seco de novembro a janeiro e úmido, de abril a junho. Observam-se também ventos alíseos de sudeste (velocidade média de 2,5 $m.s^{-1}$), constituintes da Massa Equatorial Atlântica, com variação de leste e nordeste (Neumamn-Leitão, 1986; Koening, 1997).

3.3 Geologia e geomorfologia

São encontradas como principais formações para a área (Koening, 1997):

Planície costeira limite Norte – Cabo de Santo Agostinho
limite Sul – Porto de Galinhas
limite Oeste – Formação Barreiras
limite Leste – oceano Atlântico

Formação estivas – formada por rochas sedimentares carbonáticas pertencentes ao Grupo Pernambuco – exemplares localizados na Ilha Cocaia, arrecifes e Ilha da Cana;

Formação Ipojuca – formada por rochas vulcânicas também do Grupo Pernambuco – exemplar localizado no Cabo de Santo Agostinho;

Formação Barreiras – sobreposto à formação Ipojuca e disposto em tabuleiros (até 55m de altitude) – areias argilosas e pequenos seixos de quartzo vermelho-amarelado.

Recifes de arenito – apresentam 9 km de extensão e encontra-se paralelo à costa, distando 1,2 km da praia de Suape. Estende-se de Gamboa até o Cabo de Santo Agostinho, passando pelo Porto. Nesse ponto, observa-se uma pequena descontinuidade entre os recifes e o cabo, permitindo a movimentação de água no fluxo e refluxo da maré.

3.4 Solos

- Podsol vermelho amarelo, latsol vermelho amarelo, acidez média e baixa fertilidade, próprio para a cana-de-açúcar.
- Areias quartzosas marinhas distróficas, acidez e baixa fertilidade (culturas de coco e caju).
- Solos indiscriminados de mangue e solos orgânicos tiomórficos, matéria orgânica em vários estágios de decomposição (Koening, 1997).

3.5 Hidrografia

Os rios Massangana, Tatuoca, Ipojuca e Merepe são os principais corpos d'água que convergem para Suape. Originalmente, estes rios desembocavam em sentido norte-sul à baía, com o Ipojuca fluindo no sentido norte margeando os recifes próximos ao Cabo de Santo Agostinho.

Com a instalação do porto de Suape, no entanto, apenas o Massangana e o Tatuoca continuaram a seguir o canal e os rios Ipojuca e Merepe ficaram limitados a uma abertura parcial feita nos recifes.

3.6 Alterações decorrentes da instalação do CIPS

3.6.1 Alterações físicas

A área de instalação do Porto de Suape, segundo Melo Filho (1977), é composta por diversos rios e riachos com maior concentração ao sul do Cabo de Santo Agostinho. As principais bacias hidrográficas que contribuem para a formação dos rios são a bacia do Ipojuca, Massangana, Pirapama e Jaboatão. Segundo o autor, a própria localização do Complexo junto ao mar em costas baixas sujeitaria seus corpos d'água a receber a poluição que alcança suas bacias contribuintes.

Estudos de Cavalcanti (1980) e do CONDEPE (1983), anteriores à instalação de

Suape, apresentaram características hidrológicas para a área dividindo-a em zonas:

- Zona I – Baía de Suape e Cabo de Santo Agostinho – caracterizada por uma área com características marinha costeira e regime eulihalino. Estaria praticamente livre de poluição principalmente devido sua topografia natural que favoreceria um intercâmbio com a plataforma continental adjacente estimulando assim a renovação constante das águas da baía.
- Zona II – Rios Massangana e Tatuoca – caracterizada por regime polihalino, sujeito a fortes variações de salinidade devido ao regime de marés e a sazonalidade. Apresentava mais alta turbidez em função do material em suspensão.
- Zona III – Rio Ipojuca – com características particulares, apresentava regime de salinidade variando desde polihalino ao limnético. Possuía níveis críticos de oxigênio dissolvido (OD), principalmente, no verão em função de forte carga poluidora. Também apresentava alta turbidez.

Esses autores previam, como alterações para a região, grandes modificações topográficas e hidrológicas. As topográficas seriam alteração do traçado do arrecife de Suape, dos canais fluviais e aterros de manguezais trazendo modificações para a hidrologia, principalmente, quanto ao grau de influência marinha e ao hidrodinamismo; aumento da turbidez; modificação do substrato (mais móveis), e aumento do lançamento de poluentes pelas industrias.

Dados de Braga *et al* (1989), Neumann (1991) e, mais recentemente, Macedo *et al.* (2001) demonstraram que as alterações pós-implantação do porto apresentam realmente aumento da salinidade, pH, transparência e OD para a baía de Suape e para o estuário do rio Massangana devido à penetração do mar e reduzido aporte de água doce proveniente dos outros rios.

As alterações físicas ocorridas na área, segundo Neumann (1991), foram em função dos aterros e escavações, entre elas: a de um canal no rio Massangana; a quebra de parte do recife de arenito na desembocadura dos rios Ipojuca e Merepe para redução das inundações e sedimentação na proximidade dos recifes; e, a destruição de vastas áreas de manguezal. A construção do molhe em direção ao mar, no sentido perpendicular à linha de costa, também teria alterado o sentido das correntes costeiras que passaram a penetrar com maior força na baía de Suape.

Segundo Braga *et al* (1989), Neumann (1991) e Macedo *et al.* (2001), foi observado um processo de salinização no segmento médio do estuário do rio Massangana devido ao processo de evaporação e pouco aporte de água doce causada pela interrupção do fluxo do rio Ipojuca que margeava os recifes para o norte antes da instalação do Porto. O rio Tatuoca também passou a apresentar altas salinidades em áreas mais internas e o rio Ipojuca continuou polialino, porém com variações mais acentuadas e com ciclos irregulares em conseqüência do ritmo das marés. Com a abertura parcial dos recifes, segundo Neumann (1991), essa alteração do comportamento da maré provocou um retardo de mais de duas horas na maré dinâmica e menor influência salina devido à pequena abertura.

O pH se manteve alcalino na baía de Suape e ácido nos rios Massangana e Tatuoca pela maior quantidade de M.O. proveniente do manguezal. No rio Ipojuca, segundo Neumann-Leitão (1994), iniciou-se um forte assoreamento a partir dos sedimentos em suspensão que passaram a se depositar dentro do porto devido à abertura feita para reduzir as inundações.

Estudos da UFPE (1998) destacaram que o deslocamento do balanço de domínio fluvial-marinho para o lado marinho resultou em um aumento da salinidade na área, promoveu mudanças nas características dos sedimentos de fundo e conseqüentemente na composição florística e faunística na área. Foi observado que os fatores que influenciam na produtividade variaram consideravelmente nos estuários dos rios Ipojuca, Massangana, Tatuoca e Jaboatão. Destacou-se também que, considerando que os estuários dos rios Massangana e Tatuoca recebem pouca influencia da drenagem terrestre, o aumento da turbidez e a diminuição do oxigênio dissolvido na Baía de Suape seriam provocados pela atividade do Porto.

3.6.2 Alterações químicas

As ações inerentes à construção e operacionalização de um complexo industrial portuário, como o de Suape, são geradoras de diversas alterações ambientais e de fontes de poluição tóxica que podem atingir os estuários e zona costeira (UFPE/FADE, 1999).

A instalação do Complexo Portuário de Suape promoveu mudanças na estrutura e função dos recursos ambientais, alterando o solo, relevo, recursos hídricos, fauna e flora

locais (Koening, 1997). Com a industrialização, além dos impactos causados ao meio ambiente, ampliou-se o risco de poluição ambiental decorrentes das diversas atividades inerentes a um complexo industrial portuário, incluindo a presença de efluentes, emissões atmosféricas, além de risco de vazamentos e acidentes nas diversas operações de uma unidade industrial. No entanto, apesar da necessidade de controle efetivo dos contaminantes para o CIPS, poucos trabalhos foram desenvolvidos na área.

UFPE/FADE (1999), em uma primeira avaliação ecotoxicológica do CIPS sobre a qualidade da água e do sedimento, do efeito e grau de contaminação de espécies comestíveis, identificou que os riscos de contaminação originados no CIPS poderiam ser ocasionados por vários meios, entre eles:

- dragagens, cujas operações poderiam ressuspender e dispersar contaminantes adsorvidos no sedimento, liberando-os para a água e podendo o impacto ser refletido nas comunidades bentônicas;
- a navegação, a partir do movimento de embarcações, carga e descarga podendo originar despejos acidentais ou intencionais, além dos próprios procedimentos da lavagem de tanques, troca de óleo e a presença de tintas incrustantes;
- através das estradas, cujo escoamento pluvial lixiviaria uma série de particulados potencialmente poluidores;
- e, despejos que seriam carreados pelos cursos d'água que desembocam em Suape, destacando-se carga tóxica do Rio Ipojuca.

Segundo UFPE/FADE (1999), o sedimento seria o compartimento ecológico mais prejudicado e as concentrações Hg, Cu e Ni, já apresentavam potencial para efeitos adversos. A presença de metais, hidrocarbonetos de petróleo e agroquímicos já poderia ser notada no estuário do rio Ipojuca. Foi indicada também a presença, no sedimento e em peixes (solhas – *Trinectes maculatus*), de gotículas e manchas de óleo no tubo digestivo. Segundo esse estudo, concentrações de óleo na água estavam acima da média, segundo resolução do CONAMA (tabela 2).

Tabela 2. Concentrações médias de despejos de óleo no rio Ipojuca e CIPS.

Empresa	Média encontrada	Limite *
Empresa de Beneficiamento de óleos vegetais no rio Ipojuca	104,2 $mg.l^{-1}$	50 $mg.l^{-1}$
Terminal de álcool e derivados de petróleo no CIPS	26 $mg.l^{-1}$	20 $mg.l^{-1}$

Limite * corresponde a Resolução n. 020/86 do CONAMA. Adaptada de UFPE/FADE, 1999.

Além do impacto potencial do CIPS, nenhuma cidade da sua bacia hidrográfica possui sistema de esgotomento sanitário adequado (3.800 km^2 e 24 municípios). A carga orgânica de nove cidades da bacia foi estimada em 21.861 kg de $DBO.dia^{-1}$ em 1999 (CPRH, 2000). O rio Ipojuca é o que recebe maior carga poluidora (despejos domésticos e industriais e agroquímicos). Os despejos têm natureza variada e são caracterizados por altas demandas bioquímicas, por alto teor de sólidos, pH variado, turbidez e presença de metais pesados (Cr, Pb, Zn, Al, Ni e Mn) (UFPE/FADE, 1999).

UFPE (1998) indicou também concentração representativa de metais-traço no CIPS, sem relação sazonal, e atribuiu às dragagens constantes, a descaracterização dos sedimentos originais. Foi encontrado, para a área estudada, um baixo grau de contaminação com exceção do Fe no rio Ipojuca (4,6mg. kg^{-1}).

Teódulo (2003) indicou que as concentrações de metais traço obtidas no CIPS ainda representam pequena contribuição antropogênica, com concentrações elevadas apenas para o Cd, segundo referência para solos agrícolas e industriais da CETESB (2001).

3.6.3 Impactos na fauna e flora

Lima & Costa (1978) mencionam que Suape era coberta por uma compacta floresta tropical costeira (Mata Atlântica), restingas e terraços litorâneos. No entanto, atualmente esta paisagem acha-se praticamente irreconhecível pela gradativa substituição pelo cultivo da cana-de-açúcar e lavouras de subsistência. Desde o século XVI, a região onde foi implantado o Complexo, veio sendo ocupada em função da cana-de-açúcar. No homem da região, na arquitetura e na própria vegetação ficaram as marcas indeléveis de um processo de ocupação fundamentado na implantação dos engenhos de açúcar e posterior substituição pelas usinas (Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco, 1978).

Braga *et al.* (1989) indicaram que, mais recentemente, o mangue da área estuarina sofreu um processo de degradação decorrente de aterros, dragagens e represamento do Porto. Segundo Neumann-Leitão (1994), na área de jurisdição do Porto, dos 1005 hectares nos seus limites, 60% já estão degradados, principalmente no rio Tatuoca e parte do Massangana e Ipojuca.

Quanto à fauna, a de maior expressão econômica encontra-se nas águas, representada principalmente por moluscos, crustáceos e peixes, embora bastante diminuída pela pesca artesanal predatória e poluição, tendo provavelmente a instalação do Porto, como causa direta ou indireta (CONDEPE, 1983).

3.7 Área controle

O Estuário de Barra de Jangada, formado pela convergência dos rios Pirapama e Jaboatão e seus afluentes, possui uma área de drenagem de 1002,3km^2. Localiza-se no município de Jaboatão dos Guararapes, 20 km ao sul da cidade de Recife, dentro das coordenadas, latitude e longitude, 8°14'2"S e 34°55'10''W (figura 2).

A área é considerada reserva biológica, como os demais estuários de Pernambuco, através da Lei Estadual 9.931/86 e faz parte da ZPEC (Zona de Preservação Ecológica) do CIPS. A zona costeira adjacente é formada por remanescente de Mata Atlântica, restinga e manguezal (predominância de *Rhizophorae mangle*) (Luz, 2001).

Ao longo do seu percurso os rios Pirapama e Jaboatão perdem a qualidade de suas águas em função do uso inadequado (ocupação desordenada do solo e alta densidade populacional e industrial) (Luz, 2001).

O Rio Jaboatão nasce no município de Vitória de Santo Antão e em seu percurso atravessa as cidades de Moreno e Jaboatão, as localidades de Prazeres, Pontezinha e Ponte dos Carvalhos recebendo despejos industriais e domésticos. O Rio Pirapama nasce no município de Pombos e ao longo do seu percurso recebe despejos de distritos industriais (engenhos de aguardente e usinas de açúcar) em Pombos, Vitória de Santo Antão, Escada, Cabo, Moreno, Ipojuca e Jaboatão (CPRH, 1999).

Barra de Jangadas possui clima tropical quente e úmido, do tipo As', segundo classificação de Köppen. Chuvas de outono-inverno, temperatura anual em média de

25,5°C, precipitação anual superior a 2000mm (Carneiro & Coelho, 1960 *apud* Branco, 2001) e marés do tipo semidiurna sob ação constante dos ventos alíseos.

A escolha dessa área como controle ocorreu em função da semelhança com as condições climáticas e abióticas naturais do ambiente em estudo (CIPS) e por estar localizada em uma das ZPEC do Complexo. A localização das estações nas imediações da confluência do estuário, levou em consideração um local teoricamente mais livre da influencia de despejos, segundo os estudos de Branco (2001).

4. MATERIAL E MÉTODO

O plano para delineamento das áreas específicas de amostragem foi constituído a partir do levantamento de dados e estudos sobre as principais fontes potencialmente poluidoras instaladas e previstas para instalação no CIPS.

As coletas ocorreram no período seco, nos meses de março e abril de 2002. Os pontos de coleta foram selecionados considerando quatro áreas distintas (figura 3a e 3b):

- Baía de Suape, em frente à Vila de Suape - Estações 1, 3, 4, 5;
- Porto Interno - Estações 6 a 11;
- Zona Industrial Portuária (ZIP) - Estações 12, 14, 15, 16, 17 e 18;
- Controle, no Estuário de Barra de Jangada, como área controle - Estações BJ1, BJ2, BJ3 e BJ4.

Vale ressaltar que a estação 2 foi desconsiderada em função de perda de parte considerável da amostra. Destaca-se ainda que quantificação de HC (HPAs totais e HTP) foi feita para as estações referente à Baía de Suape, Porto Interno e ZIP; e que, apenas para a quantificação dos metais-traço, acrescentou-se à área controle supracitada.

Obedecendo aos cuidados de coleta e acondicionamento, as amostras de sedimento reservadas para quantificação dos metais traço foram coletadas com pá de polietileno e acondicionadas em potes plásticos.

Para determinação de HC, o sedimento foi coletado com espátula de inox e acondicionados em recipientes, tipo quentinhas de alumínio.

O transporte das amostras até o laboratório foi feito com o uso de caixas de isopor e gelo.

No laboratório, as amostras para quantificação dos metais traço, foram transferidas para placas de Petri, descontaminadas com HNO 10% e etiquetadas, e levados à secura em estufa a 60^{o}C para evitar maior agregação. Em seguida, foram desagregadas com auxílio de gral e pistilo e recolocadas em potes plásticos etiquetados até a realização das análises.

As amostras para quantificação de HC foram mantidas nos recipientes, tipo quentinhas de alumínio, em freezer (- 18°C) até o envio para análise realizada no Departamento de Oceanografia e Hidrologia do Instituto de Geociências da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

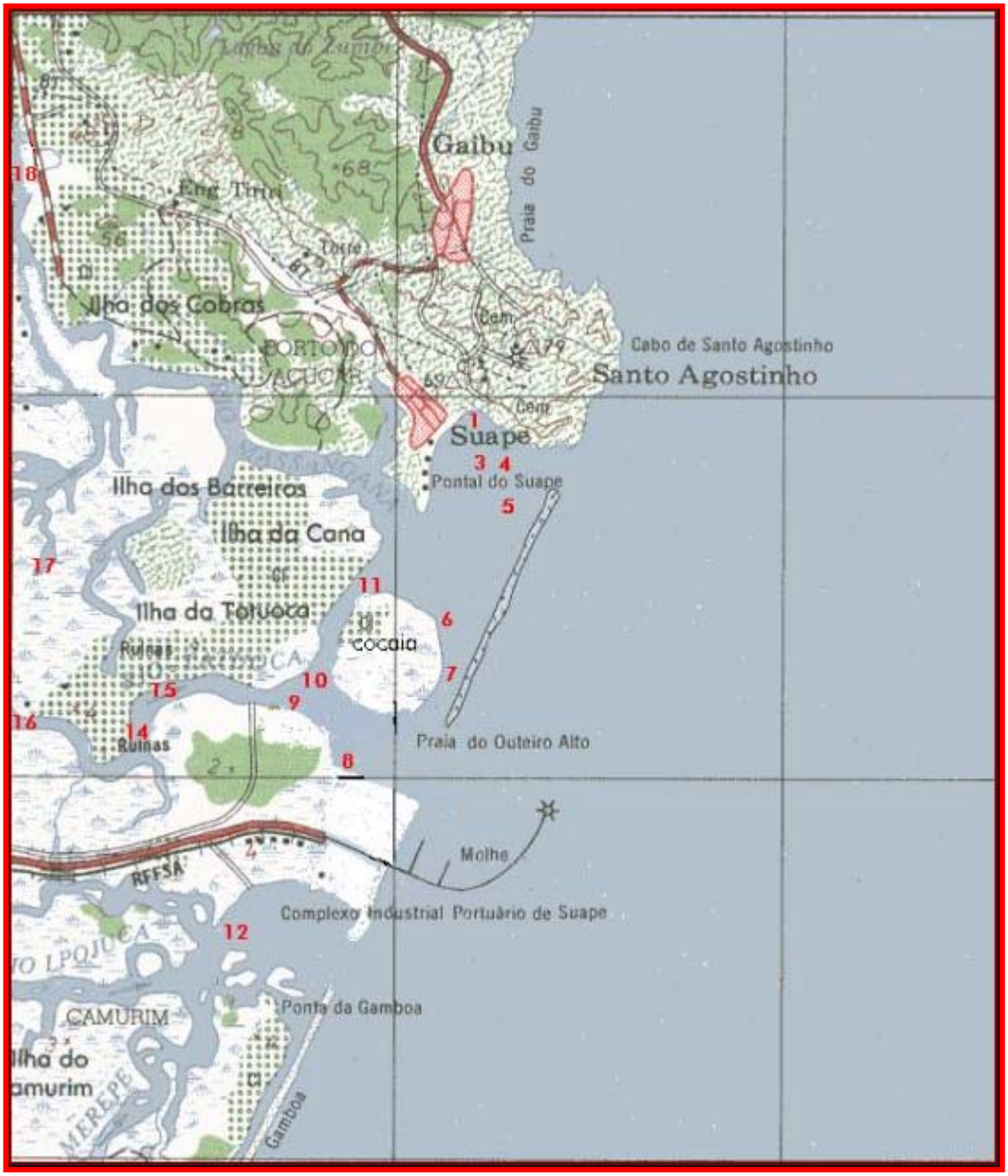


Figura 3a. Localização das estações de coleta no CIPS. Detalhe da figura 2 adaptada às alterações antrópicas (dragagens e aterros) locais pós-instalação do Porto de Suape (Carta da SUDENE 1:100. 000).

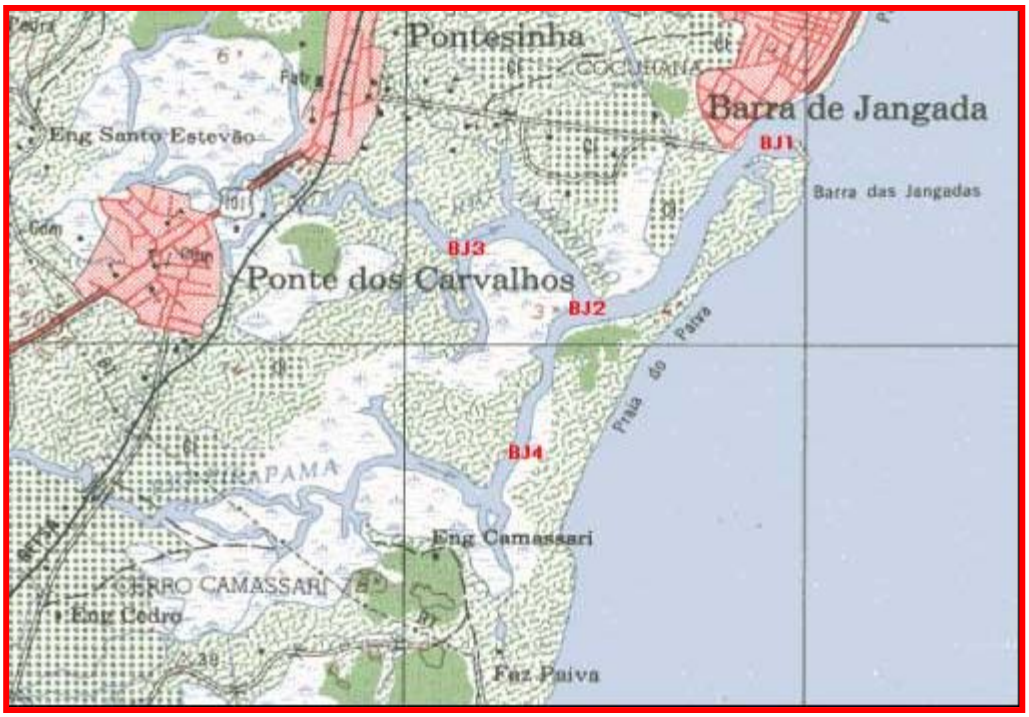


Figura 3b. Localização das estações de coleta na área controle (Barra de Jangadas). (Recorte da Carta da SUDENE, 1:100. 000).

4.1 Controle da qualidade analítica – metais traço

Todo material utilizado em coleta e laboratório foi previamente descontaminado utilizando-se HNO_3 a 10% e água destilada. O branco de reagentes teve tratamento similar ao das amostras, em duplicata e com ácidos de grau analítico (Merck). O método foi checado, utilizando-se materiais de referências com valores certificados.

Recuperação refere-se as diferenças reativas entre as concentrações recomendadas e certificadas (Sutarno & Steger, 1985 *apud* Brayner, 1998) e sua proporção procura definir os mais exatos teores quantificados em um procedimento analítico.

Os metais quantificados nesse trabalho apresentaram estimativas de recuperação dos materiais certificados de 34,4 a 94,9%, com exceção do Pb (245,3%) e o Co (154,6%). Soto-Jiménez & Páez-Osuna (2001) também obtiveram recuperação não ideais para seus metais quantificados, com percentuais em torno de 15% dos valores certificados e com recuperação também elevada para o Pb (128 – 141%).

No entanto, apesar da recuperação não confirmem exatidão aos resultados (tabela 3), os dados aqui levantados serão utilizados na sua totalidade, porque, mesmo não sendo exatos, esses refletem qualitativamente a distribuição dos metais traço na área do CIPS.

O coeficiente de variação (CV), que corresponde a quanto o desvio padrão oscila em torno da média em termos percentuais, apresentou baixos teores, ou seja, pequeno erro em relação à média da maioria das concentrações dos metais traço quantificados no CRM. Apenas o Mn apresentou o percentual mais elevado (41,7%), indicando maior oscilação na sua média (tabela 3).

Tabela 3. Percentuais de recuperação dos Materiais Certificados Referência (CRM-1646a – National Institute of Standarts & Tecnology - sedimento estuarino).

Estações	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Co
Media CRM	80,7±33,7	28,7±5,0	46,4±8,9	21,2±4,4	18,7±2,2	8,0±0,0	7,7±0,3
Certificado	234,5	11,7	48,9	40,9	23	10,1	5,0
Recuperação	34,4	245,3	94,9	51,8	81,1	79,1	154,6
CV	41,7	17,4	19,4	20,6	11,8	0,0	3,9

4.2 Análise geoquímica

As amostras antes das medições analíticas, como sugere Loring & Rantala (1992), foram levadas ao peso seco e determinado seus teores de umidade. Para isso, 10 g de cada amostra foram mantidas em estufa sob 100^{o}C, até peso constante, e calculado o teor de umidade pela diferença de massa.

4.2.1 Granulometria

Foram pesadas 30 g de sedimento (peso seco) e foi feito peneiramento por via úmida com descarte da fração fina. As frações areia e cascalho foram então levadas à secura, em estufa a 60°C, até peso constante. Em seguida, essas frações foram repesadas e seus respectivos percentuais determinados. O percentual de finos foi determinado pela diferença da massa perdida durante o peneiramento úmido (Loring & Rantala, 1992).

4.2.2 Teor de matéria orgânica

O teor de M.O. do sedimento foi obtido a partir do método gravimétrico. Dez gramas de sedimento foram levadas a combustão em cadinhos a 375^{o}C em forno mufla por 16h. Os resultados de M.O. foram expressos com o percentual da massa perdida durante a calcinação (Loring & Rantala, 1992).

4.2.3 Determinação do Carbono Orgânico

O Carbono Orgânico foi determinado através de dois métodos:

- Titulação do carbono orgânico (Corg) prontamente oxidável – foi utilizada 0,5 g de amostra (Loring & Rantala, 1992).
- Método de combustão a seco - (Analisador elementar Carlo Erba, mod. 1110) com prévia remoção de carbono inorgânico com ataque ácido moderado (Verardo *et al*, 1990). Esta análise foi realizada no Departamento de Oceanografia da UERJ.

4.2.4 Determinação do Carbono Inorgânico

Cinco gramas de amostra de sedimento (peso seco) foram submetidas a queima total da M.O. com HCl 40%. Após a efervescência característica da queima dos CO_3^-, foi acrescentada água destilada para diluição do ácido e após decantação do sedimento restante, esta foi retirada com auxílio de seringa. Esse procedimento foi repetido até a remoção total do HCl. O sedimento foi então levado a estufa a 60°C até peso constante e repesada. O percentual de carbono inorgânico (Cinorg) foi determinado a partir da diferença de massa encontrada (Loring & Rantala, 1992).

4.3 Determinação dos níveis de metais traço no sedimento

Os metais traço foram determinados em todas as estações dos 4 grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle), como citado na página 23. Foram utilizadas também duplicatas para cada estação.

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram levadas a estufa a 105ºC, até atingir peso constante.

A preparação para análise de metais traço no sedimento foi feita em sua totalidade, apesar da técnica padrão mais utilizada ser feita a partir na fração ‹ 63µm. Como indicado por Loring & Rantala (1992), os metais tendem a se concentrar em partículas de silte e argila e o peneiramento e separação da fração areia praticamente não afetam a concentração final do metal no sedimento. No entanto, para efeito de análise da concentração de contaminantes, a fração total do sedimento tem um caráter bastante significativo já que representa a estrutura real do compartimento analisado e não representa prejuízo no processo de determinação do conteúdo tóxico.

As amostras do sedimento superficial foram utilizadas sem prévia calcinação. Estatisticamente (ANOVA, $p<0,05$) não foi encontrada diferença significativa entre as amostras calcinadas e não calcinadas do grupo controle.

4.3.2 Mineralização ácida do sedimento

O método utilizado foi o de Brayner (1998) com modificações.

A dissolução ácida foi feita tomando-se, após estabelecimento do peso constante, 1,000 g de sedimento de cada amostra. Individualmente, as amostras foram transferidas para bombas Teflon e foram adicionados 3 ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3), 0,5 de ácido perclórico concentrado ($HClO_4$) e 4 ml de ácido fluorídrico (HF). As bombas foram fechadas e levadas ao banho-maria a 100° C por 1 hora.

Para remoção do HF, as amostras foram evaporadas lentamente em chapa quente em banho de areia (aproximadamente 200° C) e levadas à secura. O extrato foi redissolvido em 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) 1N e levado novamente à secura. Este procedimento foi repetido por 3 vezes, e o resíduo final foi avolumado também com ácido nítrico (HNO_3) 1N em balão volumétrico de 50 ml. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno, descontaminado e etiquetado, em geladeira até determinação dos metais traço.

A leitura dos níveis de metais foi feita no Laboratório de Química Ambiental do Instituto Tecnológico de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), através da Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES - marca SPECTRO)/ método de atomização de tocha de argônio.

4.4 Determinação dos hidrocarbonetos no sedimento

Os hidrocarbonetos, HPAs e HTP, foram determinados apenas nas estações localizadas em Suape, portanto nos grupos Baía de Suape, Porto Interno e ZIP e não foram feitas duplicatas. A determinação foi feita no Departamento de Oceanografia e Hidrologia do Instituto de Geociências da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ).

Com o sedimento previamente seco (60°C), a extração do HPAs totais e HPT foi realizada em Soxhlet durante 24 horas com diclorometano. As concentrações, em seguida, foram colocadas em evaporador rotatório, removido os traços de água com sulfato de sódio anidro e o enxofre, a partir de cobre ativado. A purificação e separação do extrato foram feitos em coluna de vidro com sílica-gel e alumina: F1 (para HPT) com 12 ml de n-hexano; F2 (para HPAs) com 24 ml de n-hexano:diclorometano 1:1 v/v (UNEP/IOC/IAEA, 1992; UNESCO, 1984).

A determinação de HPAs totais foi feita por fluorescência UV (Perkin Elmer LB50), com excitação a 310 nm e emissão a 360 nm e obtidos os valores a partir de criseno. A determinação de HTP foi feita em cromatografia em fase gasosa (HP 6890 série II) com detector de ionização por chama. A quantificação foi relativa à curva construída com padrão de n-alcanos, através do cálculo da área total do cromatograma (UNEP/IOC/IAEA, 1992; UNESCO, 1984).

4.5 Análises estatísticas

A análise de variância é muito poderosa para testar a igualdade de médias amostrais, no entanto, exige, como hipótese básica, amostras independentes extraídas de populações normais com variâncias iguais (Stevenson, 1994; Centeno, 1990).

Os resultados levantados foram analisados estatisticamente a partir do programa STATISTICA.

As concentrações de metais traço e hidrocarbonetos (HPAs e HTP), apesar de apresentarem padrões de normalidade, não apresentaram, para todos, variância amostral homogênea, portanto para estes foi optado o teste não-paramétrico Krushal-Wallis.

Foram analisadas as possíveis correlações entre as concentrações encontradas, tanto para metais traço quanto HC, e percentuais da fração fina do sedimento e matéria orgânica.

As análises estatísticas utilizaram nível de significância de 95% ($p<0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. 1 Geoquímica dos sedimentos

A tabela 4 apresenta as características geoquímicas das amostras de sedimento superficiais analisadas neste trabalho. Foram determinados os percentuais de carbonato, fração fina do sedimento (‹ 63μm), M.O. (através de dois procedimentos) e carbono orgânico (Corg).

O dióxido de carbono (CO_2) é reativo na água do mar e o seu equilíbrio envolve combinações biológicas e reações físico-químicas, provocando profundos efeitos na química marinha. A forma química do carbono (especiação) depende da pressão, temperatura, pH e alcalinidade da água do mar.

O carbonato (CO_3^{--}), uma de suas formas mais estáveis do C, depende mais especificamente do pH e da alcalinidade, e em condições naturais é responsável pela manutenção do equilíbrio desse sistema através da ação de tamponamento. Na área costeira, seus valores podem variar amplamente em função das condições abióticas e da influência do aporte continental, este podendo alterar as características sedimentológicas e químicas locais (Chester, 1990).

O percentual de carbonatos encontrado em sedimentos em Suape apresentou valores baixos e mostrou-se distribuído numa ampla faixa oscilando entre 2,0 a 20,0%, com uma média de 6,1±5,1%. A figura 4 apresenta a distribuição do percentual médio nos grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle).

Tabela 4. Percentuais dos parâmetros geoquímicos amostrados em sedimentos superficiais nas estações de coleta.

Grupos	Estação	Características locais	% CO3	% de finos	%M.O.	% M.O. oxidável
Baía de Suape	1	Lançamento de esgoto doméstico	6,0	84,5	0,4	1,0
	3	Vila Suape	4,0	98,8	0,2	0,3
	4	Vila Suape	4,0	98,3	0,1	0,3
	5	Antes da desembocadura do Rio Ipojuca	4,0	98,7	0,2	0,2
Média Desvio			4,5±1,0	95,1±7,1	0,2±0,1	0,5±0,4
Porto Interno	6	Porto interno	4,0	94,7	0,3	0,1
	7	Porto interno	20,0	12,2	1,6	3,3
	8	Porto interno	6,0	97,2	0,1	0,1
	9	Desembocadura do Rio Tatuoca	4,0	70,7	0,9	2,8
	10	Rio Tatuoca	16,0	25,7	2,2	6,2
	11	Rio Massangana	6,0	61,4	1,9	4,6
Média Desvio			9,3±6,9	60,3±35,1	1,2±0,9	2,9±2,4
ZIP	12	Rio Ipojuca, área com queima por óleo.	2,0	90,4	0,7	0,6
	14	Rio Tatuoca, terminal de veículos.	6,0	51,9	1,9	5,5
	15	Rio Tatuoca, terminal de veículos.	2,0	97,6	0,2	0,6
	16	Rio Tatuoca, linha férrea.	8,0	44,9	2,3	5,5
	17	Rio Massangana, fazenda de coco.	14,0	42,1	4,5	8,2
	18	Ponte TDR	4,0	50,6	3,2	6,8
Média Desvio			6,0±4,6	62,9±24,5	2,1±1,6	4,5±3,2
Controle	BJ1	Estuário de Barra de Jangada – boca	6,0	98,8	0,1	*
	BJ2	Estuário de Barra de Jangada – confluência	*	99,1	0,1	*
	BJ3	Estuário de Barra de Jangada – Rio Pirapama	*	91,1	0,6	0,9
	BJ4	Estuário de Barra de Jangada – Rio Jaboatão	6,0	97,5	0,2	0,3
Média Desvio			3,0±3,5	96,6±3,7	0,3±0,2	0,3±0,4
MÉDIA DESVIO			6,1±5,1	75,3±28,1	1,1±1,2	2,4±2,7

* - o limite de detecção (l.d.) não pôde ser detectado.

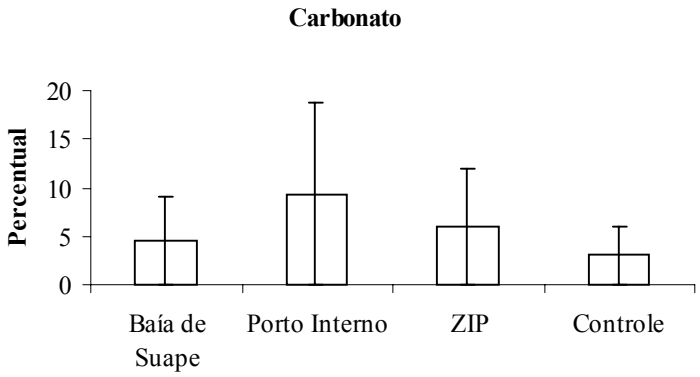


Figura 4. Distribuição das médias percentuais de carbonatos dos sedimentos superficiais pelos grupos estudados.

As estações referentes à Baía de Suape apresentaram percentuais entre 4,0 e 6,0%, com média de 4,5±1,0%. A estação 1, localizada nesta área, destacou-se com um percentual um pouco mais elevado (6,0%) em relação às demais estações da Baía (3 a 5, com 4,0%).

No Porto Interno, o percentual de carbonato apresentou os maiores teores para a área em estudo, com um intervalo de 4,0 a 20,0% e média de 9,3±6,9%. As estações 7 e 10 apresentaram as maiores concentrações (20% e 16%, respectivamente), provavelmente em função da localização mais protegida desses pontos, pouco sujeita a influências estuarinas. Estas estações também tendem a manter características sedimentológicas marinhas, já que sofrem acúmulo de sedimento dragado do canal portuário. Este sedimento acumulado tem maior percentual de fração areia e provável presença de fragmentos de arrecifes de arenito, estrutura característica das proximidades.

A ZIP apresentou variação do percentual de carbonato de 2,0 a 14,0%, com média e desvio 6,0±4,6%. As estações 12 e 15 apresentaram os menores percentuais (2,0%), inclusive, quando comparadas a todas as estações desse estudo. O mais alto teor de carbonato foi encontrado na estação 17 (14%). Esta estação está localizada nas proximidades de uma fazenda de coco, local onde possivelmente houve acúmulo de conchas em função da presença de manguezal no entorno.

As variações nos valores de carbonato para a ZIP estão ligadas provavelmente aos aterros com sedimento mais arenoso ocorridos na área para instalação da estrutura industrial.

De modo geral, os percentuais de carbonato encontrados para Suape, corroboram com os dados obtidos pela UFPE (1998) cujos valores encontrados, no Porto Interno e na Baía de Suape (médias inferiores a 15%), também foram considerados baixos, segundo o esperado para ambientes marinhos.

Segundo a UFPE (1998), a instalação do Porto provocou a redução do percentual de carbonato nessas áreas em função da menor influência marinha, principalmente, localizados no sentido norte, em direção a Baía de Suape. Apenas as áreas do porto externo, os locais próximos aos recifes e com presença de moluscos apresentaram altos percentuais de carbonato, chegando a 90%.

Na área controle, no estuário de Barra de Jangada, os teores de carbonato encontrados foram não detectáveis, nas estações BJ2 e BJ3, e 6,0% nas estações BJ1 e BJ4. A média e desvio foram de 3,0±3,5%, valores esperados para área estuarina, onde o aporte fluvial se reflete nas características sedimentológicas.

O percentual da fração fina do sedimento, para todas as estações analisadas, variou de 12,2 a 99,1%, com média e desvio de 75,3±28,1% (figura 5).

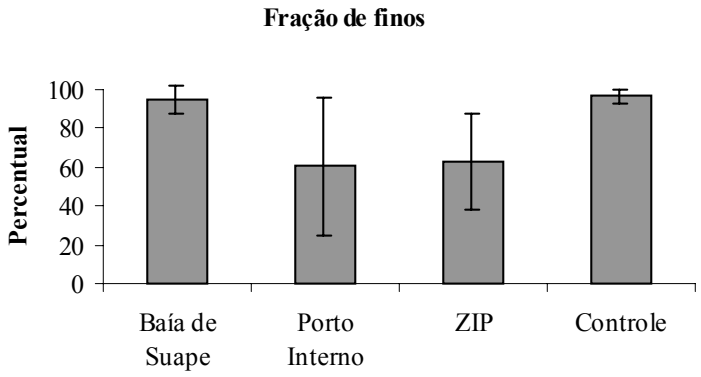


Figura 5. Distribuição das médias percentuais de finos pelos grupos estudados.

Na Baía de Suape, houve predomínio de sedimento fino dentro de um intervalo de 84,5 a 98,8% e uma média de 95,1±7,1%.

O Porto Interno apresentou uma ampla faixa de distribuição com 12,2 a 97,2% de finos e média de 60,3±35,1%. Nessa área, as estações citadas como mais abrigadas, estações 7 e 10, apresentaram o menor percentual de finos para as estações em estudo (12,2 e 25,7%, respectivamente). Esses teores são decorrentes do sedimento mais grosseiro (areia), proveniente da dragagem descartada nessa área, como já citado.

Na estação 8, localizada propriamente no canal portuário, observa-se alto percentual de fração fina (97,2%) e, esses teores, tenderam a decrescer na desembocadura dos rios (rio Tatuoca, 25,7%; rio Massangana, 61,4%). Esses resultados coadunam com os encontrados pela UFPE (1998), em pontos semelhantes, onde se consideravam as constantes dragagens como responsáveis pela descaracterização dos sedimentos originais, para o caso do canal; e, a construção do porto, como responsável pela redução da influência fluvial e aumento da marinha, portanto, aumento do alcance da influência do mar nos estuários inclusive do sedimento.

O percentual de finos na ZIP variou de 42,1 a 97,6%, com média de 62,9±24,5%. Nesta área, foi encontrado um predomínio de sedimento fino nas estações 12 e 15 e, nas demais estações (14, 16, 17 e 18), foram observados percentuais intermediários com mais de 50% de areia. A provável explicação, para essa variação da granulometria na ZIP, seria proveniente dos aterros para as instalações das indústrias.

Na área controle, em Barra de Jangada, os teores da fração fina do sedimento variaram de 91,1 a 99,1%, apresentando média e desvio padrão de 96,6±3,7%. A alta predominância da fração fina do sedimento local coaduna com a sua caracterização estuarina.

A origem da M.O. e do Corg para o meio marinho pode ser alóctone (externa) ou autóctone (interna). A primeira é proveniente principalmente de origem fluvial e atmosférica e, a segunda, da produção primária (fotossíntese ou quimiossíntese), tendo esta última uma relação estequiométrica e obrigatória com os demais nutrientes essenciais (C:N:P) (Razão de Redfield) (Chester, 1990).

Chester (1990) descreveu que áreas costeiras rapidamente acumulam M.O. e, sua taxa de carbono orgânico, geralmente varia em torno de 1 a 5%. As concentrações são mais

altas para bacias anóxicas ou com alta produção primária, podendo encontrar nessas áreas em torno de 50% de Corg.

O percentual de M.O. para Suape apresentou ampla variação, com valores baixos se comparado ao esperado para as áreas costeiras, ou seja 1 a 5% de Corg; e, coerentes para o encontrado nas áreas estuarinas, 50% de Corg (figura 6). Esse resultado foi obtido a partir da transformação empírica da M.O. oxidável, encontrada nas estações de estudo, em Corg, segundo procedimento matemático sugerido por Loring & Rantala (1992) (tabela 5).

Tabela 5. Transformação empírica do %M.O. em %Corg (Loring & Rantala, 1992)

Amostra	% MO oxid	%Corg
1	1,0	5,9
3	0,3	2,0
4	0,3	1,8
5	0,2	1,2
6	0,1	0,9
7	3,3	19,1
8	0,1	0,3
9	2,8	16,2
10	6,2	36,0
11	4,6	26,9
12	0,6	3,5
14	5,5	32,0
15	0,6	3,8
16	5,5	31,7
17	8,2	47,6
18	6,8	39,7
BJ1	0,1	0,3
BJ2	0,1	0,3
BJ3	0,9	5,0
BJ4	0,3	1,7

A M.O., no presente estudo, foi determinada a partir de dois procedimentos metodológicos (queima total e titulação). A média e desvio padrão, nos procedimentos adotados, foram respectivamente de 1,1±1,2% e 2,4±2,7%. A distribuição dos percentuais de M.O. encontrados foi crescente no sentido da Baía de Suape a ZIP, ou seja, Baía de Suape < Porto Interno < ZIP e voltando a reduzir na área controle.

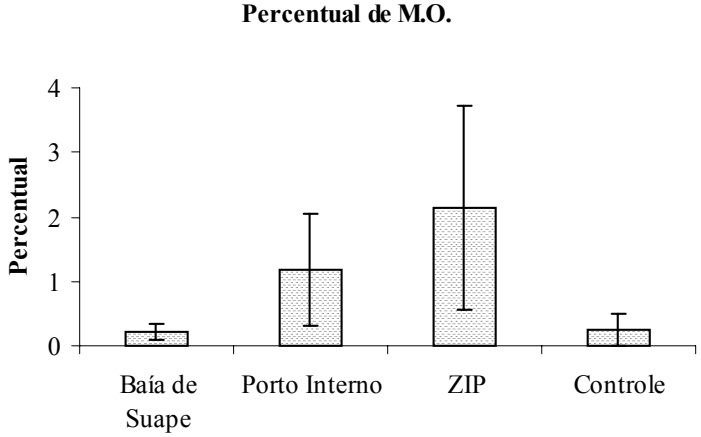


Figura 6. Distribuição das médias percentuais de matéria orgânica (obtida por titulação) em sedimentos superficiais pelos grupos estudados.

Na Baía de Suape, os teores de M.O., distribuíram-se de 0,1 a 0,4% e 0,2 a 1,0%, com médias e desvios de 0,2±0,1% e 0,5±0,4%, determinado através da mufla e por titulação, respectivamente. Independentemente dos procedimentos de análise, na Baía de Suape, o percentual de M.O. mais alto foi o referente à estação 1 (0,4 e 1,0%), provavelmente em função do lançamento de água pluvial comprometida com entrada clandestina de esgoto doméstico que ocorre nessa área.

O Porto Interno apresentou intervalo de 0,1 a 2,2% e 0,1 a 6,2% e média de 1,2±0,9% e 2,9±2,4%. Os mais altos percentuais de M.O. estão relacionados às estações localizadas próximo ou dentro dos estuários (estações 10 e 11).

Na ZIP foram encontrados percentuais entre 0,2 a 4,5% e 0,6 a 8,2% e médias de 2,1±1,6% e 4,5±3,2% e os maiores percentuais foram encontrados nas estações 14, 16, 17 e 18. Essas estações estão localizadas em estuários e correspondem a locais com maiores influências antropogênicas (respectivamente, terminal de veículos, linha férrea, fazenda de coco e ponte TDR).

Esses resultados encontrados para Suape concordam com os obtidos por Metwally *et al* (1997) para os percentuais de M.O. localizadas em estações próximas de atividades industrias e portuárias, portanto, com aporte constante de resíduos.

O grupo controle apresentou valores de 0,1 a 0,6% e 0,0 a 0,9% e médias de 0,3±0,2% e 0,3±0,4%. Desse modo, apresentou os menores percentuais de M.O.,

comparado com as estações localizadas em Suape. Os baixos teores dessas estações (BJ1 a BJ4) são decorrentes de sua localização à montante dos principais fontes de poluentes que ocorrem ao longo do seu curso (estuário de Barra de Jangada), segundo o estimado em relatório da CPRH (1999) e Branco (2001) .

Os dois procedimentos adotados para determinação da M.O. (queima total e titulação) demonstraram correlação positiva e significativa, sugerindo a utilização de, um ou outro, possível dentro do aspecto comparativo desse parâmetro com outras variáveis. No entanto, há a ressalva da proporcionalidade quantitativa, mas não relação de igualdade (figura 7).

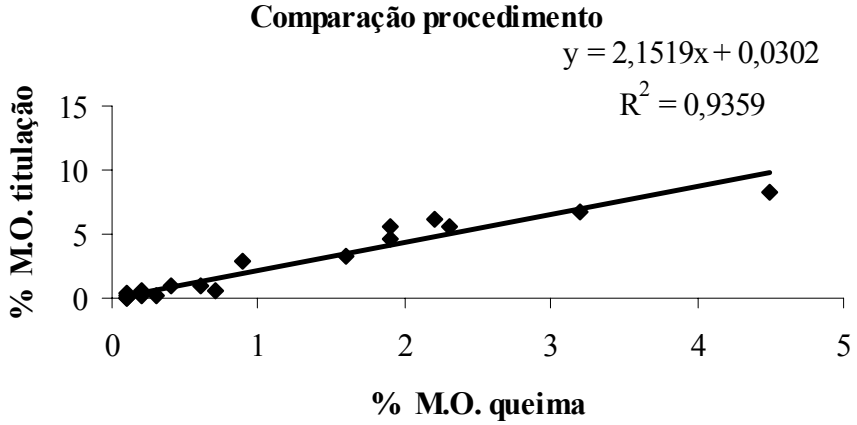


Figura 7. Comparação dos procedimentos de determinação da matéria orgânica nos sedimentos superficiais amostrados no CIPS.

Os parâmetros determinados para o sedimento superficial no CIPS, M.O. (mufla e titulação), Corg e fração de finos, apresentaram distribuição normal, no entanto, não se mostraram homoscedásticos, suas populações não apresentaram variâncias amostrais homogêneas.

Através do teste de Kruskal Wallis, definiu-se que o percentual da fração fina do sedimento e o $CaCO_3$ não apresentaram diferença significativa entre os grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle), com resultados estatísticos, respectivamente, iguais a F=7,80 e p=0,05 e F=-12,66 e p=1.

A M.O., tanto obtida pela queima e titulação, mostrou-se significativamente diferente nos grupos (F= 9,42 e p= 0,02 e F= 7,98 e p= 0,05, respectivamente), com médias mais elevadas no Porto Interno e ZIP (figura 6).

5.2 Hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos

Os hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos foram quantificados, como citado, nas estações referentes aos grupos Baía de Suape, Porto Interno e ZIP.

A tabela 6 apresenta os valores encontrados para os HPAs totais e HPT e os respectivos percentuais da fração fina do sedimento superficial e de Corg, este último também determinado pelo Departamento de Oceanografia da UERJ.

Tabela 6. Concentrações ($\mu g.g^{-1}$) dos hidrocarbonetos (HPAs totais e HPT) e percentuais de parâmetros geoquímicos em sedimentos superficiais localizados no CIPS.

Grupos	Estações	Características locais	HPAs ($\mu g.g^{-1}$)	HPT ($\mu g.g^{-1}$)	% de finos	% Corg
Baía de Suape	1	Lançamento de esgoto doméstico	0,318	1,198	84,5	2,82
	3	Vila Suape	0,158	1,146	98,8	0,06
	4	Vila Suape	0,041	1,311	98,3	0,02
	5	Antes da desembocadura do Rio Ipojuca	0,058	1,317	98,7	0,03
	Média Desvio		0,144±0,127	1,243±0,085	95,1±7,1	0,73±1,39
Porto Interno	6	Porto interno	0,131	1,254	94,7	0,06
	7	Porto interno	1,479	2,379	12,2	1,65
	8	Porto interno	0,083	1,114	97,2	0,04
	9	Desembocadura do Rio Tatuoca	0,899	1,528	70,7	1,63
	10	Rio Tatuoca	0,455	1,600	25,7	3,64
	11	Rio Massangana	0,340	1,255	61,4	3,26
	Média Desvio		0,565±0,535	1,522±0,458	60,3±35,1	1,71±1,53
ZIP	12	Rio Ipojuca, área com queima por óleo	2,465	1,351	90,4	0,36
	14	Rio Tatuoca, terminal de veículos	2,104	1,220	51,9	4,89
	15	Rio Tatuoca, terminal de veículos	0,028	0,934	97,6	0,08
	16	Rio Tatuoca, linha férrea	3,124	1,199	44,9	2,74
	17	Rio Massangana, fazenda de coco	2,426	1,305	42,1	6,91
	18	Ponte TDR	0,059	1,385	50,6	< l.d.
	Média Desvio		1,701±1,326	1,232±0,163	62,9±24,5	3,00±2,93
MÉDIA DESVIO			0,885±1,067	1,334±0,317	70,0±29,1	1,88±2,130

Limite de detecção (l.d.) = ± 0,06 % (UERJ, 2002).

5.2.1 HPAs totais nos sedimentos superficiais do CIPS

Os níveis de hidrocarbonetos aromáticos (HPAs totais) nos sedimentos superficiais do CIPS variaram entre 0,028 e 3,124μg.g^{-1} (peso seco), apresentando valor médio de 0,885±1,067μg.g^{-1}.

Na Baía de Suape, os teores de HPAs totais variaram entre 0,041 e 0,318μg.g^{-1}, com valor médio de 0,144±0,127μg.g^{-1}. O Porto Interno, caracterizado como local de movimentação de embarcações, apresentou um intervalo de 0,083 a 1,479 μg.g^{-1} e média de 0,565± 0,535μg.g^{-1}. A concentração de aromáticos na área industrial (ZIP) foi de 0,028 a 3,124μg.g^{-1} e média de 1,701± 1,320 μg.g^{-1} (tabela 6).

A distribuição observada para as concentrações de HPAs totais, encontradas para as estações em estudo apresentou-se desse modo crescente da Baía de Suape em direção a ZIP, passando pelo canal do Porto Interno, ou seja, os teores de HPAs totais distribuíram-se: Baía de Suape < Porto Interno < ZIP (figura 8).

Esse padrão foi similar ao encontrado para a maioria dos portos no mundo. Nishigima *et al.* (2001), Baumard *et al* (1998) e Hong *et al.* (1995) encontraram em seus estudos uma ampla variação e aumento dos teores de HPAs associados à proximidade da fonte de contaminação.

Para a área do presente estudo, de acordo com os resultados obtidos, as fontes de contaminação de hidrocarbonetos e, especificamente, HPAs estariam representadas pelo canal de navegação do Porto Interno e a área de atividades industriais do ZIP (figura 8).

As estações localizadas na ZIP, apesar de menos relacionadas diretamente ao movimento de embarcações, destaca-se pelo potencial risco de contaminação por combustíveis (principalmente, os derivados mais leves do petróleo, fonte básica do HPAs) proveniente do transporte terrestre e ferroviário, além da presença de inúmeras indústrias e distribuidoras de derivados do petróleo (Minagás, Ultragás, Copagás, Novogás, Tequimar, Norte Gás Butano, Petrobrás e TECOM).

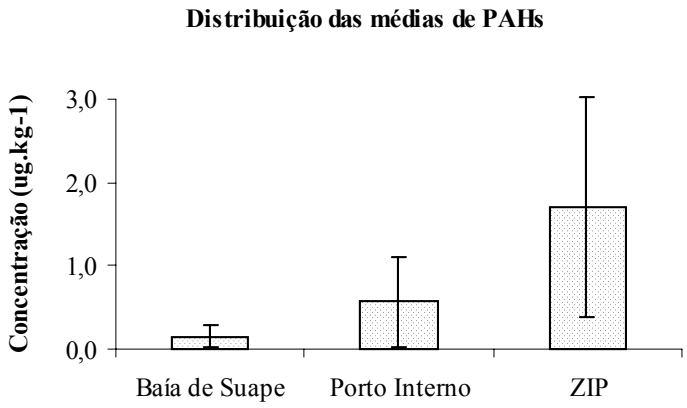


Figura 8. Distribuição das concentrações médias do HPAs totais amostrados nos sedimentos superficiais nos grupos estudados.

Na Baía de Suape, a estação 1 apresentou concentração mais elevada (0,318μg.g^{-1}), acima da média do referido grupo (0,144±0,127μg.g^{-1}), provavelmente em função da presença de pequenas embarcações atracadas no local e do lançamento de esgoto doméstico proveniente da Vila de Suape. Segundo Haynes & Johnson (2000), 37% dos produtos de petróleo no mar, são provenientes do aporte urbano e industrial; e, o primeiro, vale destacar, é bastante representativo (Clark, 2001).

No entanto, a Baía de Suape apresentou as menores concentrações de HPAs totais e dois aspectos poderiam ser inferidos. Primeiro, que as baías são naturalmente menos abrigadas do que canais portuários, o que facilitaria a dispersão dos poluentes pela turbulência gerada pela ação das correntes e ventos. Nishigima *et al.* (2001) e Botello *et al.* (1998), estudando portos, respectivamente, em Santos e Cananéia (Brasil) e Salina Cruz (México), ressaltaram que o padrão de distribuição poderia estar realmente relacionado à circulação de correntes costeiras. Outro aspecto, também indicado por esses autores, é a associação da distância da fonte de contaminação com as concentrações encontradas, situação que se pode considerar para a localização das estações da Baía de Suape em comparação as situadas no Porto.

O Porto Interno apresentou as mais altas concentrações nas estações 7 e 9 (1,479 e 0,899μg.g^{-1}, respectivamente), provavelmente devido à localização mais abrigada destas, sujeita à circulação mais restrita, e a presença de sedimento proveniente da dragagem do canal portuário, com conseqüente acúmulo de contaminantes. Como encontrado por Nishigima *et al.* (2001), sugere-se que estações localizadas dentro do canal portuário, com

mais limitada circulação das águas e maior influência antropogênica, seriam responsáveis por teores mais altos de contaminantes.

A estação 8, apesar de localizada no porto interno, apresenta baixo teor de HPAs (0,083μg.g^{-1}), provavelmente em função das alterações do teor de contaminantes pelo processo de dragagens periódicas.

Nos pontos localizados nos estuários dos rios Massangana e Tatuoca (Estações 10 e 11), as concentrações de HPAs totais foram mais baixas (0,455 e 0,340μg.g^{-1}, respectivamente), provavelmente em função da menor influência de embarcações.

Os maiores valores de HPAs totais encontrados para a ZIP sugerem que a concentração está provavelmente relacionada à proximidade da fonte, semelhante às conclusões encontradas por Nishigima *et al.* (2001), Baumard *et al* (1998) e Hong *et al.* (1995), já citadas. A maior concentração de HPAs totais foi encontrada na estação 16 (3,124μg.g^{-1}), estação localizada próxima à movimentação de carga por linha ferroviária. As estações 12, 14 e 17 também apresentaram valores altos em relação ao grupo (2,465; 2,104 e 2,426μg.g^{-1}). Estas estações estão localizadas em uma área queimada com óleo para início das obras da termelétrica, no terminal de veículos e uma fazenda de coco, respectivamente.

As médias das concentrações de HPAs totais pertenceram a uma população normal (p=0,15), no entanto, não apresentam variância homogênea. Segundo teste estatístico não paramétrico Kruskal Wallis, foi constatado que não há diferença significativa (F=3,25; p= 0,20)[1] entre os grupos analisados: Baía de Suape, Porto Interno e ZIP.

O parâmetro percentual de Corg, relacionado com os HC (HPAs e HPT), também não apresentou diferença quanto às estações nos grupos analisados, com F= 0,82 e p=0,46 (Kruskal Wallis).

As concentrações de HPAs totais encontradas para o CIPS e entorno são similares às encontradas para outros portos no Brasil e no mundo sujeitos a impactos semelhantes. Zanardi *et al.* (1992), no Porto de São Sebastião (Brasil), Pellegrini *et al.* (1999), no porto de Viareggio, Itália e, Nishigima *et al.* (2001) em Cananéia, Brasil, apresentam concentrações semelhantes e consideradas baixas quando comparadas a outros portos (tabela 7).

[1] Teste *Kruskal Wallis.*

Tabela 7. Valores médios registrados de HPAs totais ($\mu g.g^{-1}$) nos sedimentos em outras áreas portuárias no Brasil e no mundo.

Localização	Características	Concentração	Autores
Cananéia (Brasil)	Mangue	<l.d.	Nishigima, 1999.
São Sebastião (Brasil)	Terminal de óleo	<l.d.	Zanardi, 1992.
Santos (Brasil)	Região industrial	<l.d.	Bícego, 1988.
Santos (Brasil)	Região portuária e industrial	0,1 – 42,4 $\mu g.g^{-1}$	Nishigima, 1999.
Porto de Suape (Brasil)*	Região portuária e industrial	0,028 - 3,124$\mu g.g^{-1}$	
Região do Golfo (Kuwait)	Refinarias	1,3 – 175,0 $\mu g.g^{-1}$	Fowler *et al.*, 1993.
Porto Xiamen (Japão)	Região portuária	2,9 – 61,0 $\mu g.g^{-1}$	Hong *et al.*, 1995.
Porto Victoria (Itália)	Região portuária	1,2 – 454,0 $\mu g.g^{-1}$	Hong *et al.*, 1995.
Porto Viareggio (Itália)	Região portuária	Até 3,8 $\mu g.g^{-1}$	Pellegrini *et al.*, 1999.

Tabela adaptada de Nishigima *et al.*, 2001. Limite de detecção (l.d.) = 0,0721$\mu g.g^{-1}$). * = Intervalo deste trabalho.

No entanto, quanto ao nível de contaminação, como citado por Machado (1996), não existe um consenso sobre o limite para as concentrações de HPAs totais que definiria um ambiente contaminado. Este autor encontrou, como valores sugeridos para áreas não poluídas, valores inferiores a 2,0$\mu g.g^{-1}$, 10,0$\mu g.g^{-1}$e 35,0$\mu g.g^{-1}$, como causa da mortalidade de 50% da biota aquática.

Segundo os resultados obtidos por Baumard *et al.,* em 1998, os sedimentos de portos, com grande atividade de navegação, apresentavam elevados níveis de HPAs totais. Esses níveis encontrados oscilaram entre 1,7 a 8,4 $\mu g.g^{-1}$. Esses autores também indicaram que níveis < 1$\mu g.g^{-1}$ corresponderiam a portos com baixa contaminação e, portos com níveis moderados, < 0,001 $\mu g.g^{-1}$. Os portos brasileiros citados acima (tabela 7), desse modo, poderiam ser caracterizados como portos de baixa contaminação e os demais, em outras regiões do mundo, de baixo a moderadamente contaminados.

O CIPS, com teores oscilando entre 0,028 e 3,124$\mu g.g^{-1}$, seria caracterizado como moderadamente contaminado, nas áreas Baía de Suape e no Porto Interno; e, como área com alto nível de contaminação, na região industrializada do porto (ZIP).

Como importantes variáveis para o entendimento das concentrações de HC no

sedimento, podem ser citados a distribuição da granulometria e o teor de M.O.. Alto conteúdo de M.O. e alto percentual da fração fina do sedimento são conhecidos por fixar contaminantes, podendo reduzir a sua disponibilidade no ambiente aquático (Baumard *et al*, 1998).

De acordo com Neff (1979) *apud* Botello *et al.* (1998), os HPAs, principalmente em suas frações de maior peso molecular, tendem a se associar com o sedimento através da adsorção a M.O., portanto, altos percentuais de fração fina de sedimento e material orgânico, geralmente representam elevadas concentrações de HPAs.

A representação da relação entre os teores da fração de finos e Corg, encontrados para o CIPS, estão demonstrados nas figuras 9a e 9b.

Os resultados mostraram uma relação linear pouco significativa e inversa entre a concentração de HPAs e o percentual de finos (r= -0,48), diferentemente do esperado. No entanto, a constância do aporte e circulação restrita dentro dos portos, poderia explicar esses resultados, como citado em trabalhos de Botello *et al.* (1998), para o porto de Salina Cruz, México e de Pellegrini *et al* (1999), que encontraram alta concentração de HPAs dentro dos portos mesmo com alta percentagem de areia.

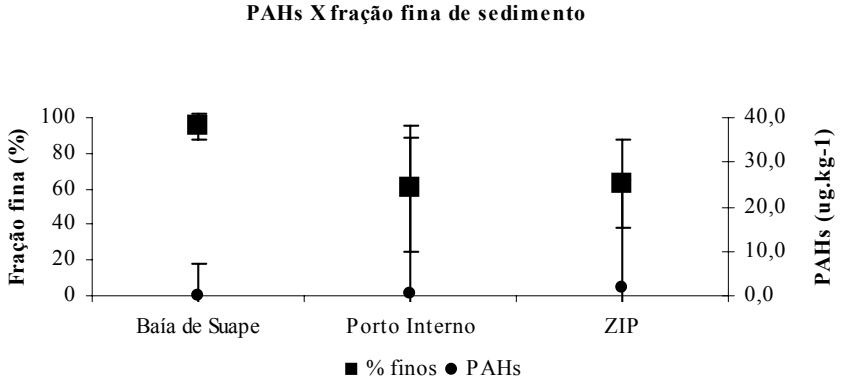


Figura 9a. Esquema gráfico da correlação entre HPAs totais e o percentual da fração fina dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.

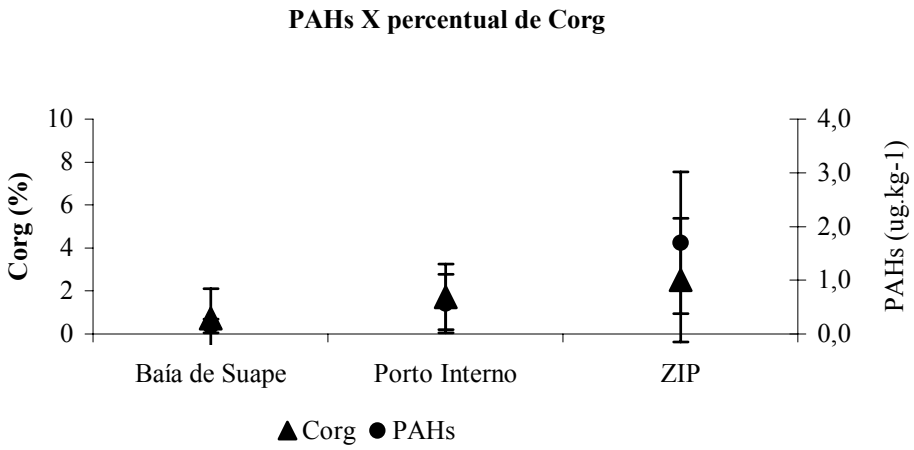


Figura 9b. Esquema gráfico da correlação entre HPAs totais e o percentual de carbono orgânico nos sedimentos superficiais amostrados pelos grupos estudados.

Quanto ao percentual de Corg e concentração de HPAs, foi encontrada uma relação significativa e positiva (r= 0,57), semelhante ao encontrado para outras áreas portuárias no mundo. Botello *et al.*(1998) encontrou uma relação de R^2=0,70 entre concentração de HPAs e percentual de Corg, com maiores concentrações dentro do porto. Kim *et al.* (1999) também encontraram significativa correlação para a Baía de Kyeonggi (Coréia) e associaram as concentrações de HPAs às amostras de sedimento influenciadas pela área costeira e ribeirinha. Dessa relação se pode inferir, portanto, a origem antropogênica para os HPAs totais.

Como citado, seria complicado determinar o grau de contaminação encontrado para o Porto de Suape, em uma escala preestabelecida, já que não há um consenso de concentração limite. No entanto, vale ressaltar que os HPAs totais raramente são encontrados como produto de biossíntese e apresentam alta toxicidade para a biota (Nishigima *et al.*, 2002). São formados principalmente por processos de incompleta combustão de produtos refinados de petróleo e apresentam alto peso molecular, sendo acumulado constantemente no ambiente como resultado de uma ação antropogênica. Desse modo, a presença de HPAs representa indício de ambiente contaminado e, aliado a sua natureza, com grau de risco para a biota e seres humanos (Haynes & Johnson, 2000; Nishigima *et al.*, 2002).

5.2.2 HTP nos sedimentos superficiais do CIPS

A concentração total de hidrocarbonetos de petróleo (HPT), encontrada para o sedimento superficial em Suape, variou de 0,934 a 2,379μg.g^{-1} (peso seco), apresentando valor médio de 1,334± 0,317μg.g^{-1} (tabela 5).

A Baía de Suape apresentou teores para o HPT de 1,198 e 1,317 μg.g^{-1} e valor médio de 1,243 ± 0,085 μg.g^{-1}. Na área interna do Porto de Suape, a variação foi de 1,1 a 2,4 μg.g^{-1} e valor médio de 1,5 ± 0,5 μg.g^{-1}. Na ZIP, a variação foi de 0,9 a 1,4 μg.g^{-1}, com média de 1,2 ± 0,2μg.g^{-1}.

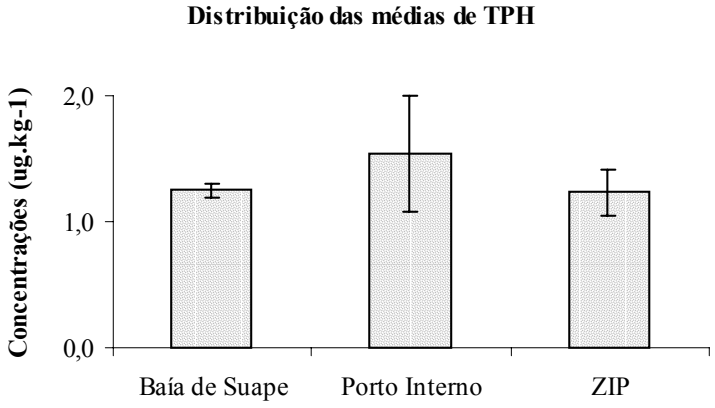


Figura 10. Distribuição das concentrações médias do HPT amostrados nos sedimentos superficiais nos grupos estudados.

A distribuição encontrada para a fração aromática (HPAs) apresentou um aumento de suas concentrações da Baía de Suape em direção ao Porto Interno e voltando a decrescer no sentido da ZIP, ou seja, Baía de Suape < Porto Interno > ZIP (figura 10).

No entanto, essa distribuição também corresponde ao esperado para a relação encontrada entre proximidade da fonte e o aumento das concentrações de HPT, como indicado nos estudos de Adeniyi & Afolabi (2002) para portos industriais. Tanto o Porto Interno e ZIP no CIPS, representam ambas fontes importantes para o HPT: o Porto Interno

em função ao próprio movimento de embarcações e transferência de carga, incluindo derivados de petróleo (atividades de *transhipment*); e, a ZIP, devido as atividades industriais, incluindo transporte terrestre e os procedimentos das companhias de distribuidoras de derivados de petróleo.

Segundo a proposta por Goldberg (1976) *apud* Metwally *et al.* (1997), os sedimentos marinhos seriam classificados em três grupos, de acordo com os níveis de HTP, sendo: de 1 a 4 $\mu g.g^{-1}$ em sedimentos oceânicos não poluídos; < 100 $\mu g.g^{-1}$ em sedimentos costeiros; e, acima de 12000 $\mu g.g^{-1}$, em sedimentos altamente poluído. Dentro dessa classificação, verificou-se uma condição abaixo da considerada como poluída para os teores médios encontrados no CIPS.

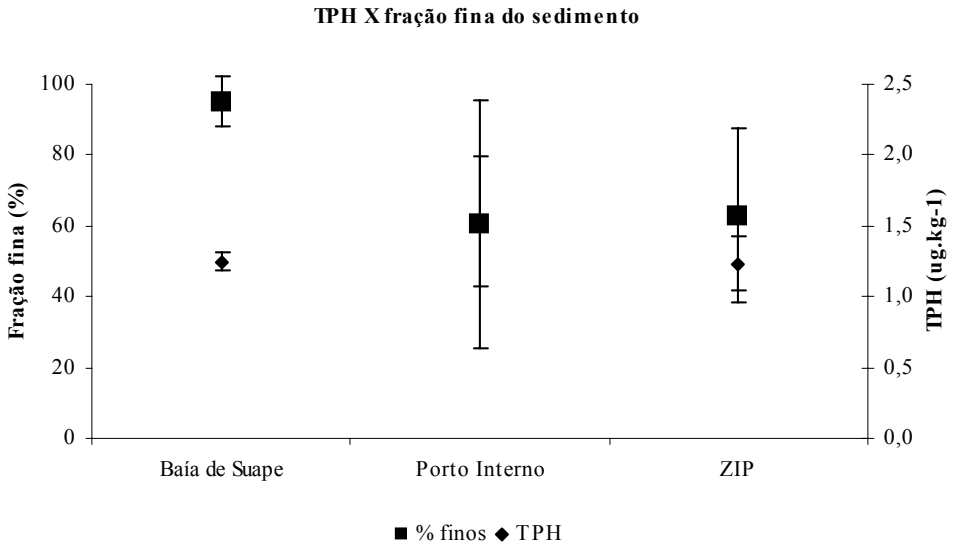
De modo semelhante aos resultados obtidos para o HPAs, foi observado padrão de normalidade para a distribuição amostral, no entanto, heterogeneidade na variância (não homoscedástica). E também, de maneira similar, foi observada uniformidade quanto à distribuição do HPT nos grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno e ZIP), já que não foi inferida estatisticamente diferença significativa entre suas concentrações ($F=1,47$; $p=0,48$, $\alpha=0,05$)[1].

Essa uniformidade na distribuição pode ser observada através da figura 10, onde se percebe pequena variação entre a médias dos grupos (Baía de Suape, Porto Interno e ZIP). A elevação da média do Porto Interno pode ser entendida em função da concentração encontrada na estação 7 ($2,4 \mu g.g^{-1}$), duas vezes maior que todas as demais estações estudadas (tabela 5).

O enriquecimento da concentração na estação 7 está atrelado a dois fatores: primeiro, a sua localização abrigada, portanto, com circulação mais restrita para dispersão de contaminantes; e, segundo, devido ao acúmulo de sedimento dragado que recebe do canal portuário, portanto, possivelmente contaminado.

O HPT e o percentual de finos apresentaram relação também inversa, como para os HPAs totais, no entanto significativa ($r= -0,67$). O Corg apresentou relação diferente da esperada, segundo estudos de Schreier *et al* (1999), sua relação mostrou-se não significativa ($r= 0,09$). Segundo os estudos de Metwally *et al.* (1997), o que poderia ser inferido é que os níveis do HPT seriam governados principalmente pela proximidade da fonte e não somente por características físicas e geoquímicas do sedimento. As figuras 11a

[1] Teste utilizado *Kruskal Wallis*



e 11b ilustram essa relação.

Figura 11a. Esquema de gráfico de correlação entre o HPT e o percentual da fração fina dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.

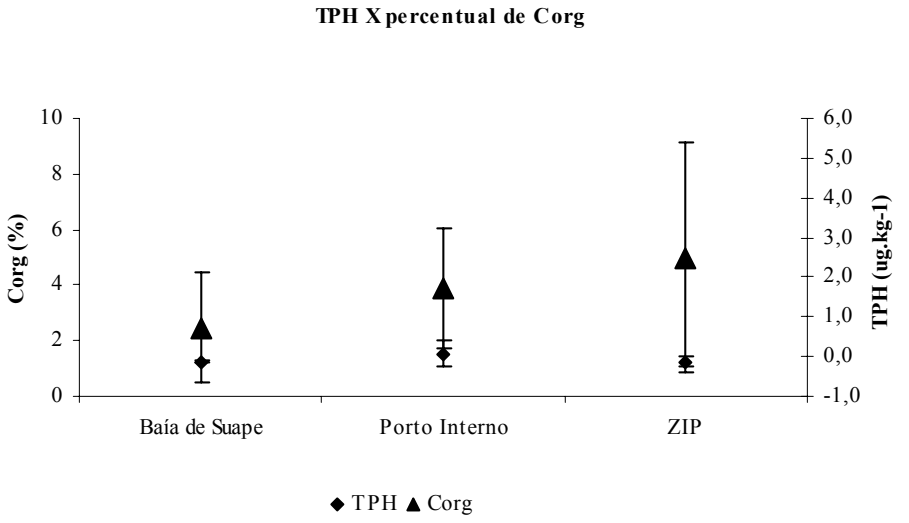


Figura 11b. Esquema gráfico da correlação entre o HPT e o percentual de carbono orgânico dos sedimentos amostrados pelos grupos estudados.

5.3 Metais traço em sedimentos

Os metais traço foram determinados em amostras de sedimento superficial coletados nas estações localizadas na Baía de Suape, Porto Interno e ZIP, tendo a coleta sida feita concomitante a dos hidrocarbonetos (HPAs totais e HPT). No entanto, o estuário de Barra de Jangada foi acrescido às áreas em estudo como local-controle. Este estuário apesar de não estar isento de impacto antrópico, encontra-se distante da influência portuária, portanto, de fontes similares às encontradas na área de abrangência desse estudo.

Os metais pesados quantificados foram Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Suas concentrações estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8. Concentrações (mg. kg^{-1}) dos metais traço em sedimentos superficiais da área estudada.

	Estações	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Co
Baía de Suape	1	55,8	67,0	14,9	6,8	0,4	3,2	4,6
	3	8,6	5,2	1,9	1,1	< l.d.	0,5	0,7
	4	37,0	16,7	8,8	2,3	< l.d.	0,6	2,6
	5	17,5	7,0	3,5	1,4	< l.d.	0,4	1,4
Média desvio		29,7±21,0	24,0±29,1	7,3±5,9	2,9±2,6	0,0±0,3	1,1±1,4	2,3±1,7
Porto Interno	6	33,5	10,6	5,5	2,8	0,5	0,6	2,6
	7	66,4	20,6	36,5	44,1	12,6	7,9	7,1
	8	16,0	8,3	3,9	11,8	0,6	0,5	0,3
	9	37,3	17,5	13,9	12,5	2,7	2,6	0,3
	10	58,4	26,1	32,4	16,3	10,0	6,9	< l.d.
	11	51,4	22,2	15,3	17,4	4,7	3,8	0,1
Média desvio		43,8±18,5	17,5±6,9	17,9±13,6	17,5±14,0	5,2±5,1	3,7±3,1	1,7±2,8
ZIP	12	55,0	58,2	18,5	12,5	1,8	4,0	0,1
	14	42,5	19,5	17,8	21,8	5,5	4,7	4,8
	15	27,1	9,6	1,9	2,4	1,6	0,5	1,5
	16	38,6	25,8	22,4	29,5	9,3	6,1	3,1
	17	30,5	12,4	30,4	19,2	0,1	0,2	4,6
	18	74,4	40,3	34,0	23,9	6,5	10,0	7,1
Média desvio		44,7±17,6	27,6±18,6	20,8±11,3	18,2±9,6	4,1±3,5	4,3±3,7	3,5±2,5
Controle	BJ1	18,1	1,0	9,6	10,5	0,8	0,4	1,0
	BJ2	10,9	1,9	6,5	17,6	0,6	0,1	0,8
	BJ3	31,4	6,1	17,4	3,4	0,2	1,5	2,5
	BJ4	31,3	7,4	11,3	2,3	1,4	1,2	2,2
Média desvio		22,9±10,2	4,1±3,1	11,2±4,6	8,5±7,1	0,8±0,5	0,8±0,7	1,6±0,9
MÉDIA		37,1,±18,5	19,2±17,7	15,3±11,0	13,0±11,2	2,9±3,8	2,8±3,0	2,4±2,2

Limite de detecção (l.d.) Pb= 0,17; Co= 0,04; Zn= 0,02; Mn= 0,0004; Cr= 0,003; Ni= 0,03; Cu= 0,002 mg. kg^{-1}.

As concentrações dos metais traço apresentaram amplo intervalo. As médias, para todas as estações nas diferentes áreas (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e Controle), oscilaram como segue: Mn apresentou média geral de 37,1±18,5mg.kg^{-1}; o Pb, 19,2±17,7 mg.kg^{-1}; Zn, 15,3±11,0 mg.kg^{-1}; Cr, 13,0±11,2 mg.kg^{-1}; Ni, 2,9±3,8 mg.kg^{-1}; Cu, 2,8±3,0 mg.kg^{-1} e Co, 2,4±2,2 mg.kg^{-1} (tabela 8).

Comparando as médias encontradas para outras áreas portuárias no mundo, sujeitas a impactos semelhantes, nota-se que as concentrações para o CIPS podem ser consideradas baixas (tabela 9).

Tabela 9. Comparação entre as concentrações médias de metal traço (mg. kg^{-1}) em sedimentos superficiais do CIPS e em portos, ambientes não afetados e sistemas poluídos.

Condição	Áreas	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Co	Autores
Considerados contaminados	Porto Kembla (Austrália) em 1993	-	484,0	1290,0	203,0	-	1468,0	-	Zhijia He & R. J. Morrison (2001)
	Visakhapatnam (Índia)	182,0-670,0	78,1-82,1	71,1-208,0	NQ	17,7-42,0	25,3-50,5	10,4-25,9	Vegunopala Rao & Vegunopala Rao (1997)
Considerados não contaminados	Média mundial	-	20,0	95,0	100,0	-	48,0	-	Zhijia He & R. J. Morrison (2001)
	Costa Oeste (Austrália)	-	21,0	40,0	38,0	-	6,0	-	Zhijia He & R. J. Morrison (2001)
	CIPS (Brasil)*	37,1	19,2	15,3	13	2,9	2,8	2,4	

Tabela adaptada de Zhijia He & R. J. Morrison (2001). * Este trabalho. – não quantificado.

No entanto, trabalhos anteriores realizados no CIPS e entorno já citavam concentrações de risco para a área. UFPE/FADE (1999) encontrou índices de contaminação para o Hg, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn e Cr na área costeira (próxima ao píer de cargas líquidas) e a montante dos estuários dos rios Massangana e do Ipojuca. Estes metais, classificados nesse estudo através dos limites da EPA, *Environmental Protection Agengy,* (1996) foram indicados dentro do Nível de Efeito Limiar (NEL) e o Hg também dentro do Limiar de Toxicidade (LT). O estuário do rio Ipojuca foi indicado, ainda, como moderadamente poluído pelo Fe.

Levantamento da UFPE (1998) encontrou baixo grau de contaminação para os metais analisados, com exceção do Fe no estuário do rio Ipojuca (4,6 mg. kg^{-1}), classificado como moderadamente poluído.

Teódulo (2003) indicou que as concentrações obtidas no CIPS ainda representam pequena contribuição antropogênica, com concentrações elevadas apenas para o Cd, segundo referencia para os solos agrícolas e industriais da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo), (2001). Indicou também, em seus estudos, que as concentrações mais substanciais estão na abertura total do sedimento, portanto, representa ainda pequena ameaça, pois, esse ataque sendo mais efetivo, extrai íons retidos além da fração biodisponível.

Teódulo (2003) encontrou, como médias gerais para o CIPS, entre outros metais traço analisados: Cr, 3,9mg.kg^{-1}; Cu, 43,2 mg.kg^{-1}; Mn, 484,6 mg.kg^{-1}; Ni, 15,4 mg.kg^{-1}; Pb, 6,9 mg.kg^{-1} e Zn, 41,8 mg.kg^{-1}.

No entanto, a classificação e estabelecimento de limites de concentração de metais traço para sedimento em ambientes aquáticos, principalmente em áreas tropicais, apresenta certa dificuldade em função da ausência de padrões. A maioria dos trabalhos define os teores de contaminantes no alimento, em detrimento dos compartimentos ecológicos como um todo. Neste trabalho, serão considerados os dados da CETESB (2001) para solos (tabela 10) e padrões da EPA e FDEP, *Florida Departament of Environmental Sciences Ltd.* (tabela 11).

Tabela 10. Valores orientadores para solos (mg. kg^{-1}) no Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

	Valores orientadores				
	Intervenção				
	Agrícola			Residencial	Industrial
Elemento	Referência	Alerta	APMax		
Pb	17	100	200	350	1200
Co	13	25	40	80	100
Cu	35	60	100	500	700
Cr	40	75	300	700	1000
Ni	13	30	50	200	300
Zn	60	300	500	1000	1500

Com base no valor de intervenção para solos no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima (APMax).
Tabela obtida em UFPE/FADE (1999).

Tabela 11. Valores críticos de referencia para indicar potencial de efeito ecológico adverso de metais no sedimento.

Metal	Limiar de toxicidade* (mg. kg^{-1}) EPA (1996)	Nível de efeito limiar** (ppm) FDEP (1994)	Nível de efeito provável*** ($mg.kg^{-1}$) FDEP (1994)
Cr	-	52,3	160,0
Cu	34,0	18,7	108,0
Pb	47,0	30,2	112,0
Ni	21,0	15,9	42,8
Zn	150,0	124,0	271,0
Hg	0,15	0,13	0,696

Considerado 1% de C no sedimento. * ETs; ** TEL; *** PEL, siglas em inglês. UFPE/FADE (1999).

O Mn será avaliado através do critério da EPA para avaliação do *Great Lake Harbor Sediments***:**

- sedimento não poluído <300 $mg.kg^{-1}$;
- moderadamente poluído entre 300 e 500 $mg.kg^{-1}$, e
- muito poluído >500 $mg.kg^{-1}$.

Comparativamente, as médias gerais do CIPS se apresentaram abaixo do limite de risco. O Pb apresentou-se também acima dos limites LT e NEL (tabela 11) para as estações 1, 12 e 18 (67,0; 58,2 e 40,3mg. kg^{-1}, respectivamente). As concentrações e limites serão mais bem discutidos posteriormente dentro de cada agrupamento dos metais traços quantificados nesse trabalho.

Considerando a distribuição geral dos metais, as estações localizadas na Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e área controle apresentaram um padrão mais ou menos similar. As maiores médias se distribuíram no Porto Interno e ZIP, o que poderia ser definido como: Baía de Suape < Porto Interno ≤ ZIP >área controle.

A concentração de muitos metais traço decresce com aumento da distância das estações amostradas em relação à descarga de efluentes industriais (Metwally *et al.*, 1997; Schintu & Degetto, 1999). Também de maneira similar aos padrões esperados para HC, as amostras de solo, localizadas próximo a áreas produtoras de petróleo, obedecem a tendência

de maior concentração de metais pesados. Desse modo, geralmente há diferença significativa entre os metais nas diferentes estações e o controle, como ressaltado por Adeniyi & Afolabi (2002) em seu estudo na Ijora, Nigéria.

Para o CIPS, no entanto, não houve diferença significativa entre as diferentes áreas (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e o controle) para a maioria dos metais quantificados, com exceção do Pb e Ni. Essa similaridade, entre as áreas e as pequenas concentrações encontradas para as médias totais dos metais, poderia levar a inferir que os teores indicam apenas o aporte natural. Entretanto, as estações dentro dos grupos demonstram diferenças consideráveis (tabela 8).

A distribuição de metais pesados em depósitos marinhos segue as características geoquímicas desses últimos. Segundo Salomons & Förstner (1984), a concentração dos metais é influenciada pela textura do sedimento, conteúdo de lama, Corg, Fe(OH) e carbonato, tendo os minerais lamosos uma grande responsabilidade sob a adsorção desses contaminantes (Owen & Sandhu, 2000).

Considerando todas as estações nos diferentes grupos, foi encontrada correlação significativa, no entanto, inversa entre o percentual de finos e a maior parte dos metais traço considerados neste trabalho. As correlações oscilaram entre r=-0,51 a r=-0, 90, exceto para o Pb (r=-0,27) que se mostrou também inverso, mas pouco significativo (tabela 12).

Tabela 12. Matriz de correlação entre as concentrações de metais e os percentuais da fração fina dos sedimentos e de matéria orgânica determinados nos sedimentos superficiais do CIPS.

	%de finos	% MO oxid	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni	Cu	Co
%de finos		-0,85	-0,68	-0,27	-0,90	-0,84	-0,87	-0,78	-0,51
% MO oxid			0,55	0,24	0,80	0,63	0,61	0,64	0,45
Mn				0,74	0,78	0,54	0,67	0,87	0,53
Pb					0,42	0,21	0,24	0,55	0,28
Zn						0,76	0,74	0,81	0,59
Cr							0,83	0,73	0,53
Ni								0,87	0,39
Cu									0,52
Co									

As concentrações sublinhadas correspondem às correlações pouco significativas. $p < 0,05$.

Entre o percentual de M.O. e a concentração dos metais, foram encontradas correlações significativas e positivas para a maioria dos metais traço, variando em uma faixa de r=0,55 até r=0,80, com exceção para o Pb e o Co (r=0,24 e r=0,45, respectivamente) (tabela 12).

Essa significativa relação entre a maioria dos metais e a M.O. e a pequena entre estes e a fração fina do sedimento poderia sugerir a origem antropogênica e aporte contínuo dos metais quantificados na área. A baixa relação entre o percentual da fração fina do sedimento e os metais poderia inferir ainda a dificuldade desses contaminantes marcarem as características sedimentológicas em função da constância das dragagens.

Foi encontrada ainda alta correlação entre os metais quantificados. Baptista Neto *et al.* (2000) e Schintu & Degetto (1999) sugerem que essa correlação significativa pode significar origem similar ou comum e/ou mecanismos semelhantes de enriquecimento para esses elementos. As correlações nos diferentes grupos (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle) também seguiram este mesmo padrão, podendo inferir inclusive sobre a distribuição encontrada para os metais.

A maioria dos metais traço apresentou relações significativas entre si. As mais significativas foram entre o Mn e os demais metais traço analisados. O Pb e o Co apresentaram relação pouco significativa, o primeiro principalmente com o Zn, Cr, Ni e Co (r=0,42; r=0,21; r=0,24; r=0,28, respectivamente) e, o Co e com o Ni (r=0,39).

A relação do Mn com os demais metais no sedimento superficial sugere sua eficiência como aprisionador de outros elementos. Baptista Neto *et al.* (2000) considerou a

possibilidade que, este metal junto a M.O., se envolva em processo redox proporcionando o enriquecimento de outros metais para o sedimento.

No entanto, segundo Förstner & Wittmann (1981), apesar dos metais preferirem sedimentos finos e material orgânico (Corg), a variação espacial da concentração do metal pode refletir a mistura de sedimentos e de contaminações de origens diferentes. Desse modo, a origem pode estar associada a diversos fatores (Baptista Neto *et al.*, 2000), como indicado na tabela 13.

Tabela 13. Principais fontes antrópicas de metais pesados para o ambiente marinho (modificado de Förstner & Wittmann, 1981; Pereira & Soares-Gomes, 2002).

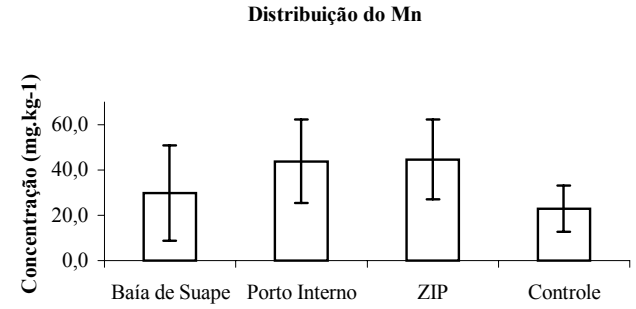
Fontes	Cu	Cr	Zn	Mn	Co	Pb	Ni
Indústria química	x	x	x		x	x	x
Indústria petroquímica		x	x			x	
Atividade agrícola	x	x	x	x	x	x	x
Indústria de plásticos		x	x			x	x
Indústria eletro-eletrônica	x	x	x			x	x
Indústria têxtil		x	x				
Indústria de papel	x	x	x			x	x
Indústria gráfica	x	x	x			x	
Indústria de bebidas	x		x				
Emissão de veículos	x	x					x
Curtume		x					
Esgotos	x		x				
Petróleo refinado	x	x	x			x	x
Portos							x

No entanto, relacionar corretamente a origem do contaminante e sua fonte é difícil em função da ampla variedade de atividades próximas às áreas afetadas. O CIPS, além do aporte urbano do entorno, é marcado por atividades industriais diversificadas e operações portuárias.

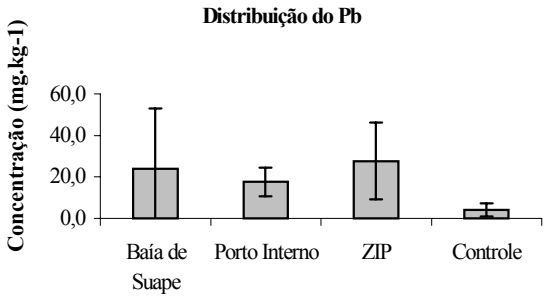
A partir dos agrupamentos aqui considerados, serão discutidas a distribuição dos metais nos grupos (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e Controle), as principais concentrações e prováveis origens e suas relações com parâmetros geoquímicos (fração fina do sedimento e Corg.).

5.3.1 Mn, Pb, Zn e Cr

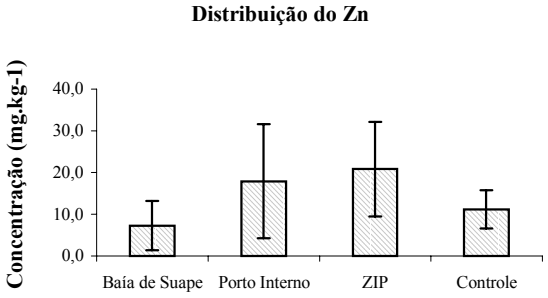
Os metais traço Mn, Pb, Zn e Cr, como citado, apresentaram as maiores médias de concentração para a área em estudo. A distribuição foi mais ou menos uniforme, com as maiores concentrações localizadas no Porto Interno e ZIP e, as menores, na Baía de Suape e área controle. A única exceção encontrada foi para o Pb que apresentou concentração média mais alta na ZIP do que no Porto Interno (figura 12 a - d).



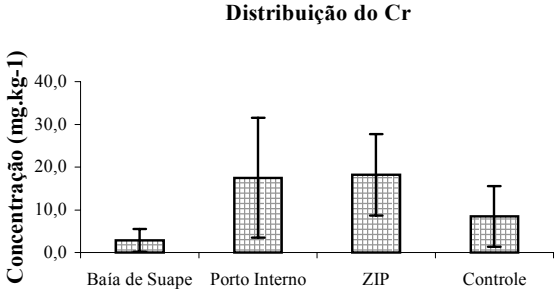
a)



(b)



(c)



(d)

Figura 12 (a - d). Distribuição das médias dos metais Mn, Pb, Zn e Cr

A Baía de Suape apresentou padrão semelhante ao encontrado para as médias totais de concentrações, podendo ser expressa como: Mn>Pb>Zn>Cr. As médias encontradas foram: Mn (29,7±21,0 $mg.kg^{-1}$), Pb (24,0±29,1$mg.kg^{-1}$), e Zn (7,3±5,9$mg.kg^{-1}$) e Cr (2,9±2,6$mg.kg^{-1}$).

Para as estações localizadas na Baía de Suape, apenas a estação 1 apresentou as maiores concentrações para os metais (Mn, 55,8mg. kg^{-1}; Pb, 67,0mg. kg^{-1}; Zn, 14,9mg. g^{-1}; e Cr, 6,8mg. kg^{-1}), seguida da estação 4, 5 e 3, com redução da concentração maior que 80%. Provavelmente, a presença de lançamento de esgoto explicaria esses resultados. Somente o Pb apresentou diferença mais representativa entre a estação 1 e as demais (cerca de 12 vezes maior).

De modo semelhante, Vegunopala Rao & Vegunopala Rao (1997) encontraram metais acima do esperado para o Porto de Visakhapatnam, Índia. Segundo estes autores, esgotos da cidade e efluentes industriais podem conter altos níveis de metais pesados e, quando estes entram nas águas portuárias, podem ser precipitados no sedimento em função geralmente das condições redutoras destes, do baixo nível de oxigênio dissolvido (OD) e alto pH, podendo resultar no enriquecimento dos metais dentro dos portos. Nessas condições metais, como o Cu, Ni, Pb e Zn, tornam-se relativamente imobilizados no sedimento.

No Porto Interno, o Mn apresentou também as mais altas concentrações e o Pb, Zn e Cr apresentaram teores muito similares entre si. As concentrações médias para o Mn foram de 43,8±18,5$mg.kg^{-1}$; para o Pb, 17,5±6,9$mg.kg^{-1}$; Zn, 17,9±13,6$mg.kg^{-1}$; Cr, 17,5±14,0$mg.kg^{-1}$. Destaca-se que a média do Mn quase dobrou (1,47 vezes) em relação à encontrada para a Baía de Suape.

As maiores concentrações se dividiram entre as estações 7 (Mn 66,4$mg.kg^{-1}$, Cr 44,1$mg.kg^{-1}$, Zn 36,5$mg.kg^{-1}$), 10 (Pb 26,1$mg.kg^{-1}$), seguida das estações 11 e 9. A estação 6 apresentou os menores teores para o Cr (2,8$mg.kg^{-1}$) e a estação 8 para o Mn, Pb e Zn (16,0$mg.kg^{-1}$; 8,3$mg.kg^{-1}$; 3,9$mg.kg^{-1}$, respectivamente).

Possivelmente, identifica-se a localização das menores concentrações nas estações 6 e 8 em função das dragagens que modificariam constantemente as características do sedimento, similar aos resultados encontrados pela UFPE (1998) e as conclusões citadas por Zhijia He & Morrison (2001).

Na ZIP, semelhante ao Porto Interno, o Mn destacou-se com as maiores concentrações (44,7±17,6mg.kg^{-1}), seguidos do Pb (27,6±18,6mg.kg^{-1}), Zn (20,8±11,3mg.kg^{-1}) e Cr (18,2±11,3mg.kg^{-1}). Novamente, a concentração média do Mn praticamente dobrou em comparação à da Baía de Suape e foi similar a do Porto Interno.

A estação 18 apresentou as maiores concentrações para o Mn e Zn (74,4mg.kg^{-1}; 34,0mg.kg^{-1}, respectivamente) e a estação 12 para o Pb (58,2mg.kg^{-1}) e 16 para o Cr (29,5mg.kg^{-1}). A estação 15 destacou-se com as menores concentrações para os referidos metais (Mn 27,1mg. kg^{-1}; Pb 9,6mg. kg^{-1}; Zn 1,9mg. kg^{-1}; Cr 2,4mg. kg^{-1}).

Na área controle, por sua vez, os metais apresentaram médias menores, como o esperado: Mn, 22,9±10,2mg.kg^{-1}; Zn, 11,2±4,6mg.kg^{-1}; Cr, 8,5±7,1mg.kg^{-1} e Pb, 4,1±3,1mg.kg^{-1}. Destaca-se que a concentração média do Pb foi inferior ao do Zn e Cr, diferentemente do observado nas áreas anteriores representadas como: Mn>Pb>Zn>Cr.

As maiores concentrações distribuíram-se para os metais Mn, Pb e Zn nas estações BJ3 e BJ4 e apenas o Cr apresentou o inverso, com as maiores concentrações nas estações BJ1 e BJ2.

Os metais aqui considerados, Mn, Pb, Zn e Cr, não apresentaram diferença significativa entre os grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle), com exceção apenas para o Pb. Os resultados estatísticos encontrados foram: Mn, F= 1,80 e p= 0,19; Pb, F=8,75 e p=0,03; Zn, F=1,70 e p=0,21; Cr, F= 2,57 e p= 0,09.

A correlação com a fração fina do sedimento sugere, segundo Baptista Neto *et al.* (2000), que os metais são significativamente associados com minerais lamosos e/ou constituintes de silte e argila do sedimento superficial.

Na área estudada, no entanto, o percentual de finos (<63μm) apresentou correlação significativa, mas inversa para os metais Mn, Zn e Cr (r= -0,68; r= -0,90; r= -0,84, respectivamente). A exceção foi para o Pb que apresentou correlação pouco significativa e inversa (r= -0,27) (tabela 12).

O percentual de M.O. apresentou correlação significativa e positiva para os metais Mn, Zn e Cr (r= 0,55; r= 0,80; r= 0,63, respectivamente), com exceção também para o Pb, que apresentou correlação baixa (r= 0,24).

Desse modo, percebe-se que a relação significativa entre os metais traço quantificados e o percentual de M.O. levam a supor o aporte antropogênico desses contaminantes.

Também, de maneira similar ao encontrado para os HC (HPAs totais e HPT), a relação significativa mas inversa entre os metais e a fração fina do sedimento, sugere como decorrente das alterações do sedimento em função das constantes dragagens e, a permanência de relativo teor, como proveniente da constância do aporte originado das operações portuárias, industrial e o aporte terrestre.

As figuras 14 a 17 apresentam esquematicamente estas relações. Percebem-se as relações inversas entre os metais (Mn, Pb, Zn e Cr) e a fração fina do sedimento, onde o aumento da concentração de um está para a redução do teor do outro. Apenas o Pb demonstra uma relação previsível para este parâmetro.

Os teores de M.O., no entanto, mostraram-se dentro de uma relação esperada. Houve uma consonância entre o aumento ou redução do percentual de M.O. e a concentração dos metais aqui considerados (figuras 13 a 16).

Dentro das concentrações dos metais traço, quantificados nesse estudo, para estes contaminantes, Mn, Pb, Zn e Cr, apenas o Pb e Cr apresentaram índices acima do limite, segundo critérios (CETESB e EPA) aqui considerados (tabelas 8 e 9).

O Pb apresentou concentração dentro do Limiar de Toxicidade e dentro do Nível de Efeito Limiar (tabela 13), para a estação 1 localizada na Baía de Suape, nas proximidades do lançamento de esgoto. Ressalta-se que, mesmo abaixo das concentrações de risco, todos os demais metais aqui analisados, também se mostraram em concentrações mais altas nessa estação e, como aporte do esgoto é constante, deve ser considerado como de risco pelas autoridades de competência.

As estações 12 e 18, localizadas na área industrial (ZIP), também se apresentaram dentro desses níveis supracitados, provavelmente em função do aporte de resíduos de óleo (área queimada com óleo para instalação da termelétrica e ponte TDR, respectivamente).

As estações 1, 4, 5 da Baía de Suape, as estações localizadas no Porto Interno, na ZIP e a estação BJ4, em Barra de Jangada, apresentaram para o Pb concentrações acima da referência para solos agrícolas, segundo critério da CETESB (2001), mas ainda não representam concentrações de risco e estão muito abaixo dos teores para áreas domésticas e industriais.

Vale destacar, no entanto, que as concentrações para o Pb, aqui levantadas, podem estar superestimadas, já que houve uma recuperação de 245,3% desse elemento no material certificado. Desse modo, mantidas as proporcionalidades, esse metal pode apresentar ainda concentrações acima dos valores de referência para solos.

O Cr, por sua vez, apresentou concentração acima da referência para solo agrícola (CETESB, 2001) apenas na estação 7. Esta estação está localizada próximo ao canal portuário na área do Porto Interno e, como já citado, recebe acúmulo de sedimento dragado, portanto, com provável contaminação das operações portuárias.

O Cr, por sua vez, apresentou recuperação de 51,8%, portanto, as concentrações quantificadas para o CIPS podem estar subestimadas. Desse modo, proporcionalmente a estação 7 e a 16, além de estar acima do valor referência para solo (CETESB, 2001), ultrapassa o valor de alerta para o solo agrícola (CETESB, 2001) e o Nível de Efeito Limiar (NEL) (FDEP, 1994). As estações 14 e 18 também ultrapassam o valor referência para o Cr em solo agrícola (CETESB, 2001).

O Zn obteve recuperação de 94,9% e, mesmo considerando a proporcionalidade para os seus resultados encontrados nesse trabalho, não apresentou alterações quanto aos limites de referência para solos agrícolas.

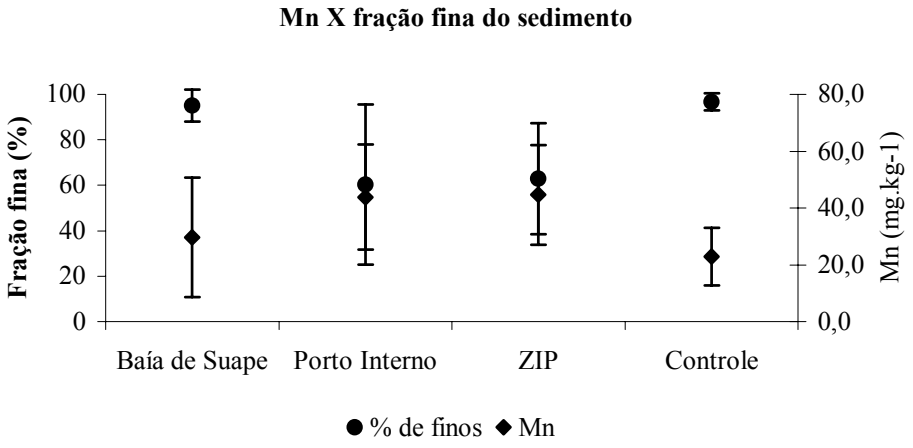


Figura 13a. Esquema gráfico de correlação entre o Mn e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

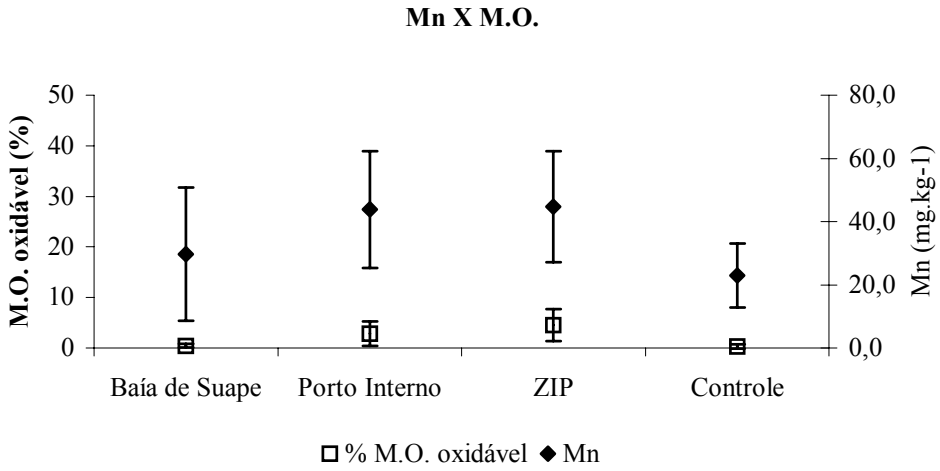


Figura 13b. Esquema gráfico de correlação entre o Mn e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.

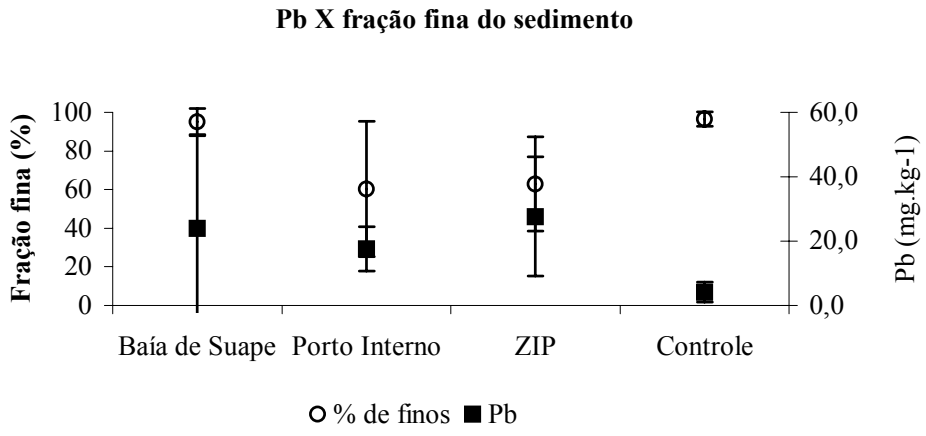


Figura 14a. Esquema gráfico de correlação entre o Pb e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

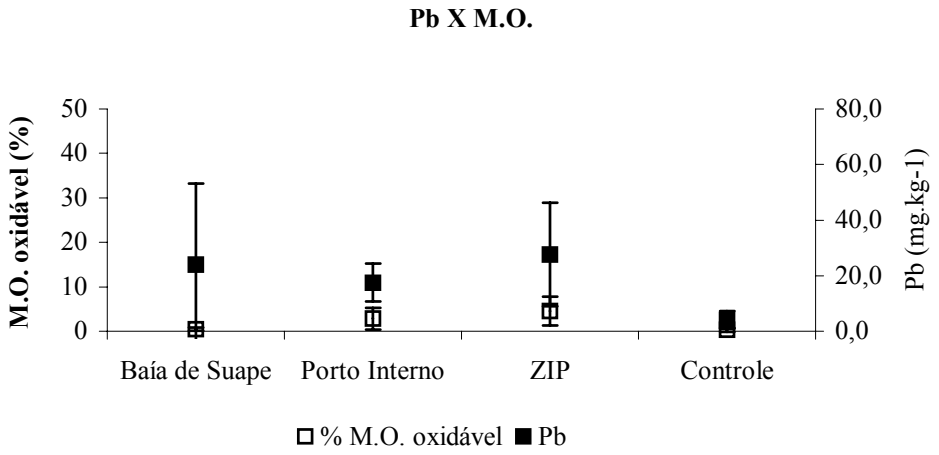


Figura 14b. Esquema gráfico de correlação entre o Pb e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.

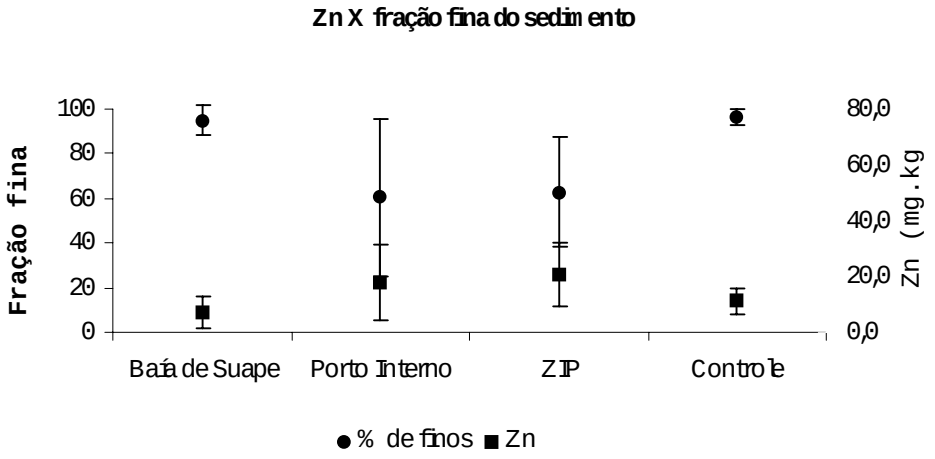


Figura 15a. Esquema gráfico de correlação entre o Zn e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

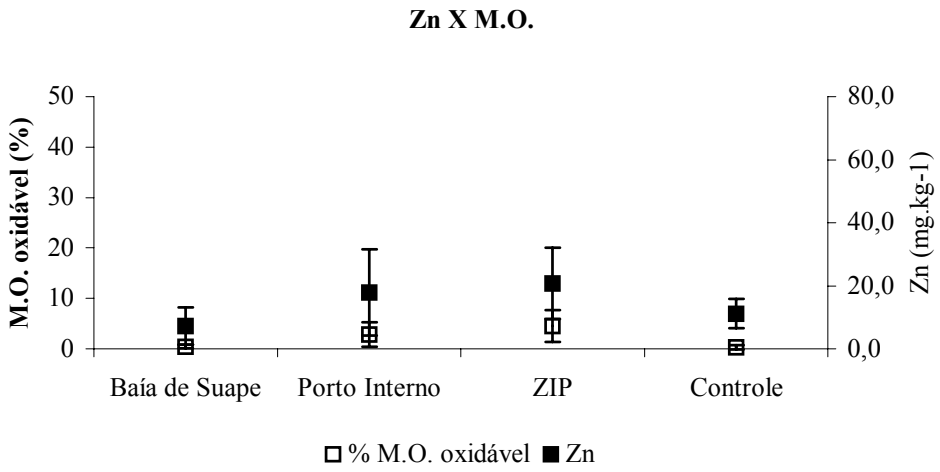


Figura 15b. Esquema gráfico de correlação entre o Zn e os percentuais de matéria orgânica e da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

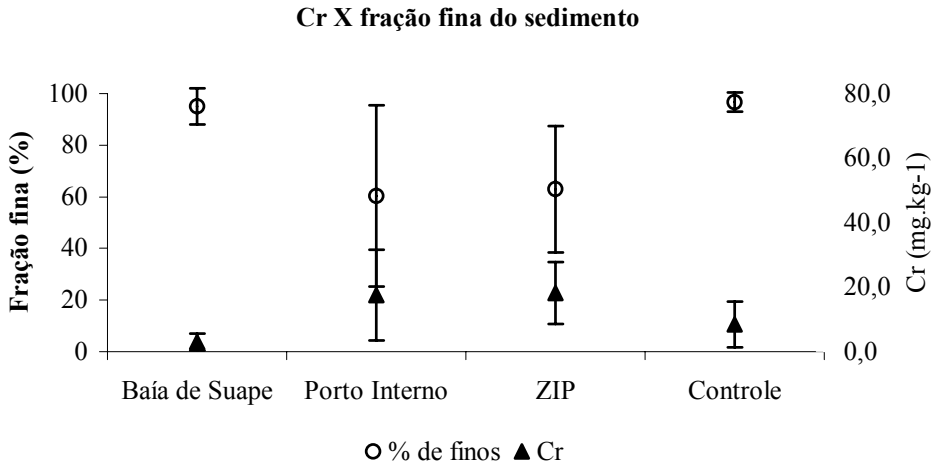


Figura 16a. Esquema gráfico de correlação entre o Cr e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

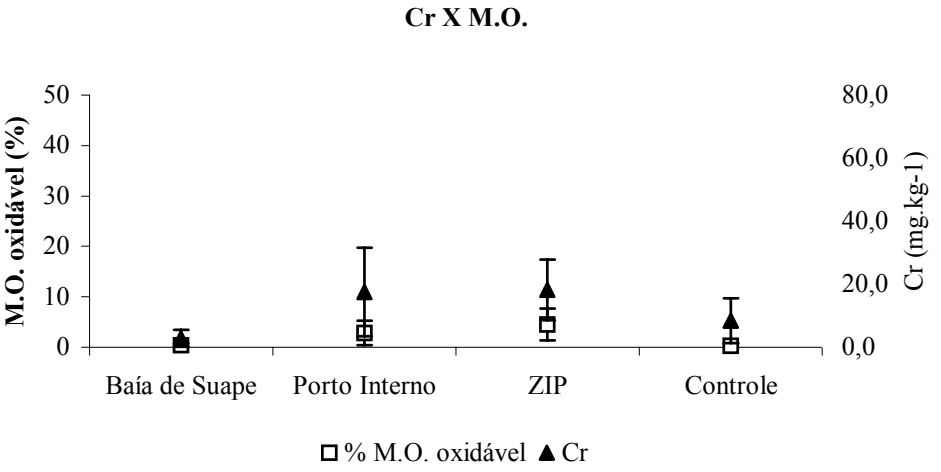


Figura 16b. Esquema gráfico de correlação entre o Cr e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.

5.3.2 Ni, Cu e Co

O metais traço Ni, Cu e Co apresentaram médias totais bastante similares: Ni 2,9±3,8mg.kg^{-1}; Cu 2,8±3,0mg.kg^{-1} e Co 2,4±2,2mg.kg^{-1}.

A distribuição também foi mais ou menos uniforme, com as maiores concentrações localizadas no Porto Interno e ZIP e as menores na Baía de Suape e área controle. A única exceção encontrada foi para o Co, semelhante à distribuição encontrada para o Pb (figura 18 a - c).

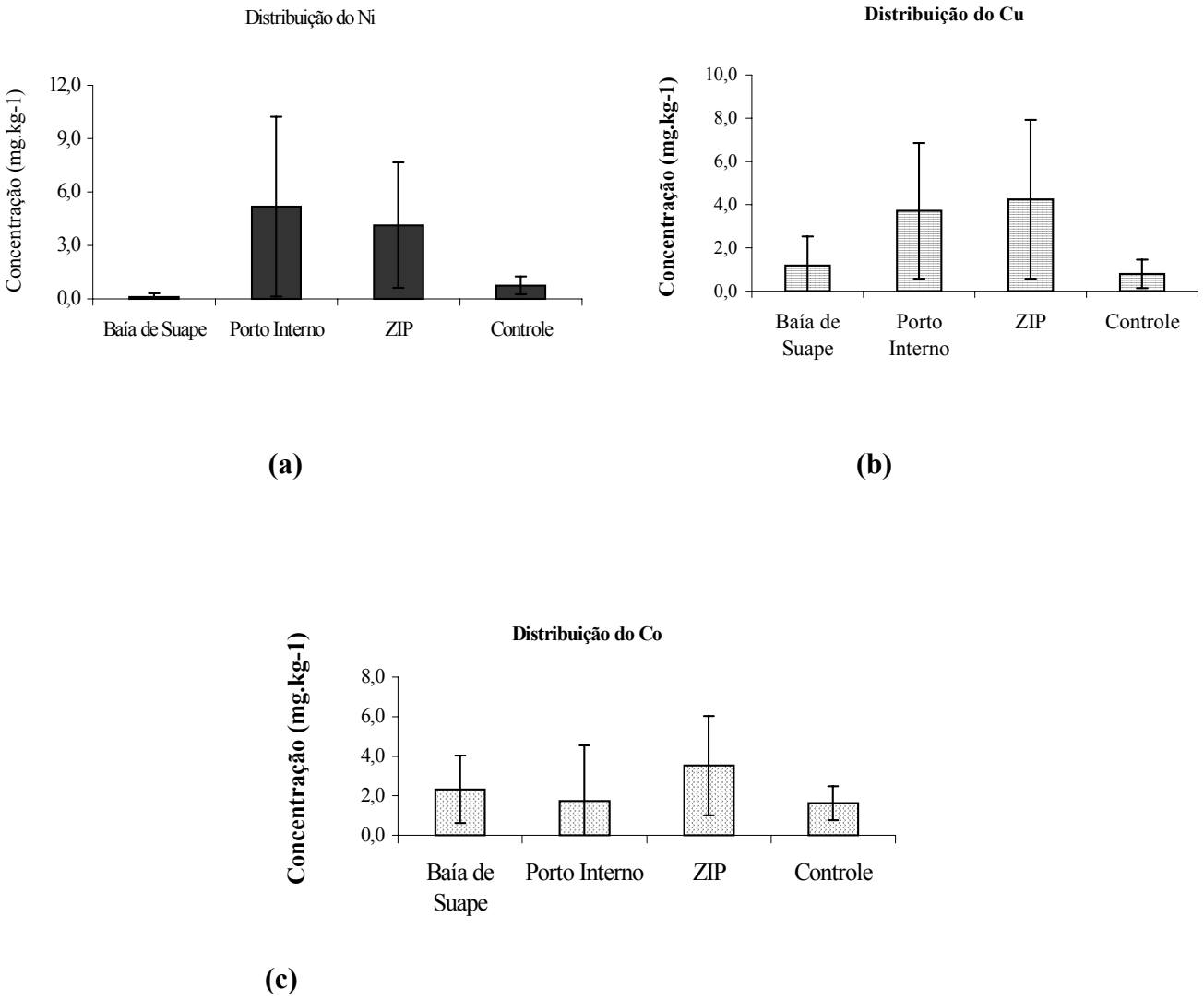


Figura 17 (a - c). Distribuição das médias dos metais Ni, Cu e Co.

Na Baía de Suape, as médias foram muito próximas, a maior foi a do Co (2,3±1,7mg. kg^{-1}), seguido do Cu (1,1±1,4mg. kg^{-1}) e Ni (de abaixo do limite de detecção±0,3mg. kg^{-1}).

A distribuição da concentração nas estações foi similar a discutida para os metais Mn, Pb, Zn e Cr. A estação 1 apresentou as maiores concentrações (Co, 4,6mg. kg^{-1}; Cu, 3,2mg. kg^{-1} e Ni, 0,4mg. kg^{-1}), seguida da estação 4, 5 e por último a estação 3, que variou de 0,0 a 0,7mg.kg^{-1}.

No Porto Interno, o Ni apresentou a maior média (5,2±5,1mg. kg^{-1}), seguido pelo Cu (3,7±3,1mg. kg^{-1}) e o Co (1,7±2,8mg.kg^{-1}). As maiores concentrações ocorreram na estação 7 para todos os metais (Ni, 12,6mg. kg^{-1}; Cu, 7,9mg. kg^{-1} e Co, 7,1mg. kg^{-1}). O Ni e Cu apresentaram concentrações decrescentes nas estações 10, 11, 9, 8 e 6. O Co apresentou a estação 6 como a segunda mais elevada (2,6mg.kg^{-1}) e as estações 8 a 11, com concentrações pequenas (de não detectáveis a 0,3mg.kg^{-1}).

Na ZIP, o Cu e Ni apresentaram médias similares (4,3±3,7 mg.kg^{-1} e 4,1±3,5mg.kg^{-1}, respectivamente), seguidos do Co (3,5±2,5mg.kg^{-1}).

As maiores médias se destacaram na estação 18 para o Cu e Co (10,0mg.kg^{-1} e 7,1mg.kg^{-1}, respectivamente). O Ni apresentou maior concentração na estação 16 (9,3mg.kg^{-1}). As menores concentrações se destacaram nas estações 15 e principalmente na 17 (Ni, 0,1mg.kg^{-1} e Cu, 0,2mg.kg^{-1}). O Co apresentou menor na estação 12 (0,1mg.kg^{-1}).

Na área controle, o Co apresentou maior média (1,6±0,9mg.kg^{-1}), seguidos do Ni e Cu (0,8±0,5 e 0,8±0,7mg.kg^{-1}, respectivamente).Todas as concentrações foram muito similares nesta área. O Cu e Co apresentaram distribuição semelhante na ordem concentrações um pouco maiores em BJ3, BJ4, BJ1 e BJ2. O Ni primeiro BJ4 e depois de BJ1 a BJ3.

Os metais Ni, Cu e Co não apresentaram diferença significativa entre os grupos analisados (Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle), com exceção do Ni. Os resultados estatísticos encontrados para o Ni foram F= 10,07 e p= 0,02; Cu, F= 1,93 e p= 0,16 e Co, F= 0,81 e p= 0,50.

O percentual de finos (<63 μm) apresentou correlação significativa mas inversa para os metais Ni, Co e Cu, com r= -0,87, r= -0,78 e r= -0,51, respectivamente (tabela 14).

O percentual de M.O. apresentou correlação significativa e positiva para os metais aqui considerados, com exceção do Co. O Ni apresentou com a M.O.= 0,61 e o Cu, r= 0,64.

O Co apresentou relação também positiva, mas pouco significativa com este parâmetro geoquímico (r= 0,45) (tabela 14).

De maneira similar aos demais metais analisados neste trabalho e, novamente diferente do esperado para a relação entre fração fina de sedimento, o Ni, Cu e Co também apresentaram relação inversa nos grupos Baía de Suape, Porto interno, ZIP e controle. A relação entre estes metais e a M.O. também se mostrou positiva, como nos metais já discutidos (Mn, Pb, Zn e Cr) (figuras 18 a 21).

Portanto, infere-se novamente, segundo as relações com os parâmetros geoquímicos aqui discutidos, que a origem dos metais é alóctone e antrópica e que estes contaminantes não marcam o sedimento, em função das alterações sedimentológicas causadas pelas dragagens (para manutenção das operações portuárias e condições aprazíveis da praia de Suape atendendo o interesse hoteleiro local). Essas alterações estão indicadas pelas modificações granulométricas já citadas pela UFPE (1998) e observadas neste trabalho (ver seção 5.1 geoquímica dos sedimentos).

Considerando ainda a recuperação para os metais aqui tratados (Ni, Co e Cu) e mantida a sua proporcionalidade, apenas o Ni com recuperação de 81,1% apresentou concentração acima do valor de alerta para solos agrícolas (CETESB, 2001).

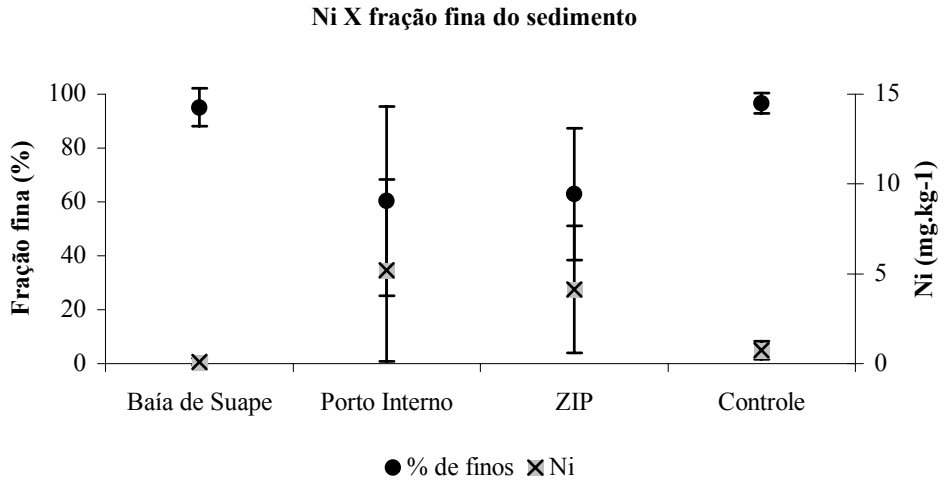


Figura 18a. Esquema gráfico de correlação entre o Ni e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

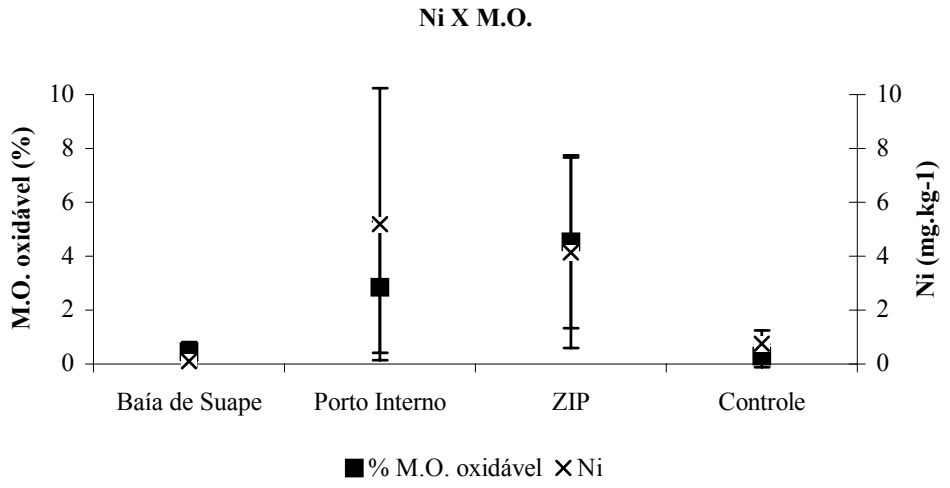


Figura 18b. Esquema gráfico de correlação entre o Ni e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

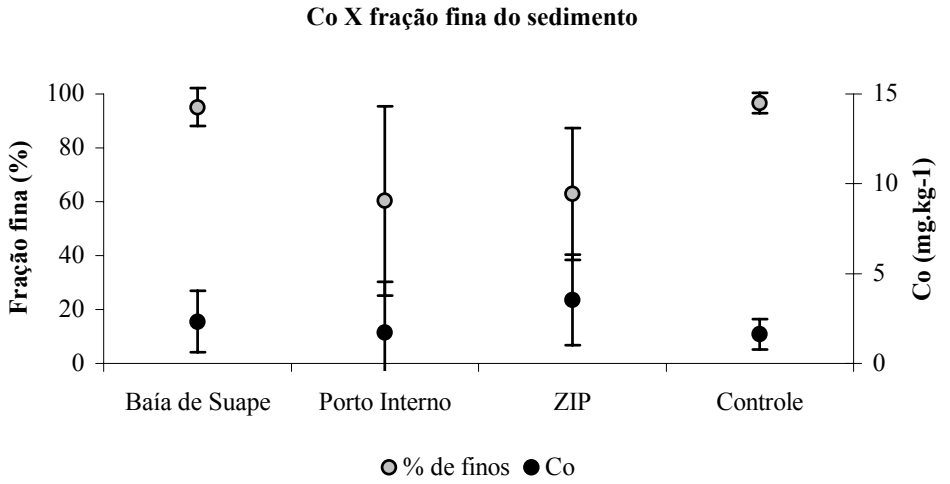


Figura 19a. Esquema gráfico de correlação entre o Co e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

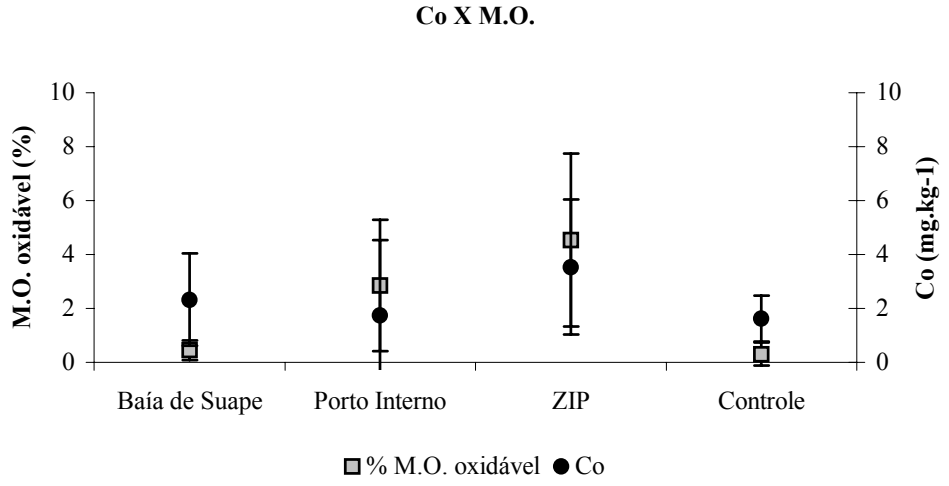


Figura 19b. Esquema gráfico de correlação entre o Co e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.

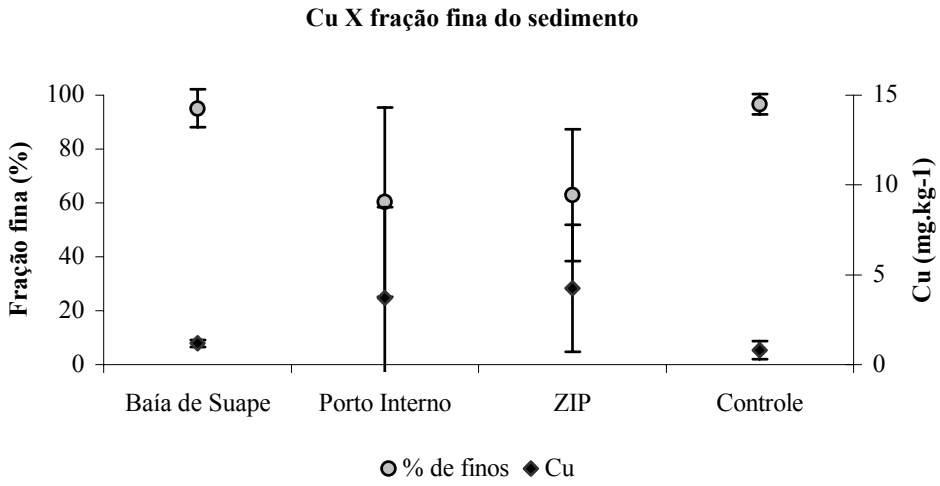


Figura 20a. Esquema gráfico de correlação entre o Cu e o percentual da fração fina dos sedimentos pelos grupos estudados.

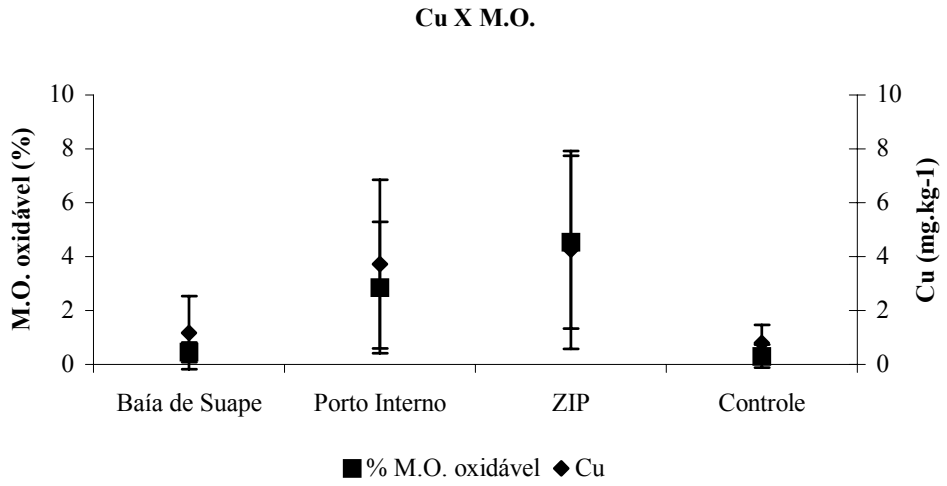


Figura 20b. Esquema gráfico de correlação entre o Cu e o percentual de matéria orgânica dos sedimentos pelos grupos estudados.

6. CONCLUSÃO

- Os parâmetros geoquímicos levantados para os sedimentos superficiais do Complexo Industrial Portuário de Suape (M.O., carbonato e fração fina do sedimento), mostraram-se similares aos percentuais encontrados em trabalhos anteriores.
- As concentrações dos HPAs, levantadas para o CIPS, indicaram a Baía de Suape e Porto Interno, como moderadamente contaminados e a ZIP dentro de um alto nível de contaminação. No entanto, os testes não indicaram diferença estatisticamente significante entre as áreas consideradas (Baía de Suape, Porto Interno e ZIP).
- Os HPAs apresentaram relação pouco significativa e inversa com o percentual da fração fina do sedimento superficial e significativa e positiva com o carbono orgânico.
- O nível de contaminação para o HPT apresentou-se abaixo da considerada como poluída para os teores médios obtidos nos sedimentos superficiais do CIPS. A maior média foi encontrada para o Porto Interno, no entanto, também não foi observada diferença significativa entre as áreas analisadas (Baía de Suape, Porto Interno e ZIP).
- O HTP apresentou relação inversa e significativa com a fração fina do sedimento e não significativa com o carbono orgânico.
- As concentrações médias dos metais, Mn, Pb, Zn e Cr, apresentaram-se abaixo do limite de risco, com exceção do Pb e Cr. Não foi encontrada diferença significativa entre as concentrações médias para a Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle, exceto para o Pb.
- As concentrações médias dos metais, Ni, Cu e Co, foram classificadas como abaixo do limite de risco. Não foi encontrada diferença significativa entre as concentrações médias para a Baía de Suape, Porto Interno, ZIP e controle, com exceção do Ni.
- No conjunto dos metais analisados (Mn, Pb, Zn, Cr, Ni, Cu e Co), foi obtida relação significativa e inversa entre estes e a fração fina do sedimento. Apenas o Pb apresentou relação inversa e pouco significativa. A relação entre os metais e a M.O. se mostrou positiva e significativa, com exceção do Pb e Co, com relação pouco significativa.
- O CIPS e entorno pode ainda ser considerado uma área abaixo do limite de contaminação para os HC e metais traço, no entanto, sugiro que se faça um monitoramento principalmente em função da refinaria de petróleo que está em processo de instalação e os indicativos de contaminação já com alguns metais traço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADENIYI, A. A. & AFOLABI, J.A. **Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis.** Environmet International, vol. 28, pp. 79 – 82, 2002.

BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. **Heavy metal concentrations in surface sediments in a nerashore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil.** Environmental Pollution, vol. 109, pp. 1-9, 2000.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T and BELLOCQ, J. **Origin and biovailability of PAHs in the Mediterraean Sea from Mussel and sediment records**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, vol. 47, pp. 77-90, 1998.

BOTELLO, A. V.; VILLANUEVA, S.F.; DIAZ, G.G. and ESCOBAR-BRIONES, E. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz Harbour and Coastal Areas, Oaxaca, Mexico.** Marine Pollution Bulletin, vol. 36, pp. 554 – 558, 1998.

BRAGA, R. A. P.; MOURA, H. F.; DUARTE, M. T. **Impactos ambientais sobre as condições físico-químicas do Complexo Estuarino de Suape (PE).** *In:* Biologia. Laboratório de Ecologia. Projeto Avaliação de Impactos Ambientais em Zonas Estuarinas de Pernambuco. Recife, 1989. f. 32-42. Relatório n. 1: Avaliação de impactos ambientais na zona estuarina de Suape.

BRANCO, E.S. **Aspectos ecológicos da comunidade fitoplanctônica no sistema estuarino de Barra de Jangadas (Jaboatão dos Guararapes – Pernambuco - Brasil).** Dissertação (Mestrado em Ciências, na área de Oceanografia Biológica) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Oceanografia, 2001. 75p.

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

CAPONE, D.G. & BAUER, J.E. (1992) Environmental Microbiology**.** Clarendon Press, Oxford. *Apud:* HAYNES, David & JOHNSON, Johanna E. **Organochlorine, Heavy Metal and Polyaromatic Hydrocarbon Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a Review.** Marine Pollution Bulletin, vol. 41, n. 7-12, pp. 267-278, 2000.

CARBALLEIRA, A; CARRAL, E.; PUENTE, X.; VILLARES, R. **Regional-scale monitoring of coastal contamination, nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (Northwest Spain).** Int. J. Environment and Pollution, vol. 13, n. 1-6, 2000.

CARNEIRO, O. & COELHO, P.A. Estudo ecológico da Barra de Jangadas. Nota prévia. Trabalhos do Instituto de Biologia Marinha e Oceanografia. Recife, vol. 1, n.2, pp. 237-48, 1960. *Apud:* BRANCO, E.S. **Aspectos ecológicos da comunidade fitoplanctônica no sistema estuarino de Barra de Jangadas (Jaboatão dos Guararapes – Pernambuco - Brasil).** Dissertação (Mestrado em Ciências, na área de Oceanografia Biológica) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Oceanografia, 2001. 75p.

CAVALCANTI, L.B.; COELHO, P.A.; ESKINAZI-LEÇA, E.; LUNA, J.A.C.; MACEDO, S.J.; PARANAGUÁ, M.N. (1980). Condiciones ecológicas em el área de Suape (Pernambuco-Brasil). *In:* **Seminário sobre el estudio cientifico e impacto humano em el ecossistema de manglares.** Cali, 1978. Memórias Del..., Montevideo, UNESCO, Oficina Regional de Ciência y Tecnologia para a América Latina y el Caribe. pp. 243-256.

CENTENO, A. J. **Curso de estatística aplicada à Biologia.** Goiania: Centro Editorial e Gráfico, 1990.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** Organizadores: CASARINI, D.C.P. *et al*. São Paulo, 2001. 73 p. + ap. : il. ; 30 cm. - - (Série Relatórios Ambientais).

CHESTER, Roy. **Marine geochesmistry**. London: Unwin Hyman, 1990.

CLARK, R.B. **Marine Pollution.** 5 ed. New York: Oxford University Press, 2001.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO E DE ADMINISTRAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS (CPRH). **Relatório de monitoramento de Bacias Hidrográficas do estado de PE**. Recife, 1999. Não paginado. Relatório.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO E DE ADMINISTRAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS (CPRH). **Relatório de monitoramento de Bacias Hidrográficas do estado de PE**. Recife, 2000. Não paginado. Relatório.

CONDEPE. **Caracterização do complexo estuarino-lagunar da área de Suape (Pernambuco - Brasil).** Recife: 1983.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; HICKS, M.B.; REDMOND, M.S. **Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide.** Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 9, pp. 1487-1502, 1990.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Ecotox Thresholds, 1996. Publication 93450-12F91. EPA 540/F.95.038.

FLORIDA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (FDEP). Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal water, vol. I – Development and evaluation of sediment quality assessment guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection, Office of Water Policy, Tallahassee. **MacDonald Environmental Sciences Ltd.** British Columbia, 1994.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment.** 2 ed. New York: Berlin Heidelberg, 1981.

GOLDBERG, E.W. The health of the oceans. Paris: UNESCO Press; 1976. *Apud:* METWALLY, M.E.S.; AL-MUZAINI, S.; JACOB, P.G., BAHLOUL, M.; URUSHIGAWA, Y.; SATO, S.; MATSMURA, A. **Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait.** Environment International, vol. 23, n. 1, pp. 115-121, 1997.

GOVERNO DE PERNAMBUCO 2000, Complexo Industrial Portuário de Suape, (http://www.portodesuape.gov.pe.br). Acesso, 18/03/2001.

HAYNES, David & JOHNSON, Johanna E. **Organochlorine, Heavy Metal and Polyaromatic Hydrocarbon Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a Review.** Marine Pollution Bulletin, vol. 41, n. 7-12, pp. 267-278, 2000.

HAYUTH, Y. **Containerization and the load center concept.** PhD dissertation, University of Washington, Seattle (unpublished), 1978. *Apud:* WANG, James J. & SLACK, Brian. The evolution of a regional container port system the Pearl River Delta. Journal of Transport Geography, vol. 8, pp. 263-275, 2000.

HONG, H.; XU, L., ZHANG, L.; CHEN, J.C.; WONG, Y.S. and WAN, T.S.M. **Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours.** Marine Pollution Bulletin, vol.31, n. 4 –12, pp. 229 – 236, 1995.

Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco. **Suape ecologia e cultura/ Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco.** Recife: 1978. 36 p. Livro.

KIM, G.B.; MARUYA, K.A.; LEE., R.F.; LEE, J; KOH, C.; TANABE, S. **Distribution and sources of Polyciclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea.** Marine Pollution Bulletin, vol. 38, n. 1, pp. 7-15, 1999.

KOENING, Maria Louise. **Ecologia do fitoplâncton no estuário do Rio Ipojuca, após a implantação do Porto de Suape (PE-Brasil).** Recife: 1997. 263 f. orientador: Eneid Eskinazi Leça. Doutorado.

LAWS, Edward A. **Aquatic pollution – An introductory text**. Second Edition. A wiley intercience series of texts and monographs. Intercience Publication. J.W. Jons, Inc. 1993**.**

LIMA, D.A. & COSTA, J.T.O. **Flora e vegetação terrestres da área do Programa de Suape.** Recife: Inst. Desenv. Pernambuco, 1978. 24 p. (Comunicação Técnica, 2).

LIMA, Erikson Teixeira. **Diretrizes Estratégicas para os Portos do Nordeste.** Rio de Janeiro: BNDS Setorial, , n. 10, pp. 349-378, set. 1999.

LIMA, Erikson Teixeira. **O sistema portuário brasileiro.** Revista do BNDES, Rio de Janeiro – RJ, vol.3, n. 6, pp. 115-156, dez, 1996. artigo.

LORING, D. H.; RANTALA, R.T.T. **Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter**. Earth-Science Reviews, vol. 32, pp. 235-283, 1992.

LUZ, K.M.F. **Avaliação de métodos de preservação de tecidos de moluscos bivalves como subsídio a trabalhos com bioindicadores de metais traços em estuários.** Monografia. Bacharelado em Ciências Biológicas - UFPE. Recife-PE, 2001.

MACEDO, S.J.; MONTES, M.J.F.; MUNIZ, K.; LINS, I. **Aspectos hidrológicos da área estuarina do Complexo Industrial Portuário de Suape, Pernambuco, Brasil.** Resúmenes Ampliados. IX Colacmar Noveno. Congreso LatinoAmericano sobre Ciencias del Mar. San Andrés Isla, Colômbia. Sept. 16-20, 2001. pg. 83.

MACHADO, J.C.V. **Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos.** Bahia, 1996. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 1996.

MARCHETTI, Dalmo dos S.; SOUZA, Rosana M. A. T.; ÁVILA, José R.G.; CASTRO, Mariana S. **Arrendamentos Portuários.** Rio de Janeiro, pp. 1-29, n.16, mar. 2001.

MELO FILHO, J.A.S. **Caracterização da situação atual da área do Programa Suape sob o ponto de vista da poluição ambiental.** Recife, CONDEPE, 1977. 17 f. (Comunicação Técnica, 1).

METWALLY, M.E.S.; AL-MUZAINI, S.; JACOB, P.G., BAHLOUL, M.; URUSHIGAWA, Y.; SATO, S.; MATSMURA, A. **Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait.** Environment International, vol. 23, n. 1, pp. 115-121, 1997.

NEFF, J. M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment sources, fates and biological effects.** Applied Science, Barking, Essex, 1979. ***Apud:*** BOTELLO, A. V.; VILLANUEVA, S.F.; DIAZ, G.G. and ESCOBAR-BRIONES, E. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Salina Cruz Harbour and Coastal Areas, Oaxaca, Mexico.** Marine Pollution Bulletin. vol. 36, pp. 554 – 558, 1998.

NEUMANN, V.H.M.L.. **Geomorfologia quaternária da área de Suape, Pernambuco (Brasil).** Recife, 1991. 95 f. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Depto de Geologia, Centro de Tecnologia, UFPE, 1991.

NEUMANN-LEITÃO, S. **Sistemática e ecologia dos rotíferos (Rotatória) planctônicos da área estuarina-lagunar de Suape – Pernambuco (Brasil).** Recife, 261 p. 1986. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Tecnologia e Geociências. Departamento de Oceanografia, 1986.

NEUMANN-LEITÃO, S. **Impactos antrópicos na comunidade zooplanctônica estuarina. Porto de Suape – PE – Brasil.** São Carlos, 1994. 273 f. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Ambiental) – Departamento de Hidráulica, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1994.

NISHIGIMA, Fernando N.; WEBER, Rolf R.; BÍCEGO, Márcia C. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brasil.** Marine Pollution Bulletin, vol. 42, n.11, pp. 1064 – 1072, 2001.

OWEN, R.B.; SANDHU, N. **Heavy metal accumulation and anthropogenic impacts on Tolo Harbour, Hong Kong.** Marine Pollution Bulletin, vol. 40, n.2, pp. 174-180, 2000.

PELLEGRINI, D.; AUSILI, A; ONORATI, F.; GABELLINI, M.; BIGONGIARI, N. ; DE RANIERI, S. **Characterisation of harbour and coastal sediments: specific destinations of dredged material.** Aquatic Ecosystem Health and Management, vol. 2, pp. 455-464, 1999.

PEREIRA, R. C. & SOARES-GOMES, A. (Org.). Rio de Janeiro: Interciências, 2002. 381p.

ROCHA, M.F. **Variação espacial e sazonal dos níveis de metais nos sedimentos superficiais e ostra de mangue (*Crassostrea rhyzophorae* Guiding, 1828) do Complexo Estaurino de Itamaracá.** Recife, 2000. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, na área de Oceanografia Biológica) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Oceanografia, 2000.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle.** Berlin: Spring Verlag, 1984.

SCHINTU, Marco & DEGETTO, Sandro. **Sedimentary records of heavy metals in the industrial harbour of Portvesme, Sardinia (Italy).** The Science of the Total Environmetal, vol. 241, pp. 129-141, 1999.

SCHREIER, C.G. WALKER, W.J.; BURNS, J.; WILKENFELD, R. **Total organic carbon as a screening method for petroleum hydrocarbons.** Chemosphere, vol. 39, n. 3, pp. 503-510, 1999.

SOTO-JIMÉNEZ, M. F. & PÁEZ-OSUNA, F. **Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California).** Estuarine, Coastal and Shelf Science, vol. 53, pp. 259-274, 2001.

STEVENSON, W.J. **Estatística aplicada à Administração.** São Paulo: Harper & Row do Brasil, 1994.

SUDENE/DSGE. Mapa folha SC 25–V–A-III. Edição revisada. 1989.

SUTARNO, R.; STEGER, H. F.. Validation of accuracy by laboratory programme. Talanta, Vol.32, pp. 1083-1091, 1985. *Apud:* BRAYNER, F.M.M. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de psicultura em área estuarina e urbana.** São Carlos, 1998. 103 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos. Univ. São Paulo.

TEÓDULO, M.J.R. **Avaliação das concentrações de metais pesados em solos do Complexo Industrial Portuário de Suape e sedimentos decorrente dos Rios Massagana, Tatuoca e Ipojuca - PE.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, UFPE, 72p, 2003.

UERJ. Determinação de hidrocarbonetos de petróleo (TPH e HPAs totais) e Carbono Orgânico, Nitrogênio Total e Fósforo Orgânico: Água e Sedimento, Bacia de Sergipe. **Relatório Anexo.** Renato S. Carreira, coord. Rio de Janeiro: 2002. 66p.

UFPE. **Levantamento e análise de dados na área de abrangência do Complexo Industrial de Suape (Pernambuco - Brasil).** Relatório final. 2 volumes. Recife: 1998.

UFPE/FADE. **Estudos ecotoxicológicos na área do complexo industrial portuário de Suape (PE).** Relatório final. Recife: 1999.

UNEP/IOC/IAEA, 1992. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments.** Reference methods for marine pollution studies n.20, Monaco. (modificado)

UNESCO, 1984. **Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and beaches.** Manual and Guides n. 13. IOC - Intergovernmental Oceanographic Commission, 34 pp.

VELASCO, Luciano O. M. de; LIMA, Erikson T.; AVELLAR, Ana L. **Privatização dos Portos Brasileiros.** Rio de Janeiro: BNDS Setorial, n. 18, pp. 1-6, jan.1998.

VENUGOPALA RAO, K. & SOMESWARA RAO, N**. Composition of dredge spoils of Indian harbours: Part I – heavy metals.** The Science of the Total Environment, vol. 207, pp. 13-19, 1997.

VERARDO, D.J., FROELICH, P.N; MCINTYRE, A. **Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA1500 analyser**. Deep-Sea Research I, n. 37, vol. 1, pp.157-165, 1990.

VILLAESCUSA-CELAYA, J. A.; GUTIÉRREZ-GALINDO, E. A.; FLORES-MUÑOZ, G. **Metales pesados em fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja Califórnia, Mexico y California, EUA.** Ciencias Marinas, n. 23, vol. 1, pp. 43-70, 1997.

WANG, James J. & SLACK, Brian**. The evolution of a regional container port system the Pearl River Delta.** Journal of Transport Geography, vol. 8, pp. 263-275, 2000.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M.C.; DE MIRANDA, L.B.; WEBER, R.R. **Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil.** Marine Pollution Bulletin, vol. 38, n. 4, pp. 261-267, 1992.

ZHIJIA HE & MORRISON, R.J. **Changes in the Marine Environment of Port Kembla Harbour , NSW, Australia, 1975-1995: Review.** Marine Pollution Bulletin, vol. 42, n. 3, pp. 193-201, 2001.