

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

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DO
ESTUÁRIO DO RIO CAPIBARIBE, NA REGIÃO METROPOLITANA DO
RECIFE (RMR) – PERNAMBUCO, BRASIL.**

HÉLIDA KARLA PHILIPPINI DA SILVA

RECIFE 2004

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

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO
RIO CAPIBARIBE, NA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE (RMR) –
PERNAMBUCO, BRASIL.**

HÉLIDA KARLA PHILIPPINI DA SILVA

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, na sub-área de Oceanografia Química.

ORIENTADOR: PROF^o.Dr. SÍLVIO JOSÉ DE MACÊDO

CO-ORIENTADORA: Dr^a. FÁTIMA MARIA MIRANDA BRAYNER

RECIFE-PE

2004

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

**CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO
RIO CAPIBARIBE, NA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE (RMR),
PERNAMBUCO, BRASIL.**

POR:

HÉLIDA KARLA PHILIPPINI DA SILVA

Comissão Examinadora:



Prof.^o. Dr. Silvio José de Macêdo



Prof.^a. Dr.^a. Maria Fernanda Pimentel Avelar



Prof.^a. Dr.^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Data da aprovação: 31/08/2004

RECIFE-PE

2004

Aos meus pais (Nivaldo e Graça) e irmãs (Elisângela e Karina) com carinho.

A minha grande amiga e irmã Sara Oliveira e ao seu filho Táclifas Oliveira, por sua paciência, amor, amizade e extrema tolerância, durante estes anos de convívio.

CÃO SEM PLUMAS

...Primeiro,
o mar devolve o rio.
Fecha o mar ao rio
seus braços lençóis.
O mar se fecha
A tudo o que no rio
são flores de terra,
imagens de cão ou mendigo...
...Depois,
o mar invade o rio.
Quer
o mar no rio
suas flores de terra inchada,
tudo o que nessa terra
pode uma ilha,
uma fruta.
Mas antes de ir ao mar
O rio se detém
em mangues de água parada.
Junta-se o rio
A outros rios
Numa laguna, em pântanos
Onde, fria, a vida ferve...

João Cabral de Melo Neto

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo privilégio da vida, saúde e coragem para seguir sempre em frente.

Aos meus pais por seu amor e intensa participação na formação de meu caráter.

A todas as amigadas feitas durante o curso de Oceanografia.

A Sara Maria Ferreira de Oliveira, minha grande amiga, pelo apoio em TODAS as etapas desta dissertação. Por suportar totalmente o meu estresse depois de um dia de trabalho e retornos da universidade... foi preciso muita paciência.

Ao Prof.º Dr., orientador e amigo, Sílvio José de Macêdo, por toda grande ajuda, apoio logístico, paciência, confiança e amizade, que enriqueceram meu conhecimento profissional e pessoal. Conhecimentos estes que foram de grande valia para o desenvolvimento e qualidade desta dissertação.

À Engenheira Química e Diretora Presidente do Instituto Tecnológico de Pernambuco – ITEP, Drª. Fátima Maria Miranda Brayner, por me ajudar a acreditar que eu poderia ser uma pesquisadora, apostar que eu seria capaz e por todos os empurrões, puxões de orelha, que desde de minha graduação têm contribuído para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Por sua co-orientação e valiosas contribuições, que desempenharam um importante papel para que esta dissertação se desenvolvesse de forma adequada e ajudando-me, interpretando especialmente os resultados de metais no sedimento.

A seu Hermes e Tiba que participaram de todas as coletas deste trabalho, guiarem o carro, o barco e que com sua experiência foram de grande valia para que todos os procedimentos corretos e necessários fossem realizados para uma coleta correta, seguindo as normas especificadas.

À minha amiga, orientadora, grande colaboradora e Engenheira Química, Ana Maria de Freitas Barbosa, pela valiosa ajuda no desenvolvimento desta dissertação, sem a qual não poderia ser realizada, o meu MUITO OBRIGADA. Por traduzir o resumo do português para inglês. Obrigada....Obrigada....Obrigada.

A Erika Cristina Ferreira da Silva, Técnica em Química, do Laboratório de Química Ambiental – LQA - ITEP, que junto com Ana tiveram uma participação e coragem efetiva para filtrar todas as amostras do material sedimentado nas armadilhas coletadas no rio Capibaribe. Foi preciso muito estômago... pois a armadilha coletou de tudo.

A Eleonardo Luiz Dornelas do Monte, Técnico em Química do Laboratório de Química Ambiental – LQA – ITEP, que contribuiu de forma significativa no desenvolvimento deste trabalho, auxiliando-me na leitura dos metais pesados no ICP-AES, preparação de diluições e padrões.

À Química Industrial e Coordenadora do Laboratório de Química Ambiental – LQA - ITEP, Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte, por entender minhas ausências necessárias, pela paciência e valiosa amizade, sem as quais eu não conseguiria realizar tão bem os requisitos necessários para terminar esta dissertação. Por me ensinar, a usar o programa Statistic e ajudar a montar todos os gráficos, que foram um fator decisivo para interpretação dos dados e conclusão desta dissertação.

À Engenheira Química, Msc. Márcia Vália de Oliveira Dantas Lima, responsável pelo setor de Instrumentação Analítica do Laboratório de Química Ambiental – LQA – ITEP, por sua amizade, ajuda e compreensão, nos momentos mais difíceis da elaboração deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel Avelar, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, pela contribuição no tratamento dos dados estatísticos.

À Engenheira Civil, Diretora de Pesquisa e Projetos do ITEP, Dr^a. Lucyana Vieira de Melo, pelo o apoio e incentivo durante o período desta pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Sigrid Neuman Leitão, do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, por ensinar-me que todos nós fazemos parte deste meio ambiente (tão estudado por nós pesquisadores) e que quando ele está mal, nós estamos mal também.

À minha amiga, colega de curso, grande fotógrafa, preparadora de apresentações, professora e Msc. Maria das Neves Gregório, que me ajudou muito em etapas importantes desta dissertação, batendo todas as fotos e preparando comigo minha apresentação.

À minha grande amiga, colega de curso e Msc. Fabiana Silva Vieira por sua infinita paciência, incentivo incansável e socorro, no decorrer do curso e desenvolvimento desta dissertação.

À bibliotecária Maria Aparecida de Moraes pela valiosa revisão da bibliografia.

À Myrna Lins, secretária da pós-graduação do curso de Oceanografia da UFPE, por sua total disponibilidade e ajuda nas questões burocráticas no decorrer do curso.

Ao Laboratório de Geoprocessamento - LABGEO - ITEP, na pessoa de Robson de Carlo e José de Maria Menezes, pela confecção dos mapas utilizados neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Oceanografia - DOCEAN da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, por contribuírem para minha formação profissional e conhecimentos adquiridos.

Ao meu grande amigo e incentivador, Ricardo Bandeira, por sua confiança em minhas qualidades.

À Valéria Melo Nascimento, grande amiga e incentivadora, que com paciência ouviu todas as minhas reclamações e que com sua calma ensinou-me princípios importantes de amor, respeito e confiança.

Ao meu avô, Almir de Albuquerque Philippini, por há alguns anos atrás ter financiado um curso de inglês básico, que foi de valiosa auxílio no desenrolar do curso de mestrado e desta dissertação.

À Engenheira Química e Msc. Isabel Maria Guimarães Freire, que iniciou tudo isto.

À Márcia Regina Silveira de Castro (Top), minha amiga, por todo incentivo.

Ao Técnico em Química, em eletrônica e amigo de todas as horas, ajudando das mais diversas formas no desenvolvimento deste trabalho, Israel Gomes de Souza.

À extinta Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, hoje, Instituto Tecnológico de Pernambuco, pelo uso e liberação de suas instalações para realização deste trabalho.

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

Ao desenhista Gilvan-ITEP, pelo desenho esquemático da armadilha.

A todos que contribuíram de forma significativa ou não para o desenvolvimento desta dissertação.

A todos estes que me ensinaram, que em ciência e na vida ninguém faz NADA SOZINHO.

RESUMO

Como todas as cidades localizadas ao longo da costa brasileira, a cidade do Recife tem seu processo de urbanização determinado pela presença dos rios, em particular o Capibaribe, com uma área estuarina de aproximadamente 15 km e totalmente inserido na área urbana na cidade do Recife-Pernambuco, Brasil. A ocupação e a expansão urbana da planície do Recife vêm ocorrendo através de aterros, principalmente das áreas alagadas, que eram os espaços naturais das águas. Este trabalho teve como objetivo determinar as concentrações totais de metais pesados no sedimento e no material sedimentado em um período de 24 horas ao longo do estuário, nas estações chuvosa e seca; avaliar a existência de correlação entre os metais no sedimento depositado no estuário e no material sedimentado nas 24 horas; determinar as principais áreas impactadas do estuário, em função de indicadores químicos, fornecendo subsídios para criação de um banco de dados, a fim de prover informações técnicas, para futuros estudos e intervenções a serem realizados na área. As estações de coleta foram posicionadas com o uso de um GPS (Global Position System) e distribuídas em 06 pontos fixos nas margens direita e esquerda da área estuarina, enumerados de 02-07, durante os períodos chuvoso/2002 e seco/2003. As amostras superficiais de sedimentos foram coletadas, em uma profundidade compreendida entre 0-10 cm, sempre na baixa-mar. Para a coleta do material sedimentado nas 24 horas foram utilizadas 14 armadilhas (duas em cada estação), preenchidas com água deionizada, onde a extremidade inferior foi mantida fechada e colocadas na posição vertical. Quando transcorridas 24 horas, as amostras foram recolhidas (na baixa-mar) e levadas para posterior filtração em laboratório. Os parâmetros oxigênio dissolvido, pH, salinidade, temperatura, transparência da água e taxa de saturação de oxigênio foram determinados segundo métodos reconhecidos internacionalmente. A abertura das amostras para quantificação dos metais foi realizada por fusão alcalina com metaborato de lítio, utilizando-se cadinho de platina. Para quantificação dos metais Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES). Os resultados obtidos indicaram que a água da região estuarina do rio Capibaribe está com a qualidade comprometida, quanto aos valores encontrados de oxigênio dissolvido. Os teores de cádmio, cobre, cromo, ferro, zinco e manganês nos sedimentos e armadilhas apresentaram níveis de concentração muito acima dos valores obtidos de "background", indicando uma elevada contaminação da área de estudo. A estação 06, próxima à foz do estuário, foi a mais impactada durante todo o período estudado. O chumbo, cobalto e níquel não foram detectados durante o presente estudo, visto que as concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação e detecção do método.

Palavras-chaves: Metais Pesados, Estuário, Sedimento.

ABSTRACT

The city of Recife, capital of the state of Pernambuco, like other Brazilian coastal cities had its urban development determined by the rivers, mainly the Capibaribe river, which estuary extends over 15 km mostly within the urban area of the city. Recife plain's occupation and urban development had been occurring through out embankment, mainly in waterlogged areas, which used to be water's natural space. The objectives of this work were to determine heavy metal concentrations in the sediment and sedimentary material collected along the estuary of the Capibaribe river, during 24h, in the rainy and dry periods; evaluate the existence of correlations among the metals in the deposited sediment and in sedimentary material; and to determine the main impacted area of the estuary as a function of chemical indicators giving aids to creation of a databank, in order to provide technical information to further study and interventions to be performed in the area. The collect sites were located using Global Position System (GPS) and distributed in 06 points in the right and left banks of the estuarine area during the rainy /2002 and dry / 2003 periods. The superficial sediment samples were collected in depths of 0–10 cm, always in the low tide. To collect the sedimentary material during 24h, 14 traps were used (two in each point), filled with deionized water, with the lower tip kept closed and put in vertical position. After the collecting period, the traps were removed during the low tide and the material was transferred using a funnel to 02L polyethylene containers and then were filtered in laboratory. According to international recognized methods, the following parameters were determined: dissolved oxygen, pH, salinity, temperature, water transparence and oxygen saturation rate. The element contents off Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Copper (Cu), Chromium (Cr), Iron (Fe), Lead (Pb), Manganese (Mn), Nickel (Ni) and Zinc (Zn) were determined using Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES). The results showed that the Capibaribe estuary water's quality is compromised as for the content of dissolved oxygen. The sediments and traps material showed higher contents of Cadmium, Copper, Chromium, Iron, Manganese and Zinc then the levels obtained with background information, indicating a large contamination in the researched area, where the point 06, near of river mouth, was the most impacted during the studied period. In the present study, Cobalt, Lead and Nickel were not detected because its concentrations were under the Quantifying and Detection Limits of the method used.

Keywords: Heavy Metal, Estuary, Sediment

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Lançamentos de esgotos.....	29
Figura 02 – Lançamento de lixo pela população.....	30
Figura 03a – Ocupação irregular das margens.....	32
Figura 03b – Ocupação irregular das margens.....	32
Figura 04a – Mapa de situação.....	36
Figura 04b – Mapa das estações de coleta.....	37
Figura 05a – Estação de coleta: A= Estação 06.....	40
Figura 05b – Estação de coleta: B= Estação 04.....	40
Figura 06 – Armadilha para captura de sedimentos.....	41
Figura 07 – Armadilha para captura de sedimentos com o material sedimentado	42
Figura 08 – Fluxograma do Procedimento para Determinação de Metais Pesados no Sedimento.....	45
Figura 09 – Gráfico da análise por componentes principais utilizando todos os dados.....	48
Figura 10 – Gráfico da análise por componentes principais utilizando os dados dos sedimentos superficiais e material sedimentado nas 24h.....	48
Figura 11 – Gráficos da variação de transparência, nos períodos chuvoso e seco.....	50
Figura 12 – Gráficos da variação de temperatura, nos períodos chuvoso e seco.	51
Figura 13 – Gráficos da variação de salinidade, nos períodos chuvoso e seco	53
Figura 14 – Gráficos da variação de oxigênio dissolvido, nos períodos chuvoso e seco.....	55

Figura 15 – Gráficos da variação da taxa de oxigênio dissolvido, nos períodos chuvoso e seco.....	56
Figura 16 – Gráficos da variação de pH, nos períodos chuvoso e seco.....	57
Figura 17 – Gráficos da variação da matéria orgânica no sedimento, nos períodos chuvoso e seco.....	59
Figura 18 – Gráficos da variação da matéria orgânica no material sedimentado nas 24h (armadilhas), nos períodos chuvoso e seco.....	60
Figura 19 – Distribuição espacial da concentração de cromo do sedimento superficial e material sedimentado nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda.....	69
Figura 20 – Distribuição espacial da concentração de manganês do sedimento superficial e material sedimentado nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda.....	71
Figura 21 – Distribuição espacial da concentração de ferro do sedimento superficial e material sedimentado nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda.....	73
Figura 22 – Distribuição espacial da concentração de cobre do sedimento superficial e material sedimentado nas estações durante os períodos considerados.....	75
Figura 23 – Distribuição espacial da concentração de zinco do sedimento superficial e material sedimentado nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Classificação dos elementos de acordo com sua toxicidade.....	07
Tabela 02 – Tipologia industrial e matéria-prima das indústrias.....	28
Tabela 03 – Distribuição das estações de coleta.....	35
Tabela 04 – Comprimentos de onda (λ) dos elementos estudados.....	43
Tabela 05 – Dados da validação dos elementos certificados.....	63
Tabela 06 – Dados da validação de alguns dos elementos não certificados.....	66
Tabela 07 – Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos metais.....	67
Tabela 08 – Concentrações médias das áreas usadas como “background”	83

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
EPÍGRAFE.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1.0 – INTRODUÇÃO.....	01
2.0 – OBJETIVOS.....	11
2.1 – Objetivo Geral.....	11
2.2 – Objetivos Específicos.....	11
3.0 – REVISÃO DE LITERATURA.....	13
4.0 – DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	26
5.0 – METODOLOGIA.....	34
5.1 – Amostragens.....	34
5.2 – Coleta dos parâmetros Hidrológicos.....	38
Transparência da água.....	38
Temperatura.....	38
Salinidade.....	38
Oxigênio Dissolvido.....	39
Potencial Hidrogeniônico (pH).....	39
Taxa de Saturação de Oxigênio Dissolvido.....	39

5.3 – Coleta de Sedimentos.....	39
5.4 – Equipamentos.....	42
5.5 – Reagentes.....	44
5.6 – Preparação das amostras de sedimento para determinação de metais.....	44
5.7 – Determinação do teor de matéria orgânica e metais totais no sedimento.....	44
5.8 – Tratamento Estatístico: validação do método para análise de sedimentos.....	46
5.9 – Análise estatística dos dados.....	46
6.0 – RESULTADOS.....	53
6.1 – Resultados da Componente Principal.....	47
6.2 – Resultados Hidrológicos.....	49
6.2.1 – Transparência da água.....	49
6.2.2 – Temperatura.....	50
6.2.3 – Salinidade.....	52
6.2.4 – Oxigênio Dissolvido	54
6.2.5 – Taxa de Saturação de Oxigênio Dissolvido.....	55
6.2.8 – Potencial Hidrogeniônico (pH).....	57
6.3 – Resultados do Teor de Matéria Orgânica.....	58
6.3.1 – Teor de Matéria Orgânica nos Sedimentos Superficiais.....	58
6.3.2 – Teor de Matéria Orgânica no material sedimentado nas 24h.....	59
6.4 – Validação do método para análise de metais em sedimentos	

estuarinos	61
6.5 – Resultados de Metais	67
6.5.1 – Cromo.....	68
6.5.2 – Manganês.....	70
6.5.3 – Ferro.....	72
6.5.4 – Cobre.....	74
6.5.5 – Zinco.....	76
7.0 DISCUSSÃO	78
8.0 – CONCLUSÃO	90
9.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
10 – ANEXOS	102

1.0 - INTRODUÇÃO

O processo de industrialização e a ocupação desordenada das grandes cidades têm sido motivo de grande preocupação, quanto ao uso dos recursos naturais, que por não serem renováveis torna-se necessário utilizá-los de modo racional. Muitos destes recursos estão intimamente ligados a nossa sobrevivência, como por exemplo, a água. A poluição dos recursos hídricos nos últimos anos tem levado ao estudo dos ecossistemas aquáticos, que são importantes para preservação e equilíbrio da vida. Os despejos industriais e urbanos lançados nestes ecossistemas têm sido motivo de grande discussão em todo mundo, pois provocam modificações ambientais, aumentando também a pressão sobre as áreas costeiras. Destes ecossistemas pode-se destacar os estuários que vêm sendo objeto do interesse científico, tendo em vista sua importância para o meio ambiente necessitando de monitoramento constante, pois provocam modificações ambientais em larga escala, principalmente sobre a distribuição da fauna e da flora.

Na literatura encontram-se duas definições que descrevem muito bem o que é um estuário, pois são complementares. Na definição clássica de Pitchard (1967) um estuário “é um corpo de água costeiro e semifechado, que tem livre conexão com o mar aberto, dentro do qual a água do mar é diluída gradativamente pela água doce, proveniente da drenagem terrestre”. A definição de Day *et al.* (1989) complementa o conceito de Pitchard, afirmando que os “ambientes estuarinos e lagunares são corpos de água semifechado, de volume variável de acordo com o clima local e condições hidrológicas, possuindo por um lado convecção com o mar, por outro, recebendo

influência de aportes fluviais. Eles representam temperatura e salinidade variáveis, solos lamosos, alta turbidez e topografia irregular. A fauna e a flora têm um alto nível de adaptação evolutiva a condições de estresse, sendo originárias dos ambientes marinhos, fluvial e terrestre”. Pode-se notar que ambos deixam bem claro que um estuário é uma área de transição entre o rio e o mar, sofrendo influência destes ecossistemas.

Na região costeira, onde se localizam os estuários, concentram-se cerca de 80% dos centros urbanos do mundo. São locais de instalações de portos, são, ainda, importantes para pesca, pois constituem berçário para espécies estuarinas e marinhas. Os estuários são ambientes típicos, nos quais os impactos antrópicos produzem consideráveis modificações, tendo em vista que as regiões costeiras onde eles se localizam são densamente povoadas e utilizadas para diversos fins, como espaço para o desenvolvimento industrial, fonte de água ou comunicação, turismo e construções imobiliárias. Mas o uso indevido deste ecossistema, causado forte impacto ambiental, seja por lançamentos de resíduos industriais e domésticos, seja pela derrubada de mangues e ainda, pelos aterros e exploração pesqueira (FRENCH, 1997; BARROS *et al.*, 2000).

Na costa brasileira na região entre marés, nos estuários e deltas dos rios, encontra-se uma estreita faixa de florestas, o manguezal que é um ecossistema costeiro, característico de regiões tropicais e subtropicais que desempenham um importante papel na ciclagem de energia e nutrientes. Além disso, podem atuar como barreiras biogeoquímicas no transporte de metais pesados, acumulando-os e imobilizando-os no sedimento (SALOMONS *et al.*, 1998; SILVA, 1996).

O manguezal é constituído por espécies vegetais lenhosas, denominados mangues, às quais está associada uma flora algal característica, gerando condições favoráveis para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais. Por suas características, o manguezal representa áreas de grande interesse para a população humana, em virtude de sua importância sócio-econômica, reconhecida principalmente pelos seguintes aspectos: a) exclusividade de sua flora; b) beleza estética e potencial como atrativo turístico; c) produção pesqueira; d) potencial como fonte de madeira e combustível; e) estabilizador das formações litorâneas (SILVA, 1995).

Segundo POR (1994), “os manguezais estuarinos típicos ocupam grandes superfícies no Amapá, no Maranhão e no Pará. No litoral leste, concentram-se nos estuários e baías. Os manguezais do Sergipe, da Bahia, do delta do Rio Doce e da baía da Guanabara são, ou pelo menos foram, muitos extensos. No litoral sudeste, uma faixa densa de manguezais é encontrada na Baixada Santista; nos estuários do Mar Pequeno (a área de Iguape - Cananéia - Ilha do Cardoso); em São Paulo, na baía do Paranaguá e em seus estuários; no Paraná, e nas proximidades de Joinville, em Santa Catarina”.

O Estado de Pernambuco apresenta uma das menores faixas litorâneas da costa brasileira, resultante de sua localização geográfica e, como consequência, as áreas estuarinas são bastante reduzidas. Segundo Coelho & Torres (1982), em Pernambuco, as áreas estuarinas ocupam 25.040 hectares, dos quais 17.372 hectares são manguezais, com predominância nos municípios de Goiana, Itapissuma e Igarassu, localizada no litoral norte, notadamente nas margens do Canal de Santa Cruz (BARROS et al., 2000).

No estuário do rio Capibaribe, havia uma vegetação muito abundante e de acordo com os estudos realizados por Sobrinho (1937), foram identificadas cinco espécies de vegetação de mangues, abrangendo uma área de 5000 hectares, que foram identificadas como: *Laguncularia racemosa Gaertn.*, *Rhizophoraceae mangle L.*, *Avicennia tomentosa Jacq.*, *Conocarpus eretus Jacq.* e *Avicennia nitida Jacq.* Com o passar dos anos, tais espécies foram desaparecendo em virtude do uso destas áreas, com a derrubada de mangue para o uso da lenha e a ocupação de seus espaços naturais através de aterros para a construção de casas, hospitais e favelas. Estudos realizados por Moraes *et al.* (1993) verificaram uma redução das áreas de vegetação de mangue, bem como o desaparecimento de três espécies, sendo encontradas apenas as espécies *Rhizophora mangle L.* e *Laguncularia racemosa Gaertn.* Visando a recuperação destas áreas, em 1986, foi desenvolvido o projeto replantio de mangues, uma experiência pioneira no estado de Pernambuco, com o objetivo de recompor o manguezal tendo em vista os aspectos paisagísticos e piscicultor, sendo o replantio restrito a áreas de solo inundável submetido ao fluxo e refluxo das marés.

A presença de vegetação característica de manguezal funciona como uma barreira química e biológica no transporte de metais poluentes immobilizando-os nos sedimentos. Por esta razão o estudo destes nos sedimentos estuarinos, é importante, tendo em vista o tempo maior de permanência desses poluentes nos sedimentos do que na água ou no material em suspensão (Salomons *et al.*,1998; Silva 1996). Sedimentos são depósitos de material sólido, formado por um meio móvel (vento, gelo ou água) na superfície da terra, que fazem parte dos ecossistemas aquáticos (LAPORTE,1988). São importantes compartimentos no ciclo dos metais no ambiente aquático, podendo refletir na qualidade do sistema, assim como nos valores de certos

parâmetros químicos e hidrológicos (LACERDA *et al.*, 1993). Os sedimentos funcionam, ainda, como reservatório para metais (HARBINSON, 1986; WILLIAMS *et al.*, 1994), uma vez que podem causar diminuição nas concentrações de metais dissolvidos, por processos de adsorção/precipitação (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984) concentrando uma quantidade maior do que o nível encontrado na água (ROCHA, 2000). Segundo Silva *et al.* (1990) em uma floresta de mangue os sedimentos atuam como o principal reservatório de metais acumulando totalmente elementos como o Fe, Zn, Cr, Pb e Cd e 99% do Mn e Cu.

O tamanho das partículas e a composição dos sedimentos exercem uma grande influência na capacidade de ligação aos contaminantes. Teores elevados de silte/argilas e matéria orgânica aumentam a capacidade dos sedimentos em reter íons metálicos via adsorção, quelação e mecanismos de troca iônica (WILLIAMS *et al.*, 1994; ABU-HILAL, 1993; FRENCH, 1997). A adsorção de metais pesados em minerais de argila, material orgânico ou óxidos e hidróxidos de ferro e manganês é reconhecida como um importante controle no processo de deposição de metais pesados com o ambiente estuarino (FRENCH, 1997).

De acordo com Salomons & Förstner (*loc. cit.*) os sedimentos podem atuar como uma fonte secundária de metais para o ambiente aquático, pois parte dos metais temporariamente imobilizados nos sedimentos pode ser liberada como um resultado de mudanças físico-químicas, tais como do pH, aumento da salinidade e alterações no potencial redox.

Os diferentes tipos de cobertura vegetal podem, também, estar relacionados com as diferenças de disponibilidade de metais em sedimentos. Lacerda *et al.* (1993 apud ROCHA 2000) constataram uma maior disponibilidade de metais para as plantas em

solos com *Avicunia* do que naqueles contendo *Rhizophora* e *Spartina*. Por estas razões a análise de sedimentos passou a ser um importante indicador do grau de poluição causado pela contaminação de metais pesados no ambiente.

Dentre os elementos químicos conhecidos, os metais são os que constituem os maiores grupos na tabela periódica. Em geral são bons condutores de eletricidade, e sua condutividade elétrica decresce com a temperatura. Desta forma diferenciam-se dos não metais, que não são bons condutores elétricos, e dos metalóides (B, Si, Ge, As, Te), cuja condutividade elétrica é baixa e aumenta com a temperatura (BISHOP, 2000). Metais pesados são definidos como aqueles com número atômico, maiores que o do Ferro e com densidade da ordem de 5,0 g/cm³. BISHOP (2000) considera que muitos metais pesados (Chumbo, Cádmio, Cromo, Mercúrio) são de grande interesse para o meio ambiente por causa de sua toxicidade.

Embora a poluição por metais esteja associada à ação antrópica, a presença deles na crosta terrestre ocorre naturalmente, tanto em altas concentrações ou no nível de traços. Förstner (1984) estabelece cinco fontes de poluição de metais: a) geológica; b) efluentes de mineração; c) efluentes industriais; d) lixiviação de metais de depósitos de resíduos sólidos; e) excreção animal ou humana a qual contém metal.

Pode-se dividir as fontes de metais em duas partes distintas: a) fontes naturais, que são de origem geoquímicas; da atmosfera e hidrosfera; b) fontes antrópicas, proveniente da mineração; agricultura; combustão de combustível fóssil; indústria metalúrgica; eletrônica; indústria química; pigmentos e tintas e disposição de resíduos.

De acordo com sua atividade biológica, os metais podem ser divididos em três grupos: metais essenciais, aqueles com funções biológicas conhecidas e específicas; metais tóxicos; e metais eventualmente presentes nas células, sem funções definidas,

podendo ser um indicador de funcionamento das mesmas (BEVERIDGE *et al.*, 1997 apud ANDRADE *et al.* 1999).

Embora a idéia de metais esteja associada à ação tóxica, nem todos os metais representam risco para o meio ambiente. Alguns são essenciais para a vida humana e são caracterizados segundo sua função biológica; outros embora tóxicos, são escassos ou seus compostos são insolúveis. Assim, somente uns poucos são considerados poluentes, como citados por Wood (1974) (TABELA 01):

Tabela 01 - Classificação dos elementos de acordo com sua toxicidade.

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

Fonte: Wood, 1974

Os metais tóxicos têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo, transformando-se numa nova e perigosa classe de contaminantes, visto que a intervenção humana na sua geração e utilização, vem criando graves problemas em escala local e global. Estes podem ser bioacumulados nos processos metabólicos dos organismos, tendendo a retê-los formando reservas; podendo assim causar danos à saúde humana.

É interessante notar que alguns metais que são considerados como muito tóxicos, como Co, Cu, Zn, são também essenciais à manutenção da vida. Como exemplos têm-se:

Cobalto – relativamente escasso na crosta terrestre; o corpo humano requer a vitamina B12 que é um complexo de Co^{3+} .

Cobre – Cu^{1+} é encontrado em enzimas capazes de transportar oxigênio.

Zinco – é o mais abundante dos elementos essenciais, e o Zn^{2+} ocupa locais de baixa simetria nas enzimas sendo um constituinte essencial de várias delas.

O chumbo, por exemplo, é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, considerado como um elemento que possui efeitos tóxicos sobre os homens e animais, e sem nenhuma função fisiológica no organismo. Os efeitos nocivos do chumbo são conhecidos desde os tempos antigos, já que este metal afeta órgãos e sistemas do corpo humano. Os primeiros efeitos adversos são vistos no sistema nervoso central e, ocasionalmente, na medula óssea, que são os órgãos críticos para este metal (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

Historicamente, há relatos da presença de metais, em particular o chumbo, desde a Grécia antiga onde foi detectado uma doença chamada “Plumbismo ou Saturnismo”, a qual é causada por envenenamento crônico com chumbo.

Com o desenvolvimento científico nos campos da Física, Química e Medicina, foi possível estabelecer as relações entre doenças que surgiam num determinado local e a presença de metais. Inúmeros exemplos poderiam ser citados, talvez o mais conhecido seja o da contaminação com mercúrio na Baía de Minamata, no Japão, em 1953, ocasionando a morte de centenas de pessoas. Embora se tenha relato que na Grécia antiga ocorreu contaminação por chumbo, o incidente na Baía de Minamata pode ser citado como o primeiro caso no século passado, por ter tido maior repercussão mundial e assim despertou uma preocupação maior para a contaminação de metais no meio ambiente.

No ecossistema aquático, os metais estão distribuídos em quatro reservatórios abióticos: o material suspenso, o sedimento, as águas superficiais e as águas

intersticiais (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Estes reservatórios interagem entre si através de inúmeros processos, tais como: adsorção/desorção e precipitação/coprecipitação entre material suspenso e metal em solução; sedimentação e erosão entre material suspenso e sedimento e, difusão, consolidação e bioturvação após a deposição do material, podendo influenciar a concentração de metais nas águas superficiais (BRAYNER, 1998).

Este trabalho surgiu quando, em 2000, foi realizada uma pesquisa sobre especiação de metais pesados em sedimentos, em um braço morto do rio Capibaribe, onde foi encontrada contaminação por metais (BRAYNER *et al.*, 2001). Tal pesquisa se estendeu nos anos de 2001 e 2002, onde foram realizadas 16 coletas de sedimento em toda região estuarina do rio Capibaribe, indicando contaminação por metais pesados nas diferentes etapas da especiação. Os resultados mostraram a necessidade de um estudo complementar sobre a concentração dos metais totais em alguns pontos considerados críticos. Partindo-se deste questionamento surgiu a idéia desta dissertação, para que ela possa ser um dos componentes básicos para o entendimento da variação e disponibilidade de metais pesados na pesquisa, que vem sendo realizada na Bacia Hidrográfica do rio Capibaribe pela Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP-OS, em parceria com o Departamento de Oceanografia – DOCEAN, Centro de Tecnologia e Geociências, na Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

No capítulo 02 deste trabalho encontram-se os objetivos gerais e específicos para o desenvolvimento desta dissertação.

No capítulo 03 foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o tema principal abordado neste trabalho.

O capítulo 04 caracteriza-se a área de estudo da bacia hidrográfica do rio Capibaribe, desde de sua nascente até a foz, com os diferentes tipos de solo, clima e usos.

No capítulo 05 descreve-se a metodologia usada para coleta, localização das estações de coleta, análises de laboratório das amostras de água, sedimentos e tratamento dos dados.

No capítulo 06 encontram-se os resultados hidrológicos, dos teores de matéria orgânica nos sedimentos e material sedimentado, bem como os resultados da concentração de metais pesados nos sedimentos e material sedimentado.

No capítulo 07 faz-se a discussão destes resultados e finalmente no capítulo 08 encontram-se as conclusões a partir dos resultados obtidos.

2.0 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações de metais pesados nos sedimentos do estuário do rio Capibaribe e no material sedimentado durante um período de 24 horas, determinando suas variações sazonais e o grau de impactação do ecossistema de modo a estabelecer um sistema de monitoramento ambiental na área.

2.1 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações totais de metais pesados no sedimento e no material sedimentado em um período de 24 horas ao longo do estuário, nas estações chuvosa e seca;
- Avaliar a existência de correlação entre o sedimento depositado no estuário e no material sedimentado nas 24 horas;
- Determinar as principais áreas impactadas do estuário, em função de indicadores químicos;
- Fornecer subsídios para criação de um banco de dados, a fim de prover informações técnicas, para futuros estudos e intervenções a serem realizados na área.

3 - REVISÃO DE LITERATURA

Na literatura internacional encontram-se trabalhos que justificam a importância da análise de metais pesados em sedimentos costeiros, marinhos e continentais. Giordano *et al.* (1992) realizou um trabalho na costa da Itália que estudou Hg, Cd, Pb no sedimento, utilizando o método da extração seqüencial em diferentes frações e determinação dos teores, pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica. Constatando que, em geral, os níveis de metais encontrados nas estações de estudo não estavam elevados, que tais concentrações são típicas de áreas não poluídas e que no processo de extração a maior percentagens de metais foram encontradas na fração residual.

Bryan & Langstan (1992) realizaram uma revisão sobre os efeitos dos metais pesados nos estuários do Reino Unido onde ressaltaram que a concentração, acumulação e biodisponibilidade de metais pesados no sedimento estuarino depende de processos diferentes, incluindo como exemplo (1) mobilização de metais para águas intersticiais e outras espécies químicas; (2) transformação, por metilação, dos metais As, Hg, Pb e Sn; (3) o controle exercido pelos principais componentes do sedimento (óxidos de Fe e orgânicos) com que os metais são preferencialmente ligados; (4) competição entre metais no sedimento (Cu e Ag; Zn e Cd) e a influência da bioturvação, salinidade, redução ou pH sobre esses processos.

Güven *et al.* (1993) estudaram o teor de metais pesados em cinco espécies de algas e sedimentos coletados em 7 estações em Bosphorus, Turquia, concluindo que a fanerógama estudada apresentou teor de metais mais elevado que as algas testadas, sendo estes teores sempre mais elevados nos sedimentos que nas fanerógamas e nas

algas. Os metais que apresentaram valores mais elevados nos sedimentos foram Cd, Fe, Cu e Pb, provenientes de fábricas de sapatos e de vidros existentes no local.

Abu-Hilal (1993) determinou a concentração de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn) em sedimentos marinhos superficiais de quatro localidades do Golfo de Agaba nos Emirados Árabes. Os resultados obtidos indicaram que existiram variações nos teores destes elementos entre os locais selecionados. Estas variações foram atribuídas aos tipos e aos tamanhos das partículas, conteúdo de matéria orgânica, distância e localização dos pontos de amostragem e de maior fonte de poluição. Concluiu, o autor, que a fração orgânica apresentou o maior percentual de elementos traços.

Prudente *et al.* (1993) determinaram os teores dos metais (Fe, Mn, Cu, Pb, Ni, Zn, Co e Cd) na baía de Manila, Filipinas em amostras de sedimentos superficiais e com profundidade variando entre 8 e 24 cm, visando determinar as concentrações e distribuições de metais, avaliando o quanto a baía estava poluída. Estudos comparativos da concentração de metais com outras áreas do mundo revelaram altos teores de Pb e Cd indicando uma considerável poluição do local estudado. As amostras verticais revelaram altas flutuações e elevadas concentrações de Pb, Zn e Cd na superfície, sugerindo recentes descargas provenientes de fontes antrópicas.

Van Alsenoy *et al.* (1993) avaliaram a composição elementar de amostras de sedimentos e de material em suspensão na região costeira e oceânica da Bélgica, ao sul de Bight, no Mar do Norte e do estuário de Sheldt, usando técnicas de fluorescência de Raios-X e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), com especial atenção para os metais pesados. O conteúdo médio de metais pesados na fração <63 µm foi

comparado aos níveis de material em suspensão. Diversos métodos de normalização mostraram que os sedimentos do Mar do Norte Belga e do estuário de Sheldt estão poluídos com Zn, Cd, Pb, e Hg, com fatores médios de enriquecimentos entre 2 a 10%. Esta poluição vem a ser a mais elevada na parte industrial de Sheldt, onde a concentração de cádmio alcança até $130\mu\text{g.g}^{-1}$. O cobre e o níquel não mostraram elevados teores na maioria dos sedimentos. A comparação com dados mais antigos foi realizada através das curvas de regressão, sugerindo que poucas mudanças ocorreram na contaminação de metal durante os últimos 15 anos.

Mackey & Hodgkinson (1995) estudaram a distribuição de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Ag, Cr, V, Mo, Ni, As e Cd) e sua variação espacial em sedimentos de mangue no rio Brisbane, Austrália, coletando 50 amostras de sedimentos superficiais. Os autores concluíram que: os sedimentos estavam moderadamente contaminados com molibdênio; os metais estudados apresentavam a princípio, uma tendência para uma variação espacial, com exceção da Ag e Cr, por se encontrarem presentes numa área com uma contaminação pontual e pesquisando amostras aleatoriamente os resultados mostrados constataram a variação espacial foi satisfatória para a avaliação de metais, mas que os valores encontrados não são bons indicadores para identificar os efeitos dos metais no meio ambiente.

Sfriso *et al.* (1995) estudaram a concentração de metais pesados (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, Pb e Cd) em sedimentos superficiais, matéria particulada sedimentada e na biomassa macroalgal na Lagoa de Veneza, Itália. Os estudos indicaram que a espécie dominante, a *Ulva rígida*, estava preferencialmente enriquecida com Mn e Zn; a *Ectocarpus siliculosus* apresentaram os maiores teores dos demais metais estudados;

os sedimentos possuíram, em geral, teor mais elevado de metais do que nas algas; e que a sazonalidade e a idade da folhagem foi responsável pela concentração de metais encontrados na biomassa macroalgal.

Estudos dos metais pesados (Cu, Cd e Pb) em sedimentos superficiais (<63 μm) no rio Kaohsiung e em sua área portuária em Taiwan, foram realizados por Chen *et al.* (1995), constatando que devido a ações antrópicas, a região estudada apresentou níveis elevados de contaminação pelos metais citados.

No estuário de Sheldt, na Holanda, Zwolman *et al.* (1996) estudaram a distribuição espacial e temporal de metais traços no sedimento, no período de 1959-1990. Constataram que a contaminação de metais aumentou ao longo dos anos; o aporte de sedimentos fluviais é maior que os marinhos e que há uma mobilização de Cu com o aumento da salinidade.

Leonard *et al.* (1996) determinaram as concentrações de metais (Cd, Cu, Zn, Ni e Pb) em sedimentos superficiais estuarinos e marinhos e na água do lago de Michigan e da Virgínia nos Estados Unidos, objetivando a obtenção de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS). Os metais foram analisados em um Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS) e num Espectrômetro de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES). Os autores constataram que 91% das amostras de sedimentos marinhos superficiais e 50% das amostras de sedimentos de água doce continham Sulfeto em Ácido Volátil (SAV) detectável. Em 96% dos sedimentos marinhos as concentrações de SAV foram maiores do que a Soma Molar dos Metais (SMM), indicando uma pequena probabilidade de biodisponibilidade. O inverso aconteceu com os sedimentos da água doce, já que 91% continham concentrações de SMM total maior

do que SAV. Entretanto, as concentrações dos cinco metais analisados nas amostras de sedimento de água doce foram uniformemente mais baixas e não excederam unidades tóxicas. Esta previsão de biodisponibilidade mínima de metal nas amostras do Programa de Avaliação de Monitoramento Ambiental dos Estados Unidos (EMPA) foi consistente tanto com a ausência geral de toxicidade em análise de laboratório com sedimento, quanto com o fato de que eles foram coletados predominantemente em locais não contaminados.

López-Sánchez *et al.* (1996) estudaram as concentrações de metais pesados em sedimentos marinhos e lamosos depositados na costa de Barcelona, Espanha e constataram níveis elevados de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn nos sedimentos, ocorrendo uma troca destes metais com a coluna d'água, devido à descarga contínua de esgotos provenientes de ações antrópicas na região.

No estudo do estuário de Huelva, na costa do Atlântico, que se encontra em um meio ambiente fortemente poluído por ácidos e efluente industriais, Caliani *et al.* (1997) relataram que a distribuição de metais pesados no baixo estuário está relacionada com os processos fluviais e marítimos e que o meio estava estressado por impactos antrópicos.

Estudos realizados no sedimento dos estuários de Forth e Tamar no Reino Unido determinaram a concentração de metais pesados em diferentes profundidades na região, concluindo que os maiores impactos estiveram relacionados com os elementos Hg e As, devido às indústrias instaladas em ambos os estuários. Por ter uma base naval no local, onde ficam ancorados submarinos nucleares, o Co^{60} e Cs^{137} foram detectados nos interstícios dos sedimentos, podendo ser no futuro mais uma fonte de poluição (LINDSAY *et al.*, 1997).

Palanques *et al.* (1998), realizaram estudos em sedimentos superficiais do mar Mediterrâneo na costa Norte de Barcelona, Espanha. Esta região recebe grande carga de poluição de esgotos, provenientes da população próxima ao rio Besòs. Concluíram os autores que ao avaliar os teores de metais (Pb, Zn, Cr e Cu) os sedimentos no século XVIII e XIX foram afetados por uma moderada contaminação de metais pesados e que ao longo das décadas que se seguiram essa contaminação aumentou drasticamente, em decorrência do aumento da industrialização, população e consumo de energia no ecossistema estudado.

Na caracterização e distribuição de metais em sedimentos superficiais no Sudeste de Taiwan, Lee *et al.* (1998), estudando a concentração de Cu, Pb, Zn, Fe, Ni, Cr e Cd em sedimento superficial de origem estuarina, costeira e oceânica, constataram que todas as estações de estudo estavam poluídas por Cu e Zn, em comparação com a concentração de "background" utilizado. Os resultados demonstraram ainda que a normalização de técnicas relacionadas com o tamanho do grão e a concentração de ferro pode caracterizar a poluição em sedimentos marinhos.

Kim *et al.* (1998) estudaram a distribuição dos elementos de transição em sedimentos superficiais do Mar Amarelo na costa da Coreia e China, constatando que a máxima concentração dos elementos de transição (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zn e Cu) são encontrados na região central, onde há predominância de minerais de argila. Entretanto, o Mn apresentou um comportamento oposto aos outros elementos de transição, pois sua maior concentração estava na região onde há maior predominância de sedimentos mais grosseiros. Segundo os autores, este comportamento sugere que ocorre dissolução dos óxidos de Manganês no espaço central nos sedimentos do Mar

Amarelo por causa da redução de oxigênio durante a decomposição da matéria orgânica.

Blackmore (1998), realizou um estudo detalhado sobre os níveis de poluição por metais na área costeira de Hong Kong, através de um levantamento dos níveis de metais na coluna d'água, sedimentos e em organismos bioindicadores, dentre eles, cracas, mexilhões (em particular *Perna viridis*) e algas (em particular *Ulva lactuca*), por meio de uma revisão de literatura. Os estudos mostraram que a poluição por metais no sedimento é mais severa nas áreas urbanas dos portos de Victoria e Tolas, na baía de Deep e águas do noroeste, sendo mais alta na baía de Kowloon onde a contaminação por Cu chegou a 5300mg.kg^{-1} em 1995. Desde de 1987, os níveis de poluição têm se estabilizado e diminuído na baía de Deep e porto de Victoria, porém tem aumentado no porto de Tolo e nas águas do noroeste. Os estudos do biomonitoramento revelaram elevada poluição por metais no porto de Victoria de 1979 a 1990, com aumento da poluição no porto de Tolo a partir dos nos anos 90. Estudos recentes realizados em cracas mostraram que os níveis de Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn têm apresentando grande redução, quando comparados com os anos de 1986 e 1989. Concluiu o autor, que a concentração por metais pesados nas águas costeiras de Hong Kong apresentou uma sensível diminuição nos últimos 10 anos.

Utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), Fukue *et al.* (1999), estudaram as concentrações de vários elementos, tais como Fe, Al, Mn, Ti, Cu, Zn, V e P em amostras de sedimentos, obtidas de diferentes localidades em várias baías do Japão. Os resultados mostraram que os sedimentos estavam poluídos com várias espécies de elementos; a camada poluída de sedimento marinho variava aproximadamente de 10-70cm; que em alguns casos o grau

de poluição para Cu era maior que sete (7). Os resultados mostraram que a poluição devido a atividades humanas teve início em torno de 1975.

Celo *et al.* (1999) baseando-se em análises estatísticas, avaliaram a concentração por metais pesados em sedimentos marinhos na costa Adriática da Albânia, setor Norte do Mar Mediterrâneo. Ao comparar os resultados dos sedimentos da Costa da Albânia com sedimentos superficiais de outras regiões da costa Adriática, concluíram que estes estavam menos poluídos por Hg, Pb e Cd, apresentando, contudo, índices mais elevados com relação aos metais Ni, Cr, Fe, Cu e Zn.

Turner (2000) estudou a contaminação de metais-traço (Fe e Mn) em sedimentos originados de estuários do Reino Unido, com relação à influência da contribuição de hidróxido de ferro e óxido de manganês na acumulação destes metais, que por ações antrópicas podem ser disponibilizados para o meio ambiente.

Ruiz (2001) realizou estudos de metais-traço (Cr, Cu, Zn, e Pb) em sedimentos estuarinos no sudeste da Espanha, constatando que o transporte dos rios e a poluição industrial contribuem para poluição de metais tóxicos ao longo do estuário e que Pb e Cu apresentam uma contaminação significativa, em relação os metais estudados, por causa dos tipos de instalações industriais localizadas próximos às estações de coletas.

Jiménez & Osuma (2001) estudaram a concentração de metais pesados, carbonatos, carbono orgânico e aspectos granulométricos em sedimentos de 60 pontos dentro do Porto de Mazatlán e áreas adjacentes, a sudoeste do Golfo Califórnia. Observaram que as concentrações mais altas para a maioria dos metais ocorreram nos sedimentos finos do estuário, da área superior da lagoa e da zona industrial, contrastando com os baixos níveis encontrados em sedimentos arenosos existentes no

canal de navegação, na entrada do porto e em uma área associada com a saída do esgoto.

Lee *et al.*, 2001 estudaram as propriedades geoquímicas de sedimentos coletados num meio ambiente lamoso e pantanoso do estuário de Humber no leste da Inglaterra. Um total de 10 testemunhos foram coletados no lado norte do estuário, perto de Skeffling, concluindo que a superfície intersticial do sedimento mostrou elevada concentração de elementos principais e traços, inclusive Pb, Zn, Cu, Al, Mn e Fe; as concentrações de poluentes foram mais elevadas na fração mais fina do sedimento; a região pantanosa tinha um grau de poluição histórica por metais, mas que sua remobilização tinha sido aparentemente limitada.

A variabilidade de fundo e algumas características geoquímicas de Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd e Zn em sedimentos anóxicos da baía de Authie no norte da França, foram estudados por Billon *et al.* (2002), utilizando técnicas de espectrometria de emissão e absorção atômica com forno grafite e difração de raios-X. Foi utilizada uma especiação química para os elementos principais (Ca, Fe, Mg, Mn, P e Sr) e alguns traços (Cd e Zn). Os autores concluíram que ocorrem mudanças nas valências e há trocas dos metais nas diferentes frações da especiação.

Estudando a distribuição de metais pesados no material particulados (Cu, Pb e Cd) no sedimento do estuário Changjiang e baía Hangzhou, na China, Che *et al.* (2003), constataram que os níveis de metais Cu e Pb apresentaram um nível similar, que é maior que a concentração de Cd particulado. Observaram também que as concentrações de Cu, Pb, e Cd no material em suspensão eram maiores que as encontradas no leito do estuário. Os autores concluíram que a distribuição de metais

(especialmente Cu) dos sedimentos em suspensão pode indicar as transferências de sedimentos desta área.

Liu *et al.* (2003) realizaram uma análise multivariada dos teores dos metais pesados que enriquecem os sedimentos do estuário do rio Pearl, na China, concluindo que as concentrações de Cu, Pb e Zn nos sedimentos superficiais são elevadas, especialmente no oeste da região, refletindo as ações antrópicas de origem industrial e da urbanização ao longo das últimas décadas.

Na literatura nacional, poucos são os trabalhos nesta área de estudo dentre os quais podemos citar Santos *et al.* (1997) que estudaram a distribuição de metais (Pb, Cd, Zn, Cr e Cu) em sedimentos nos manguezais do estuário do rio Joanes - Bahia, Brasil, objetivando determinar os níveis naturais desses metais para atualização como dados de controle. Os resultados, obtidos quando comparado com os da região de Maragogipe, Santo Amaro, Senegal, Indonésia, Guiana e com material certificado, mostraram que os valores dos metais pesados registrados, não havia, até aquela data, apresentado um risco de impacto ambiental.

Brayner (1998) determinou taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de cultivo de peixes, localizado no estuário do rio Capibaribe na Região Metropolitana do Recife, em uma área que sofreu modificações antrópicas. A autora concluiu que: a água do viveiro apresentou contaminação ocasionada pelo lançamento contínuo de esgoto bruto; o sedimento apresentou níveis de metais muito acima dos valores obtidos nas amostras de "background", particularmente para o Zn e Cr, demonstrando uma contaminação da área por estes metais; e os fatores de concentração, para peixes, não indicavam a ocorrência da bioacumulação para os metais estudados.

Andrade *et al.* (2000) estudaram a especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora* na costa norte do Amapá, numa região sem impactação, onde há predomínio dos processos biogeoquímicos naturais. Concluíram que as concentrações dos metais-traço Fe, Co, Ni e Cu sugerem que a especiação destes metais na fração reativa e pirita é diferenciada no sedimento recoberto pelas espécies *Avicennia* e *Rhizophora*. A maior concentração dos metais associada à fração reativa no solo com *Avicennia* sugere que, em função de sua rizosfera possuir alto potencial oxidante, este ambiente propiciaria uma maior biodisponibilidade de metais-traço que aquele recoberto com *Rhizophora*. A associação de metais-traço a compostos de enxofre parece ser diretamente influenciada no sedimento recoberto pela espécie *Avicennia*.

Rocha (2000) determinou os níveis de metais-traço (Pb, Cd, Co, Cu, Ni, Zn e Mn), macroelementos (Al, Fe, Ca, Mg) e teores de matéria orgânica nos sedimentos, a biodisponibilidade de Pb, Cd, Co, Cu, Ni e Zn para a ostra do mangue, *Crassostrea rhizophorae*, bem como os padrões de distribuição espacial e sazonal desses elementos e suas correlações. A autora conclui que as concentrações de metais nos sedimentos e ostras do mangue encontravam-se dentro da faixa para áreas consideradas não contaminadas por metal e que as variações sazonais nos níveis de metais nos sedimentos e ostras foram pequenas, não apresentando nenhum padrão consistente, indicando que a principal fonte de metais para área é o continente, através da drenagem dos rios.

Faria *et al.* (2001) estudaram a geoquímica e mineralogia de sedimentos recentes na seção nordeste da baía da Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. Os autores concluíram que as análises geoquímicas dos metais pesados no sedimento da baía

detectaram níveis de Zn e Cu superiores aos níveis encontrados nos sedimentos fluviais. Os perfis de concentração dos rios estudados exibiram um decréscimo na concentração dos metais ao longo de seus cursos, ao contrário da baía que apresentou maiores variações. De modo geral, as regiões de foz dos rios destacaram-se pelas concentrações mínimas dos metais, e as áreas anômalas de concentrações máximas situavam-se ao norte e a leste da ilha de Paquetá. O Cu apresentava uma tendência a se concentrar na fração argila podendo estar associado aos argilominerais micáceos do alto curso. Entretanto, no baixo curso, outros componentes do sedimento podiam controlar a retenção do Cu em função das bruscas mudanças das condições físico-químicas no ambiente estuarino. O Zn apresentou um comportamento instável ao longo dos rios tendendo a se concentrar na baía da Guanabara, concentrando-se na fração <math><63\mu\text{m}</math> e não se associando a nenhum grupo de argilominerais. Apesar dos fatores de enriquecimento dos metais pesados serem mais elevados na baía do que fatores encontrados nos rios, os índices de acumulação de Cu, Pb e Zn ainda classificaram a área de estudo como não poluída tanto dos rios como o setor NE da baía.

Brayner *et al.* (2001) realizaram a especiação de metais pesados em sedimentos estuarinos provenientes de um viveiro de peixes no rio Capibaribe, utilizando quatro passos de extração seqüencial para determinar a associação química de metais pesados (Zn, Cr, Mn e Fe) com as diferentes fases (troca, redução e oxidação). De uma maneira geral, as autoras observaram que os metais analisados ficam preferencialmente fixados na fração residual, indicando que o sedimento do viveiro atua como um reservatório.

Machado *et al.* (2002) estudaram a acumulação de Hg, Zn, Cu em sedimentos numa região de mangue na baía da Guanabara, sudeste do Brasil e constataram que o ecossistema manguezal funciona como uma barreira física e biogeoquímica para contaminação e mobilização destes metais no sedimento, podendo prevenir a movimentação dos metais para os corpos d'água.

Chagas (2003) estudou o nível de hidrocarbonetos e metais pesados (Zn, Mn, Cr, Co, Pb, Ni e Cu) em sedimentos superficiais estuarinos na área de intervenção do Complexo Industrial Portuário de Suape - PE, Brasil, para identificação da presença destes metais e para caracterizar suas variações espaciais. Os estudos revelaram que a área não estava poluída com relação à contaminação por hidrocarbonetos e que as concentrações de metais pesados não apresentaram variações entre as estações de coleta, exceto para Pb e Ni, e que suas concentrações foram inferiores aos limites indicados para a caracterização de solos contaminados, com exceção para o Cr e Pb em algumas estações.

Brayner & Matvienko (2003) estudaram o Mn e Fe como carreador de oxigênio para sedimentos anóxicos, em um viveiro de peixes na região estuarina, do rio Capibaribe, Recife-Pernambuco, Brasil, concluindo que tanto o manganês quanto o ferro na forma divalente são mais solúveis que em sua forma trivalente e podem ser liberados do sedimento para coluna d'água, realizando o transporte de oxigênio dissolvido para os ambientes anóxicos, devido as constantes trocas com a coluna d'água.

Brayner *et al.* (2003) estudaram o comportamento dos metais pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) no estuário do rio Capibaribe, Recife-Pernambuco, Brasil, coletando 16 amostras de sedimento ao longo do estuário nas margens esquerda e

direita. Os resultados indicaram que a concentração dos metais totais ao longo do estuário do rio Capibaribe foi influenciada pela a composição granulométrica do sedimento e que as maiores concentrações de metais estão nos sedimentos com maiores percentuais de argila. Entretanto, alguns sedimentos com alta composição de areia têm também altas concentrações de metais pesados, que podem ser explicados por outros fatores, tais como a quantidade de substâncias húmicas, fontes pontuais de poluição, regime predominante da hidrodinâmica da argila mineral, entre outros, os quais estão sendo estudados.

Calado (2004) estudou os teores de alguns metais em macroalgas e sedimentos marinhos e suas interações com as características da água do mar, visando diagnosticar a situação atual e sugerir um eficiente monitoramento costeiro para o estado de Pernambuco, Brasil. Observou que, nas algas, as mais elevadas concentrações de metais foram registradas no litoral Sul, devido a ações antrópicas, sendo a *Hypnea musciformis* a que apresentou maior capacidade de retenção. Nos sedimentos os maiores teores encontrados foram também registrados no litoral Sul. Concluiu também que os sedimentos retêm maiores teores de metais em relação às algas estudadas sendo, portanto, o compartimento mais indicado para o monitoramento costeiro destes metais no estado de Pernambuco.

4.0 - DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do rio Capibaribe localiza-se totalmente no Estado de Pernambuco, na parte norte-oriental, compreendida entre as coordenadas geográficas, latitudes de $7^{\circ} 43'$ e $8^{\circ} 19'S$, e longitudes de $34^{\circ} 54'$ e $36^{\circ} 42'W$. A bacia possui uma área de drenagem de $7.557,41 \text{ km}^2$, com 10 núcleos urbanos e corta 43 municípios (CPRH, 2001). Limita-se, ao norte, com a bacia hidrográfica do rio Goiana e o Estado da Paraíba; ao sul, com a bacia hidrográfica do rio Ipojuca; a leste, com o Oceano Atlântico e com as bacias hidrográficas secundárias dos rios Beberibe, Botafogo, Pirapama, Jaboatão e Igarassu, que deságuam diretamente no Oceano; a oeste, com a bacia hidrográfica do rio Ipojuca e o estado da Paraíba.

A bacia do Capibaribe situa-se em áreas de espaço compreendidas pelas mesorregiões do Agreste, da Mata e Metropolitana do Recife. O rio Capibaribe, da nascente até sua foz, é dividido em três trechos: Alto, Médio e Baixo Capibaribe. O alto e o médio curso do rio Capibaribe estão situados no Polígono das Secas, áreas de clima semi-árido, recebendo, reduzidas cotas pluviométricas, apresentando, portanto, um regime temporário. No seu baixo curso, onde as taxas pluviométricas são mais abundantes, seu regime torna-se perene (Moraes *et al*, 1993).

A bacia se estende pelo Agreste Pernambucano marcado pela semi-aridez, atravessa a Zona da Mata onde se desenvolveram os engenhos de cana de açúcar e atinge a área estuarina, no centro do Recife, para onde convergem outros cursos d'água: Beberibe, Tejipió e Jordão, formando uma série de ilhas (CONTÉCNICA-PQA/PE, 1998).

Na capital do Estado, Recife, onde fica o trecho do baixo Capibaribe existe uma população de 1.421.993 habitantes (IBGE, 2001).

O afluente mais importante do rio Capibaribe é o rio Tapacurá com uma extensão de 30 km e uma área de 432km². Seus constituintes principais são pela margem direita, o Riacho Aldeia Velha, Riacho Tabocas, Riacho Carapotós, Rio Cachoeira, Riacho das Éguas, Riacho Cassatuba, Riacho Grota do Fernando, Rio Cotunguba, Riacho Goitá, Rio Tapacurá e muitos outros de menores porte. Pela margem esquerda encontramos o Riacho Jundiá, Riacho do Pará, Riacho Tapera, Riacho do Arroz, Riacho da Topada, Riacho Caiá, Rio Camaragibe ou Besouro, além de uma séria de rios e riachos de pequeno porte (CPRH, 2001).

Os reservatórios da bacia são: Jucazinho, Carpina, Tapacurá, Goitá, Poço Fundo, Eng. Gercino de Pontes, Várzea do Una, Oitis, Santa Luzia, Matriz da Luz, Machado, Lagoa do Porco, sendo o reservatório de Tapacurá o maior deles, que abastece a capital pernambucana. A bacia do rio Capibaribe, do ponto de vista das ocupações urbanas e industriais, é um ambiente muito explorado para diversos fins, contendo áreas cultivadas com cana-de-açúcar; policultura e áreas de Mata Atlântica e Manguezal. A água é usada para abastecimento público, recepção de efluentes domésticos gerados por 36 municípios e recepção de efluentes industriais e agro-industriais (CPRH, loc.cit).

As principais atividades industriais na bacia são produtos alimentares, minerais não metálicos, têxteis, metalúrgicos, química, produtos farmacêuticos/veterinários, sucroalcooleiro, couros, matéria plástica, perfumes/sabões/velas, bebidas, mecânica, material elétrico/comunicação, material de transporte e madeira (CPRH, loc.cit).

Dentro da região estuarina do rio Capibaribe a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH) mantém um cadastro de 31 empresas, em sua listagem geral das indústrias, com rede esgoto ligado diretamente à rede tradicional, que é lançada sem nenhum tratamento no estuário. Sua principal tipologia industrial e matéria-prima utilizada são citadas na TABELA 02.

Tabela 02 - Tipologia industrial e matéria-prima das indústrias localizadas na área estuarina do rio Capibaribe.

Tipologia Industrial	Matéria-Prima
Restaurantes	Carne, Feijão, Macarrão, etc.
Química	Soda Caustica, Polietileno, etc.
Posto de gasolina	Álcool, Diesel, Gasolina, Óleo, Lubrificantes, Gás Natural.
Panificadora	Farinha de Trigo, Ovos, Açúcar, Sal, Fermento, Gordura Vegetal.
Depósito de Gás	Botijões de GLP 13Kg
Gráficas	Papel, Tintas e outros.
Papel e Papelão	Bobinas, Pacotes e Fardos de Papel.
Perfumes, Sabão e Velas.	Álcool, Parafina, Soda Caustica, Essências, etc.
Transportadora	Cargas (Sucata, Containeres, Resíduo Industrial, etc.)
Produtos Alimentares	Frutos do Mar, Grãos, Farelos, Rações, Vitaminas, Aminoácidos.
Hospitais/ Laboratório	Produtos Odontológicos
Comerciais e Serviço	Acrílico, Cola e etc.

Fonte: Agencia Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (2004)

Dentro da bacia hidrográfica do rio Capibaribe encontram-se também áreas de proteção ambiental, que segundo relatório de monitoramento da CPRH são: Mata de Dois Irmãos, Mata do Eng. Tapacurá, Mata Outeiro do Pedro, Mata de São João da Várzea, Mata de Quizanga, Mata do Toró, Mata Camucim e a Reserva de Preservação Permanente Natural da Fazenda Bituri (CPRH, 2000).

O rio Capibaribe é constantemente alvo das mais variadas formas de poluição. Durante todo o percurso pelo estado de Pernambuco, ele sofre com a descarga dos mais diversos tipos de efluentes industriais (fábricas de laticínios, siderúrgicas, usinas, dentre outras), lavanderias, confecções, curtumes, gráficas; com o lançamento de esgotos (diretamente ou através dos canais) (FIGURA 01); com o despejo de lixo pela população (FIGURA 02), e ainda, com a erosão, resultante da degradação de suas margens, devido ao desmatamento e a retirada de areia (Moraes *et al.*, 1993).

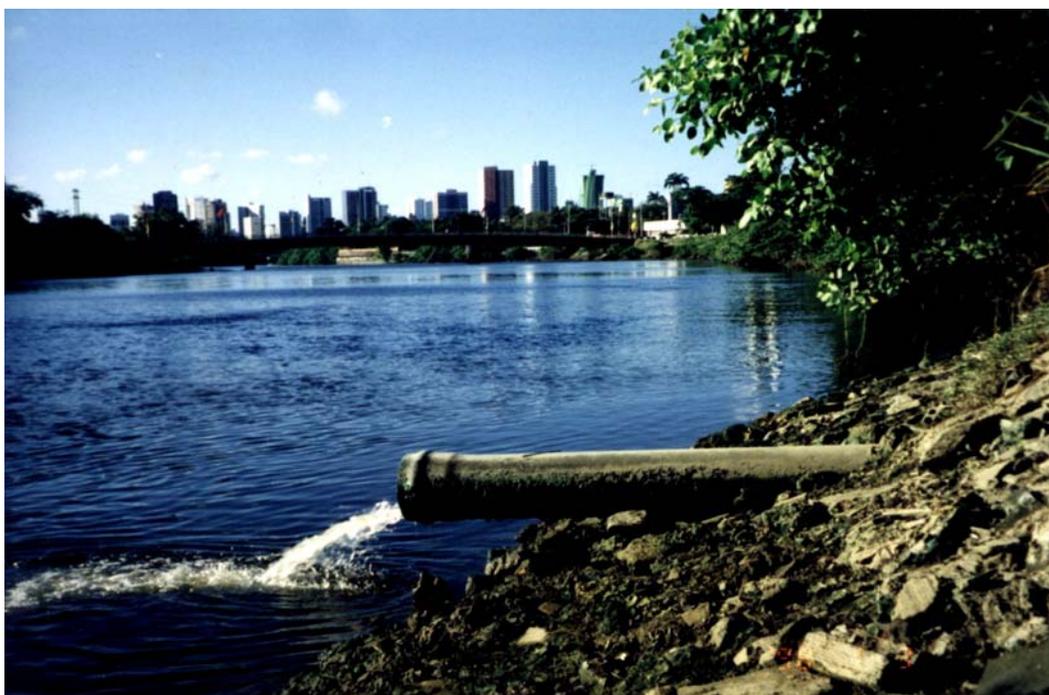


Figura 01 - Lançamentos de esgoto.



Figura 02 - Lançamento de lixo pela população.

Também é preocupante observar o déficit de instalações sanitárias em municípios que apresentam taxas de crescimento populacional elevadas. Quanto ao tipo de escoadouros, constata-se que somente as cidades do Recife, Caruaru e Vitória de Santo Antão são parcialmente servidas por rede de coleta extensa, apesar de insuficiente. Desse modo, a solução generalizada em quase todos os municípios é a fossa rudimentar. Quando não existe esse recurso o escoamento é feito diretamente nos rios, lagos, etc. (CONTÉCNICA-PQA/PE, 1998).

Com relação ao clima, a bacia hidrográfica do rio Capibaribe pode ser dividida em dois tipos distintos: o clima quente e semiárido predominante na parte alta e o clima quente e úmido nas partes média e baixa da bacia (TRAVASSOS, 1991).

Segundo Maciel (1970), quanto ao solo, a bacia do rio Capibaribe está dividida em quatro zonas bem características: a sudeste predomina os migmatitos e complexos metassomáticos; a noroeste e trecho médio da bacia, a zona metassedimentar; no

médio e baixo Capibaribe, a zona migmática; e o baixo Capibaribe, a zona sedimentar costeira.

O estuário do rio Capibaribe tem cerca de 15 km de extensão está totalmente inserido na área urbana na cidade do Recife e banha, na margem esquerda, os bairros de Casa Forte, Poço, Santana, Jaqueira, Graças, Capunga, Derby, Ilha do Leite, Coelhos, Boa Vista e Recife. Pela margem direita, os bairros de: Monsenhor Fabrício, Bomba Grande, Cordeiro, Torre, Madalena, Ilha do retiro, Ilha Joana Bezerra, São José e Santo Antônio.

O estuário é também cortado por várias pontes, como da Torre, Seis de Março, Boa Vista, Duarte Coelho, Princesa Isabel, Maurício de Nassau e a Doze de Setembro.

Como todas as cidades localizadas ao longo da costa brasileira, a cidade do Recife tem seu processo de urbanização determinado pela presença dos rios, em particular o Capibaribe. A ocupação e a expansão urbanas da planície do Recife vêm ocorrendo através de aterros, principalmente das áreas alagadas, que eram os espaços naturais das águas (FIGURA 03).

A



B



Figura 03 - Ocupação irregular das margens A e B.

A análise mineralógica qualitativa nas amostras de sedimento ao longo do estuário do rio Capibaribe revelam a presença de grupos de caolinita, illita e feldspato, bem como a presença de quartzo e hematita, em todas as amostras (BRAYNER *et al.*, 2003).

5.0 – METODOLOGIA

5.1 – Amostragens

Nos anos de 2001 e 2002, foram realizadas 16 coletas de sedimento superficial em toda região estuarina do rio Capibaribe, indicando contaminação por metais pesados nas diferentes etapas da especiação (BRAYNER, 2003). Os resultados mostraram a necessidade de um estudo complementar sobre a concentração dos metais totais em alguns pontos considerados críticos. Partindo-se deste questionamento surgiu a idéia desta dissertação.

As estações de coleta foram posicionadas com o uso de um GPS (Global Position System) modelo Eagle Explorer e distribuídas em 06 (seis) pontos fixos nas margens direita e esquerda da área estuarina, enumerados de 02-07 (FIGURA 04a e 04b). As coletas foram realizadas durante os períodos seco e chuvoso, nos meses de julho-agosto de 2002 e janeiro-fevereiro de 2003.

A estação 01 seria usada apenas como "background" e por esta razão é a mais distante dos demais pontos de coleta, escolhidos para efeito de comparação para áreas não poluídas. Contudo, esta estação apresentou concentrações de metais pesados semelhante às outras estações de coleta, tornando-se assim mais um ponto de monitoramento.

Foram selecionadas outras 03 estações (Ponte do Limoeiro; Ponte da Caxangá e Parque Santana a 80cm da camada superficial do sedimento) dentro da região estuarina do rio Capibaribe, com a finalidade de serem usadas como "background", porém todas as áreas se encontravam poluídas. Por esta razão optou-se por analisar outras alternativas de "background", como será exposto posteriormente.

As distribuições das estações de coleta estão apresentadas na TABELA 03.

Tabela 03 - Distribuição das estações de coleta.

ESTAÇÕES	NOMES	LOCALIZAÇÃO GPS
		S 8°02'20"
01	Parque Santana	W 34°55'18"
		S 8°03'21"
02	Hospital da Polícia Militar (PM)	W 34°54'07"
		S 8°03'23"
03	Escola Recanto	W 34°54'10"
		S 8°03'53"
04	Casa da Cultura	W 34°52'56"
		S 8°03'45"
05	Ponte da Boa Vista	W 34°52'55"
		S 8°03'31"
06	Monumento Tortura Nunca Mais	W 34°52'46"
		S 8°03'31"
07	Palácio do Governo	W 34°52'39"

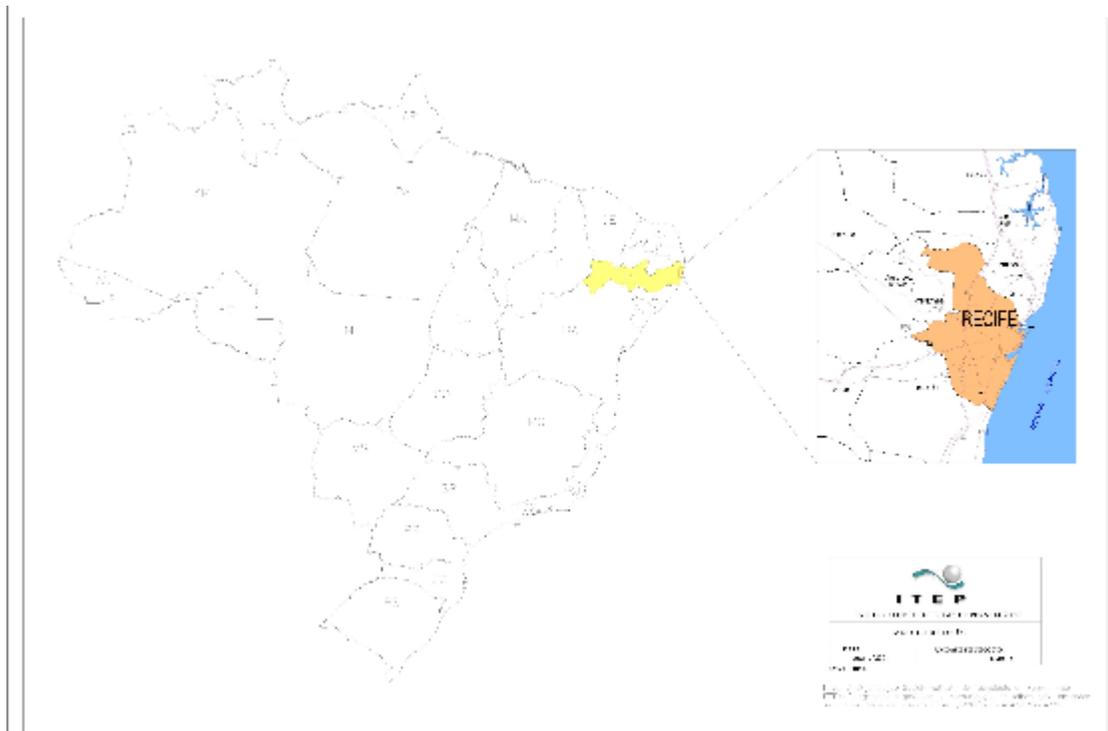


Figura 04 A – Mapa de situação.



Figura 04 B – Mapa das estações de coleta.

5.2 – Coleta dos parâmetros Hidrológicos

As amostras superficiais de água para determinação dos parâmetros físicos e químicos enfocados foram coletadas na área de maior circulação estuarina (região mais profunda) entre os pontos de coleta do sedimento, sendo no número de quatro. Utilizando uma garrafa de Kitahara/Nansen adaptadas com termômetros de reversão e/ou de escala centígrada.

Estas amostras foram acondicionadas em recipientes de polietileno previamente lavados, descontaminadas com ácido clorídrico a 10%, numeradas e lavadas no momento da coleta com água da amostra a ser analisada. Logo após a coleta foram colocadas em caixas térmicas onde ficavam protegidas da luz solar, sendo transportadas imediatamente ao laboratório de química do Departamento de Oceanografia – UFPE, onde cada amostra foi analisada em duplicada.

As amostras de oxigênio foram coletadas, fixadas “in situ” e analisadas imediatamente após a coleta. Os principais parâmetros físicos e químicos foram determinados segundo os métodos:

5.2.1 - Transparência da água

A transparência da água foi medida, utilizando Disco de Secchi com 30cm de diâmetro.

5.2.2 - Temperatura

Para esse registro foi usado um termômetro de cilindro, deixando-o submerso por um período de 5 minutos na coluna d'água.

5.2.3 - Salinidade

O método usado para determinação deste parâmetro foi de Mohr – Knudsen, descrito por Strickland & Parsons (1972).

5.2.4 - Oxigênio Dissolvido

O método usado para determinação deste parâmetro foi de Winkler descrito por Strickland & Parsons (1972).

5.2.5 - Potencial Hidrogeniônico – pH

O método usado para determinação foi o potenciométrico, utilizando um pHmetro da Metronal E-120. Seguindo a técnica descrita na American Public Health Association-APHA (1998).

5.2.1 - Taxa de Saturação de Oxigênio

O método usado para determinação foi o Internacional Oceanographic Tables, UNESCO (1973).

5.3 - Coleta de Sedimentos

As amostras superficiais de sedimentos foram coletadas, numa profundidade entre 0-10 cm, sempre na baixa-mar, nas margens da região estuarina do rio Capibaribe (FIGURA 05). Para realização da coleta foram usadas luvas cirúrgicas, espátula de aço inox e as amostras acondicionadas em sacos plásticos, para posterior tratamento e análise em laboratório.

Para a coleta do material sedimentado nas 24 horas foram utilizadas 14 (catorze) armadilhas (duas em cada estação). As armadilhas foram confeccionadas de maneira artesanal, utilizando-se garrafas do tipo “pet” com diâmetro de 10 centímetros e volume de 1 litro foram presas a varas de bambu de 1 metro de comprimento (FIGURA 06). As garrafas foram preenchidas com água deionizada, a extremidade inferior foi mantida fechada e durante a coleta foram colocadas na posição vertical por 24 horas (FIGURA 07). Quando transcorridas às 24 horas, as amostras foram recolhidas (na baixa-mar) e

com o auxílio de funil, o material sedimentado foi transferido para recipientes de 2 litros de polietileno e levadas para posterior filtração em laboratório.

A



B



Figura 05 - Estação de coleta: A= Estação 06 e B= Estação 04.

As amostras coletadas nas armadilhas foram filtradas em papéis de filtro quantitativo de filtração média (Quanty) e preparadas conforme procedimento descrito no item 5.4. No mês de julho/2002 as armadilhas foram apenas fixadas para realização de testes, por isto as amostras foram coletadas a partir do mês de agosto/2002.

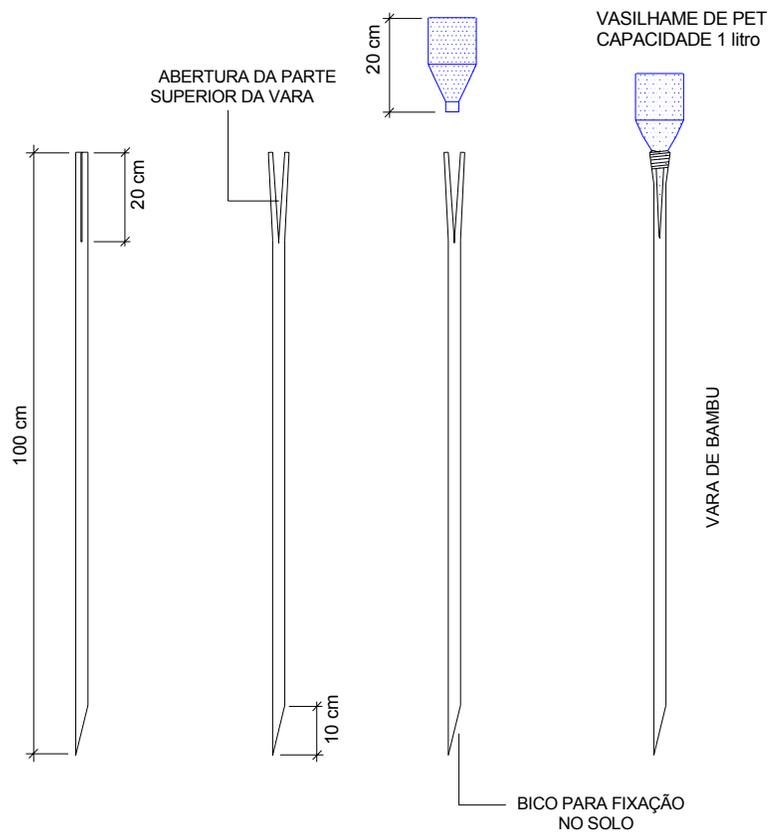


Figura 06 - Armadilha para captura de sedimentos.



Figura 07- Armadilha para captura de sedimentos com o material sedimentado.

5.4 – Equipamentos

A espectroscopia de emissão se baseia na propriedade dos átomos neutros ou íons monoatômicos em estado gasoso de emitir, quando térmica ou eletricamente excitados, radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões ultravioleta e visível. O conjunto das radiações emitidas por uma espécie constitui o seu espectro de emissão. A avaliação dos comprimentos de onda permite identificar os elementos emissores. Por outro lado, a medida da intensidade das radiações pode servir para determinar as concentrações dos elementos presentes.

Chama-se plasma um gás em que uma fração significativa de seus átomos ou em moléculas se acha ionizada. O plasma pode ser produzido em uma corrente de argônio, mediante aquecimento por indução, em um tubo de quartzo colocado dentro de uma bobina ligada a um gerador de radiofrequência. Operando com potência e frequência apropriadas. (OHLWEILER, 1981; HARRIS, 2001; SKOOG *et al.*, 2002)

Para determinação dos metais Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Manganês (Mn) e Zinco (Zn) foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) da SPECTRO modelo Spectroflame.

O equipamento operava com 1kW de potência; vazão do argônio para resfriamento 12 L/min; vazão do argônio do plasma 0.5 L/min; vazão do argônio para transporte da amostra 1 L/min; nebulizador tipo J.E. Meinhard tubo de vidro concêntrico e vazão da amostra 2.3 mL/min.

As curvas de calibração para leitura no ICP-AES foram preparadas utilizando soluções padrões de Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Co, Mn, Pb, Fe da seguinte maneira:

Cádmio, Níquel, Cobre, Zinco, Cromo e Cobalto de 0,0 a 01 mg.L⁻¹.

Manganês e Chumbo de 0,0 a 02 mg.L⁻¹; Ferro de 0,0 a 40 mg.L⁻¹.

Todos balões volumétricos depois de adicionadas as concentrações acima citadas, foram aferidos com uma solução em branco do Metaborato de Lítio (LiBO₂).

Os comprimentos de onda (λ) em nanômetros (nm) mais sensíveis para construção das curvas dos elementos no equipamento e metodologia utilizados estão apresentados na TABELA 4:

TABELA 4: Comprimentos de onda (λ) dos elementos estudados.

Elementos	Cádmio	Níquel	Cobre	Zinco	Manganês	Cromo	Chumbo	Ferro	Cobalto
Comprimentos de onda (λ) em nm	226.5	231.6	324.75	213.856	257.610	267.71	220.35	259.94	228.62

Toda a vidraria e material plástico foram previamente imersos em solução de ácido nítrico a 10% por 12 horas e lavados com água purificada pelo sistema Milli-Q (Milipore).

5.5 – Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de elevado grau analítico ou Suprapur (Merck e Vetec). Padrões das soluções de trabalho para os diferentes elementos foram preparadas do correspondente padrão de 1000 mg.L⁻¹ (Titrisol, Merck). Todos os padrões e soluções de reagentes foram armazenados em frascos de polietileno.

5.6 – Preparação das Amostras de Sedimento para Determinação de Metais Totais

As amostras de sedimento foram secas em temperatura ambiente; destorroadas e peneiradas com malha de 0,062 mm para separação da fração fina.

5.7 – Determinação do Teor de Matéria Orgânica e Metais Totais no Sedimento

A abertura das amostras para determinação dos metais foi realizada por fusão com metaborato de lítio, utilizando-se cadinho de platina.

Todas as amostras foram secas em estufa a 105°C por 24 horas, pesadas até peso constante. Depois foram calcinadas a 550°C para determinação do teor de matéria orgânica até peso constante.

O material sedimentado foi filtrado, retido no papel de filtro e seco em estufa a 105 °C. Trabalhos realizados anteriormente indicam que a melhor relação entre amostra/fundente, para este tipo de sedimento, é de 1:5 (BRAYNER, 1998), assim, foram tomados 0,2500g da amostra e 1,2500g de Metaborato de Lítio (LiBO₂), realizando-se a fusão em mufla a 950°C por 30 minutos. Após resfriamento até temperatura ambiente (25°C), e o material vitrificado foi dissolvido com 50mL de solução de Ácido Clorídrico (HCl) (1+5) , transferida para balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore) (FIGURA 08).

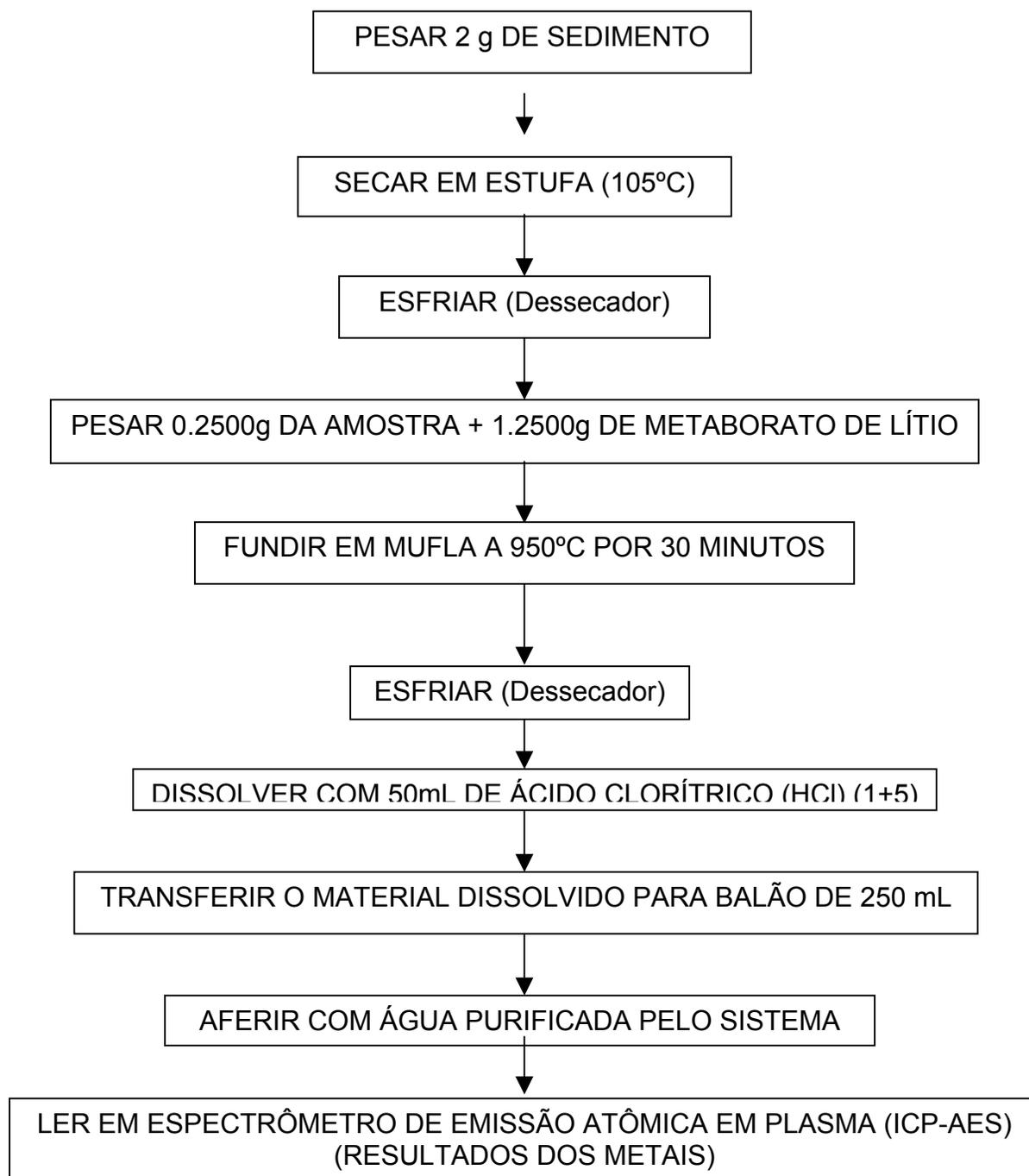


Figura 08 - Fluxograma do Procedimento para Determinação de Metais Pesados no Sedimento.

5.8 Tratamento Estatístico: Validação do Método para Análise de Sedimentos.

Considerando-se os métodos e os interferentes existentes, foi necessário realizar um estudo estatístico para avaliar a precisão e exatidão do método. Por este motivo, para validação da metodologia foi utilizado um padrão certificado internacional da Community Bureau of Reference (BCR n° 625, identificado como CRM 277 – Estuarine sediment).

5.9– Análise Estatística dos Dados

Com o objetivo de reconhecer a correlação dos dados obtidos uma análise exploratória de componentes principais foi realizada utilizando o programa THE UNSCRAMBLER, versão 7.01(CAMO,1998).

6.0 – RESULTADOS

Os dados utilizados para a construção dos gráficos dos resultados hidrológicos e dos metais no sedimento encontram-se nas tabelas dos anexos A - Z.

6.1 - Resultados da Análise de Componentes Principais

De posse de todos os dados (hidrológicos e sedimentos) uma análise de componentes principais foi realizada, a fim de avaliar possíveis correlações e agrupamentos. A primeira componente principal (PC1) explica 25% da variabilidade total dos dados e é composta principalmente pelas variáveis oxigênio dissolvido, taxa de saturação de oxigênio, temperatura e material sedimentado nas armadilhas para níquel e cobalto, e em menor proporção pelos valores do cromo, zinco e manganês, no material sedimentado e precipitação pluviométrica. A PC1 representa principalmente as variáveis que caracterizam inverno/verão, como pode ser observado no gráfico dos escores (FIGURA 09). A segunda componente principal (PC2) que representa 23% da variância é composta principalmente pelos teores de níquel e cobalto no sedimento e material sedimentado, e em menor proporção pelos valores do cromo, zinco e manganês, no material sedimentado e precipitação pluviométrica. Os fatos das duas primeiras componentes representarem apenas 48% da variação total dos dados demonstram que as variáveis avaliadas são pouco correlacionadas (ANEXO A).

Realizando-se uma nova análise de componentes principais, apenas com os dados do sedimento superficial e material sedimentado nas 24 horas, obtêm-se os gráficos de escores (FIGURA 10). Observa-se comportamento atípico nas estações 06 e 07 nos meses de agosto/2002 e fevereiro/2003 devido, principalmente aos altos teores de zinco (ANEXO B).

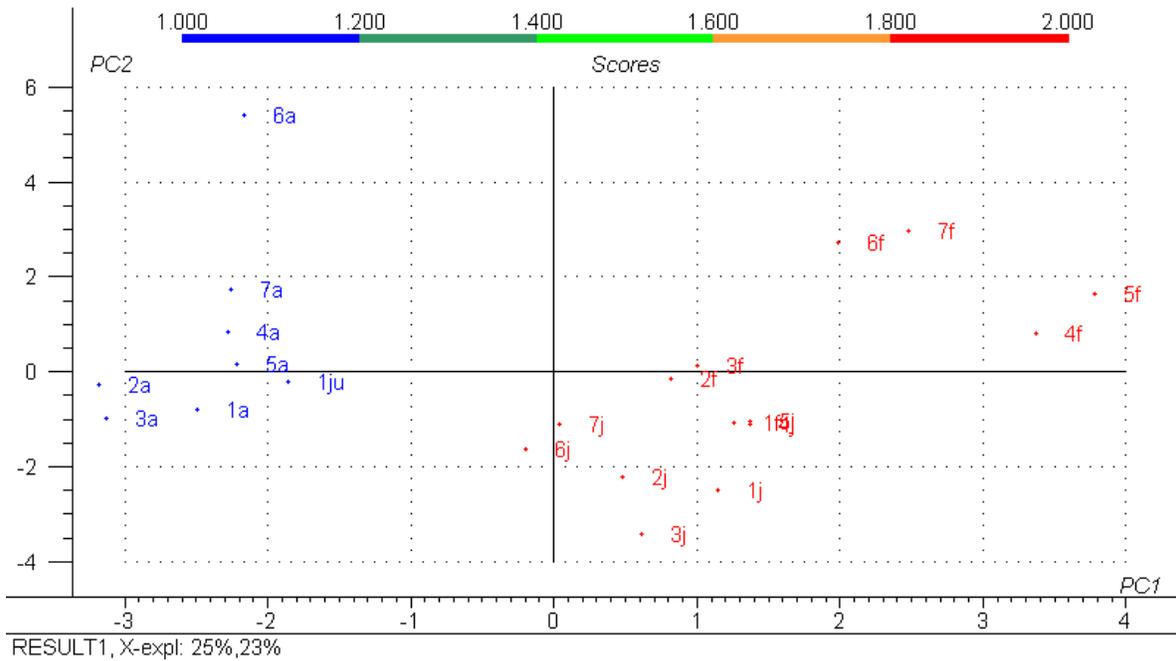


Figura 09 – Gráfico dos escores para a análise por componentes principais utilizando todos os dados. Em azul encontram-se as amostras coletadas no inverno e em vermelho no verão.

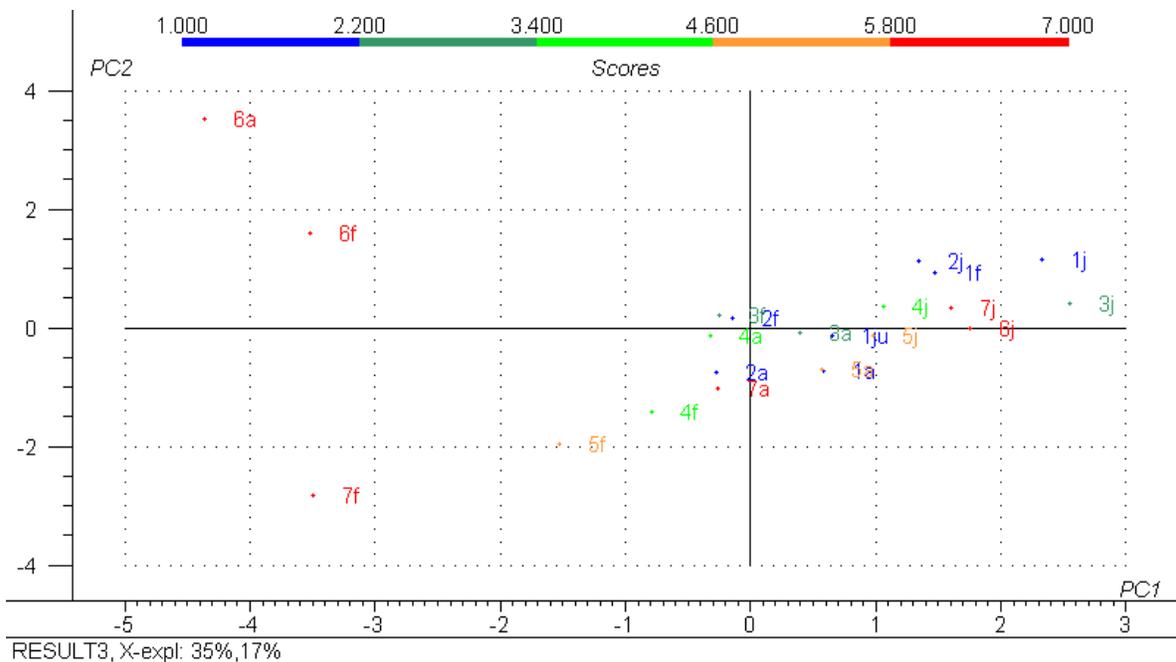


Figura 10 – Gráfico dos escores da análise por componentes principais utilizando os dados dos sedimentos superficiais e material sedimentado nas 24h.

6.2 – RESULTADOS HIDROLÓGICOS

6.2.1 – Transparência da Água

A transparência da água no estuário do rio Capibaribe durante os meses de estudo, apresentou valores médios de 59 cm. O índice mínimo registrado foi de 20 cm na estação 04 no mês de julho/2002 e máximo de 80 cm na mesma estação 04, nos meses de agosto/2002 e janeiro/2003 (ANEXO C).

Como ilustrado na figura 11 os resultados apresentaram pequenas variações.

A estação 01 apresentou um valor mínimo para transparência da água de 50 cm no mês de fevereiro/2003 e um máximo de 70 cm nos meses de julho e agosto/2002, com média durante o período de 61 cm.

Na estação 02 a média para transparência da água decresceu para 54 cm, com valores máximos e mínimos muito próximos de 50 cm e 65 cm respectivamente.

Na estação 03 o valor mínimo de transparência foi de 50 cm e máximo de 70 cm, com uma média de 60 cm.

Na estação 04 o valor máximo de transparência foi de 80 cm nos meses de agosto/2002 e janeiro/2003 e mínimo de 20 cm no mês de julho/2002, com média de 59cm.

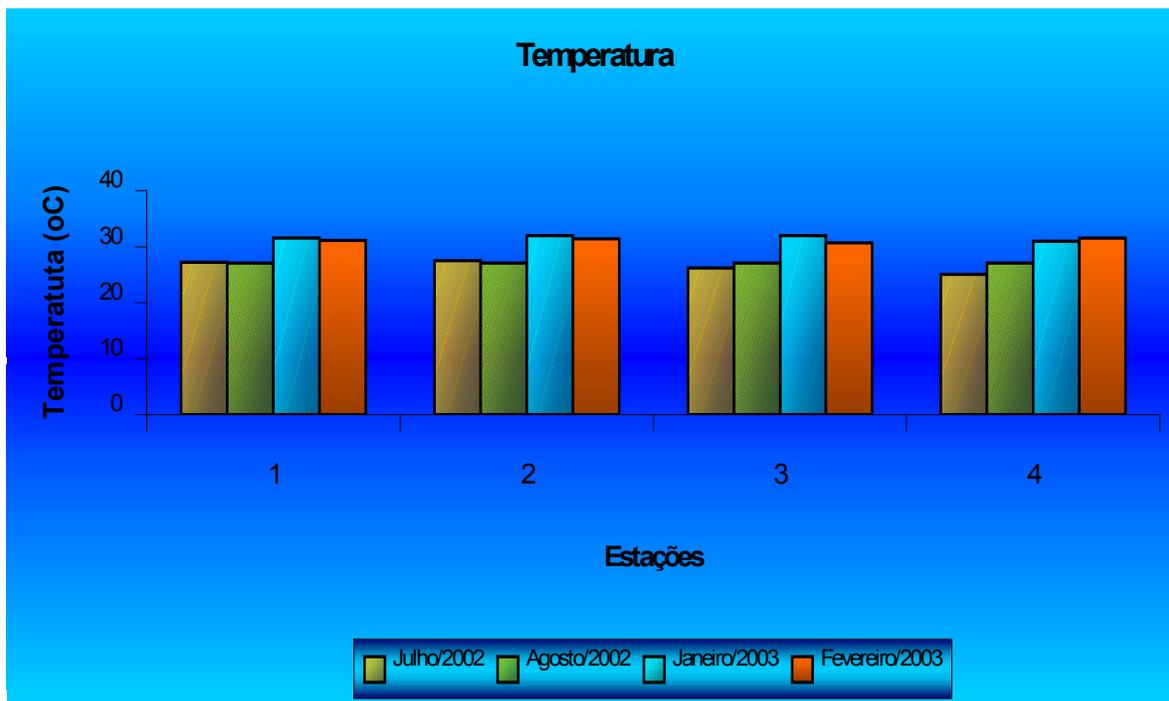


FIGURA 11. Gráficos da variação de transparência da água, nos períodos chuvoso e seco.

6.2.2 - Temperatura

A temperatura da água no estuário do rio Capibaribe, durante o período de coletas, apresentou um valor médio de $29,1^{\circ}\text{C}$. A temperatura mínima registrada foi de 25°C na estação 04 no mês de julho/2002 e a temperatura máxima de 32°C nas estações 02 e 03 (ANEXO D).

Como apresentado na figura 12, a temperatura da água no período estudado, apresentou um ciclo sazonal bem definido, apresentando valores mais baixos no período chuvoso (julho e agosto/2002) e os mais elevados no período seco (janeiro e fevereiro/2003)

Todas as estações de coleta apresentaram um índice de variação térmica anual de 4,5^oC.

A estação 01 apresentou um valor mínimo para temperatura da água de 27,0^oC no mês de agosto/2002 e um máximo de 31,5^oC nos mês de janeiro/2003, com média durante o período de 29,2^oC.

Na estação 02 a média para temperatura da água foi de 29,5^oC, com valores máximos e mínimos de 27,1^oC e 32,0^oC respectivamente.

Na estação 03 o valor mínimo de temperatura foi de 26,2^oC no mês de julho/2002 e máximo de 32,0^oC no mês de janeiro/2003, com uma média durante o período de 29,0^oC.

Na estação 04 o valor máximo de temperatura foi de 31,5^oC no mês de fevereiro/2003 e mínimo de 25,0^oC no mês de julho/2002, com média de 28,6^oC.

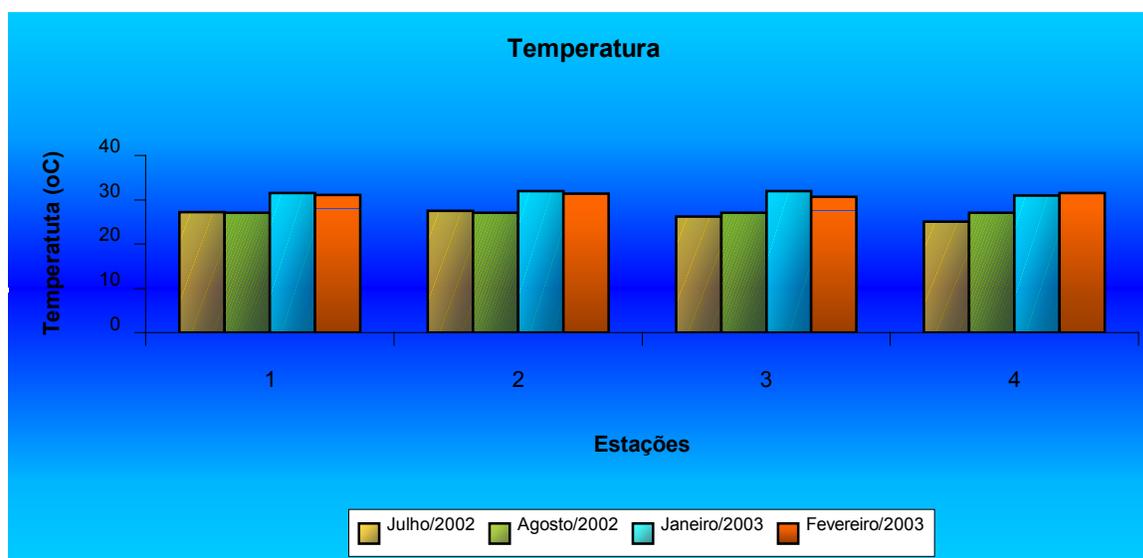


FIGURA 12. Gráficos da variação de temperatura, nos períodos chuvoso e seco.

6.2.3 – Salinidade

Durante os meses de estudo, a salinidade da água apresentou um valor máximo de 10,7‰ na estação 04 no mês de agosto/2002 e valor mínimo de 0,1‰ na estação 01 no mês de agosto/2002, com um valor médio para todo período de 2,92‰ (ANEXO E).

Observando a figura 13 a salinidade apresentou valores bastante próximos um do outro nos meses de coleta, característico de uma região estuarina, aumentando da nascente até a foz, a estação 01 apresentando valores mínimos de salinidade com média de 0,90‰ e a estação 04 as maiores variações de amplitude, com média em torno de 4,92‰, com isto podemos observar que a salinidade da água na região estuarina do rio Capibaribe variou desde resultados limnéticos a valores oceânicos, de acordo com a variação no período de coleta.

A estação 01 apresentou um valor mínimo para salinidade da água de 0,10‰ no mês de agosto/2002 e um máximo de 1,80‰ no mês de fevereiro/2003, com média durante o período de 0,90‰.

Na estação 02 a média para salinidade da água foi de 1,50‰, com valores máximos e mínimos muito próximos de 3,20‰ e 0,20‰ respectivamente.

Na estação 03 o valor mínimo de salinidade foi de 3,10‰ nos meses de julho/2002 e janeiro/2003 e máximo de 4,90‰, com uma média de 3,62‰.

Na estação 04 o valor máximo de salinidade foi de 10,7‰ no mês de agosto/2002 e mínimo de 3,10‰ no mês de julho/2002, com média de 5,65‰.

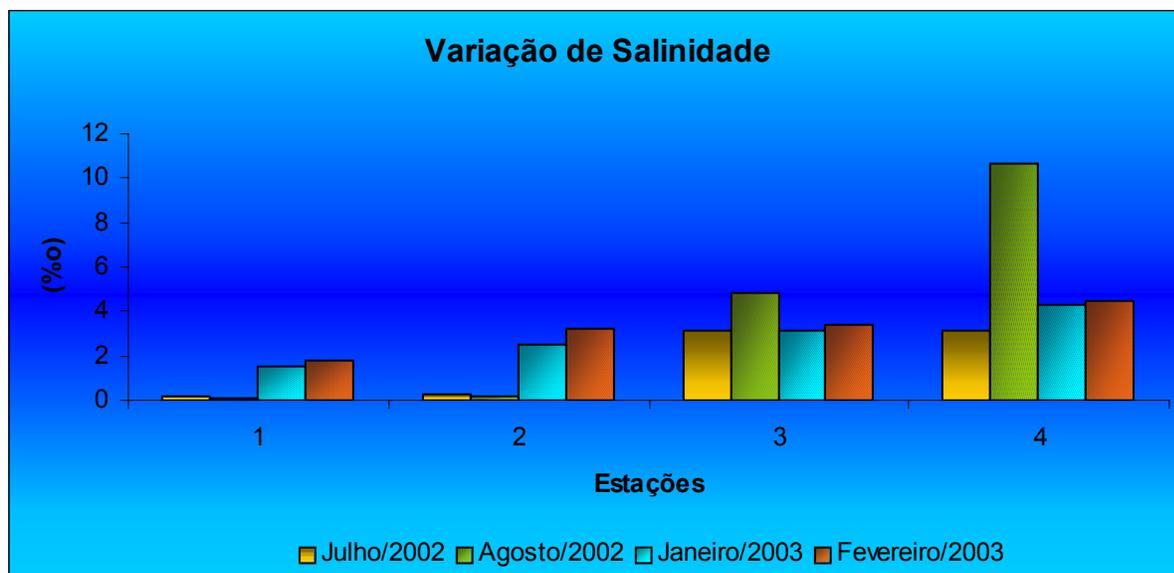


FIGURA 13. Gráficos da variação de salinidade, nos períodos chuvoso e seco.

6.2.4 - Oxigênio Dissolvido

Durante o período estudado, o oxigênio dissolvido na água do estuário apresentou grandes variações, desde de valores mínimos não detectáveis registrados na estação 04 em julho/2002 e máximo de $4,70 \text{ mL.L}^{-1}$ ocorrido no mês de janeiro/2003 na estação 01. O valor médio durante os meses de coleta foi de $2,20 \text{ mL.L}^{-1}$ (ANEXO F).

A figura 14 representa graficamente os resultados nas estações durante o período estudado. Os valores obtidos apresentaram um ciclo definido para o período chuvoso e seco.

A estação 01 apresentou um valor máximo de oxigênio dissolvido de $4,7 \text{ mL.L}^{-1}$ no mês de janeiro/2003 e valor mínimo de $0,98 \text{ mL.L}^{-1}$ no mês de agosto/2002, com uma média de $2,54 \text{ mL.L}^{-1}$ durante os meses de coleta.

A estação 02 apresentou um valor máximo de oxigênio dissolvido de 4,03 mL.L⁻¹ e valor mínimo de 0,46 mL.L⁻¹ que foi obtido no mês de agosto/2002, com uma média de 2,08 mL.L⁻¹.

Na estação 03, um valor máximo de oxigênio dissolvido de 3,74 mL.L⁻¹ no mês de janeiro/2003 e valor mínimo de 1,11 mL.L⁻¹ no mês de agosto/2002, com uma média de 2,37 mL.L⁻¹ no período de coletas.

Na estação 04, um valor máximo de 3,6 mL.L⁻¹ no mês de janeiro/2003 e valor mínimo indeterminável no mês de julho, com uma média de 1,81 mL.L⁻¹.

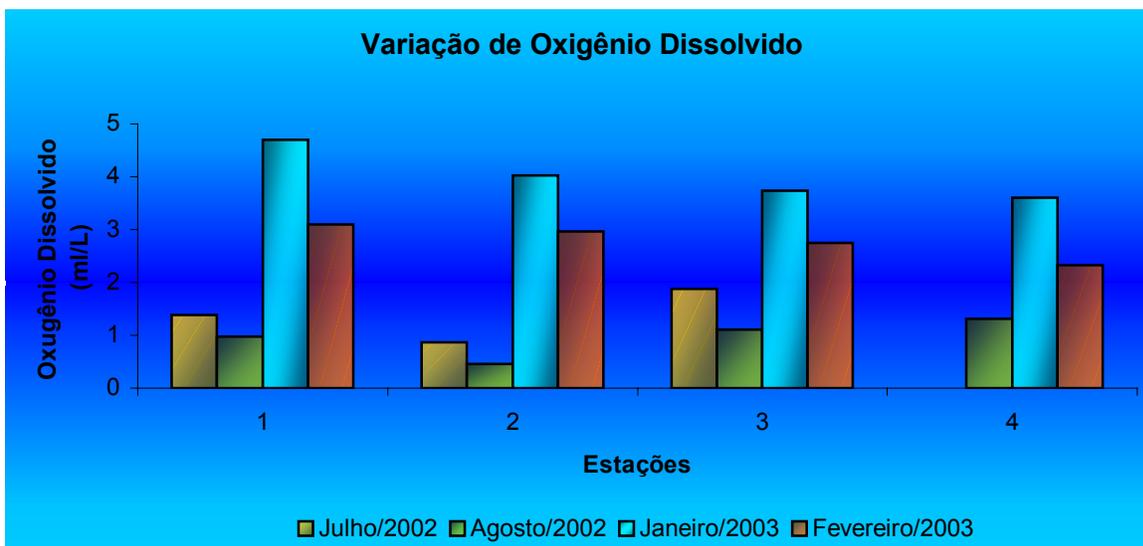


FIGURA 14. Gráficos da variação de oxigênio dissolvido, nos períodos chuvoso e seco.

6.2.5 – Taxa de Saturação do Oxigênio Dissolvido

O percentual da taxa de saturação do oxigênio dissolvido durante os meses de estudo mostrou-se muito variável com valores oscilando desde a taxa mínima não detectável no mês de julho/2002, a taxa máxima de 92,34% registrada no mês de

fevereiro/2003 na estação 04 e no mês de janeiro na estação 01 da camada superficial na coluna d'água. O valor médio para todo período estudado foi de 45,5% (ANEXO H).

A figura 15 apresenta os percentuais nas estações estudadas durante o período considerado.

De acordo com as médias obtidas em cada estação de coleta, a estação 01 apresentou os valores mais elevados com o percentual de taxa de saturação de 49,00%, seguida da estação 04 com 47,12%, da estação 03 com 45,50% e da estação 02 com 40,60%.

A estação 01 apresentou um percentual máximo da taxa de saturação do oxigênio dissolvido de 92,34% no mês de janeiro/2003 e valor mínimo de 17,62% no mês de agosto/2002.

A estação 02 apresentou um percentual máximo da taxa de saturação do oxigênio dissolvido de 8,30% no mês de janeiro/2003 e valor mínimo de 80,12% no mês de agosto/2002.

A estação 03 apresentou um percentual máximo da taxa de saturação do oxigênio dissolvido de 73,70% no mês de janeiro/2003 e valor mínimo de 20,41% no mês de agosto/2002.

A estação 04 apresentou um percentual máximo da taxa de saturação do oxigênio dissolvido de 92,34% no mês de fevereiro/2003 e valor não detectável no mês de julho/2002.

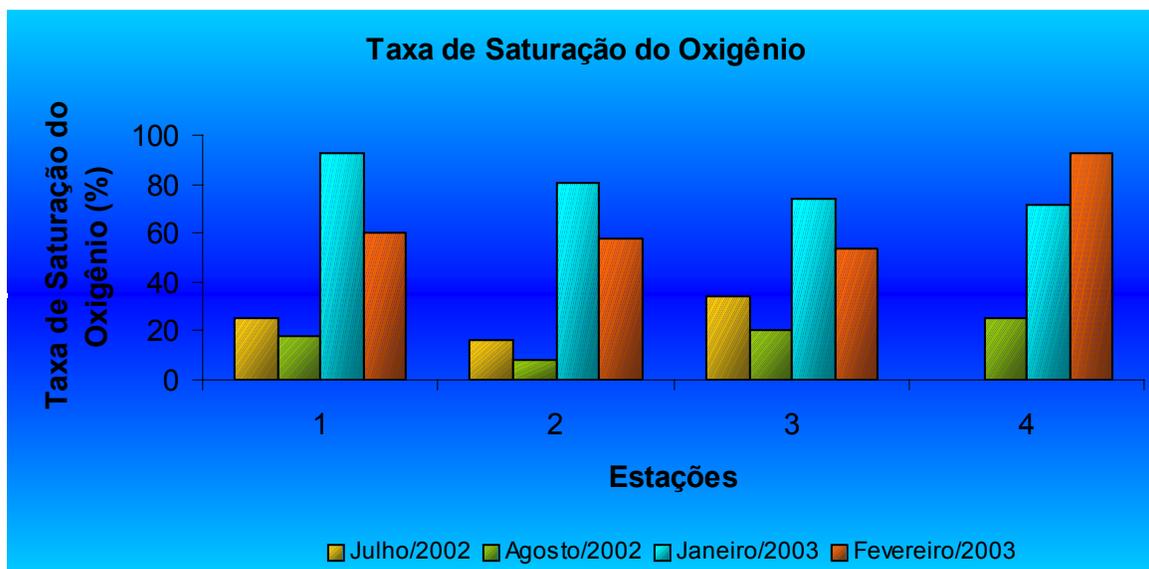


FIGURA 15. Gráficos da variação da taxa de saturação do oxigênio dissolvido, nos períodos chuvoso e seco.

6.2.6 - Potencial Hidrogeniônico (pH)

Durante o período de coleta, o pH manteve-se sempre alcalino, com valor médio de 7,73 (ANEXO I). O valor mínimo obtido foi de 7,0 na estação 02 no mês de janeiro/2003 e o máximo registrado foi de 8,07 no mês de julho/2002.

A figura 16 apresenta as variações de pH nas estações de coleta durante o período estudado.

De acordo com as médias obtidas em cada estação de coleta, a estação 03 apresentou a maior delas com 7,90, seguida da estação 04 com 7,83, da estação 01 com 7,80 e da estação 02 com 7,40.

A estação 01 apresentou um valor máximo do pH de 8,00 no mês de fevereiro/2003 e valor mínimo 7,24 no mês de agosto/2002.

A estação 02 apresentou um valor máximo do pH de 7,80 no mês de julho/2002 e valor mínimo de 7,00 no mês de janeiro/2003.

A estação 03 apresentou um valor máximo do pH de 8,07 no mês de julho/2002 e valor mínimo de 7,76 no mês de agosto/2002.

A estação 04 apresentou um valor máximo do pH de 8,00 no mês de julho/2002 e valor mínimo de 7,71 no mês de agosto/2002.

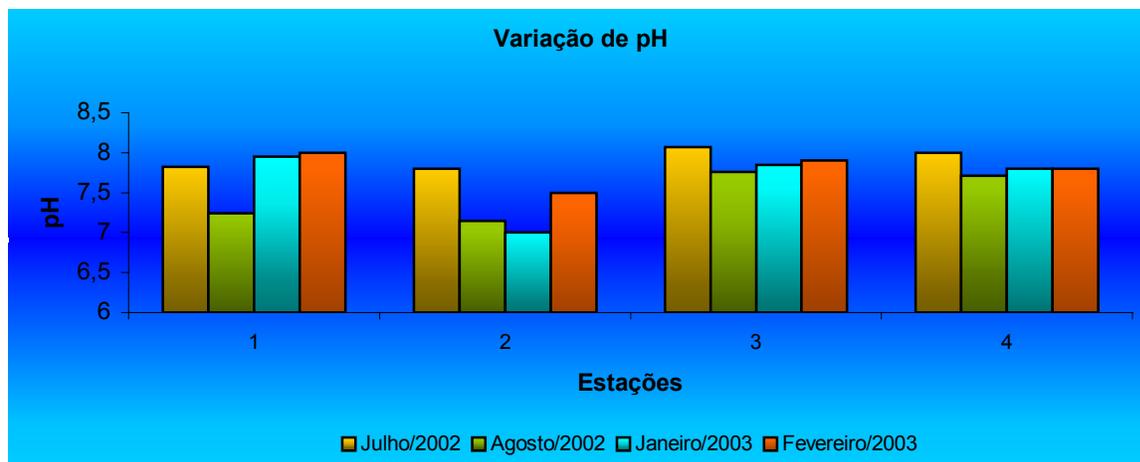


FIGURA 16. Gráficos da variação de pH, nos períodos chuvoso e seco.

6.3- RESULTADOS DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

6.3.1- Teor de Matéria Orgânica nos Sedimentos Superficiais

Os teores de matéria orgânica variaram 12,93% no mês de agosto/2002, na estação 02 a 19,54% na estação 05 no mês de janeiro/2003, apresentando um valor médio de 16,50% durante o período de coleta, na região estuarina (ANEXO J).

A figura 17 mostra que os resultados não apresentam um padrão de variação sazonal bem definido, pois os valores variam pouco em relação aos meses de coleta.

A estação 01 apresentou valor mínimo de 15,21% no mês de agosto/2002 e máximo de 17,55% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 16,66%.

A estação 02 apresentou valor mínimo de 12,93% no mês de agosto/2002 e máximo de 15,61% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 14,47%.

A estação 03 apresentou valor mínimo de 13,52% no mês de agosto/2002 e máximo de 16,93% no mês de fevereiro/2003, com valor médio de 15,46%.

A estação 04 apresentou valor mínimo de 14,87% no mês de agosto/2002 e máximo de 19,32% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 17,31%.

A estação 05 apresentou valor mínimo de 15,62% no mês de agosto/2002 e máximo de 19,54% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 18,27%.

A estação 06 apresentou valor mínimo de 13,52% no mês de agosto/2002 e máximo de 19,40% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 15,88%.

A estação 07 apresentou valor mínimo de 14,28% no mês de agosto/2002 e máximo de 19,48% no mês de janeiro/2003, com valor médio de 17,44%.

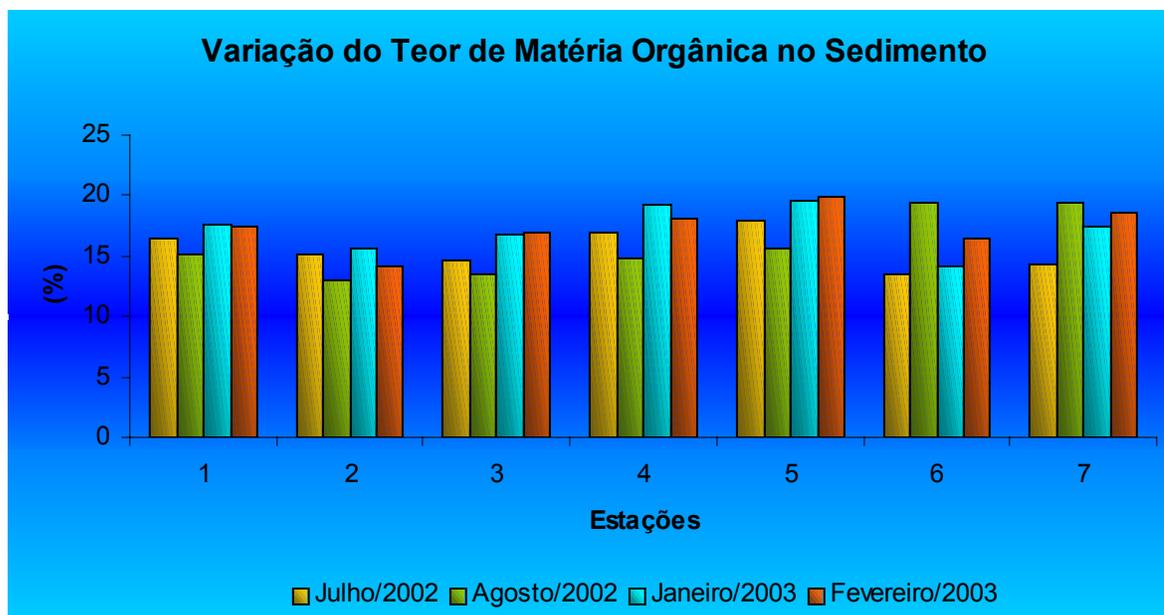


FIGURA 17. Gráficos da variação da matéria orgânica no sedimento, no período chuvoso e seco.

6.3.2- Teor de Matéria Orgânica no Material Sedimentado nas 24h (Armadilhas)

Os teores de matéria orgânica nas armadilhas variaram com valores mínimos de 17,31% no mês de agosto/2002, na estação 07 e ao máximo de 37,32% na estação, também no mês de agosto/2002, com o valor médio de 21,75% (ANEXO L).

Avaliando a figura 18 os resultados não apresentaram um padrão de variação sazonal bem definido. Contudo comparando-se com os teores de matéria orgânica encontrada no sedimento superficial, o teor de matéria orgânica é maior, em todos os meses estudados.

A estação 01 apresentou valor mínimo de 18,50% no mês de agosto/2002 e máximo de 20,67 no mês de janeiro/2003, com valor médio de 19,66%.

A estação 02 apresentou valor mínimo de 20,43% no mês de fevereiro/2003 e máximo de 25,30% no mês de janeiro/2003, com valor médio 22,80%.

A estação 03 apresentou valor mínimo de 19,46% no mês de janeiro/2003 e máximo de 19,50% no mês de fevereiro/2003, com valor médio 19,48%.

A estação 04 apresentou valor mínimo de 18,27% no mês de agosto/2002 e máximo de 20,67% no mês de fevereiro/2003, com valor médio 20,40%.

A estação 05 apresentou valor mínimo de 17,56% no mês de janeiro/2003 e máximo de 19,68% no mês de agosto/2002, com valor médio 18,48%.

A estação 06 apresentou valor mínimo de 28,21% no mês de fevereiro/2003 e máximo de 37,32% no mês de agosto/2002, com valor médio 32,74%.

A estação 07 apresentou valor mínimo de 17,31% no mês de agosto/2002 e máximo de 20,32% no mês de fevereiro/2003, com valor médio 18,73%.

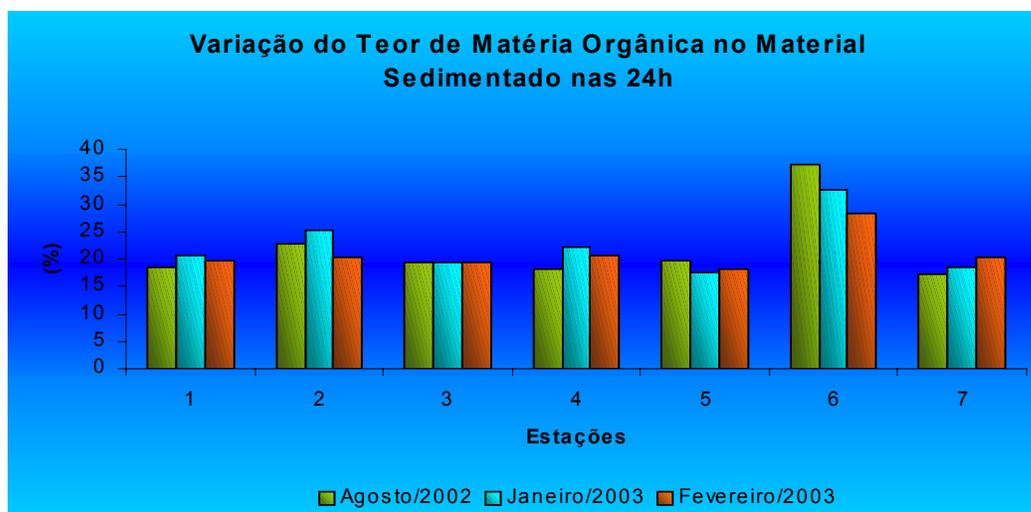


FIGURA 18. Gráficos da variação da matéria orgânica no material sedimentável nas 24h (armadilhas), no período chuvoso e seco.

6.4 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO PARA ANÁLISE DE METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS.

A validação dos métodos analíticos foi realizada, segundo Kane (1992 apud BRAYNER, 1998), baseadas nas diretrizes estabelecidas pela International for Standardization Organization (ISO) em 1989, baseadas nos trabalhos de Sutarno & Steger (1985 apud BRAYNER, 1998). Os autores consideram as diferenças quantitativas entre as concentrações recomendadas e certificadas, para Materiais Certificados de Referência (MCR), visando determinar a precisão e exatidão do método em estudo.

Para os metais cujas as concentrações apresentaram valores certificados no MCR da Communitary Bureau of Reference (BCR n° 625, identificado como CRM 277 – Estuarine sediment), foram consideradas as seguintes definições:

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

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

S_w – desvio padrão;

X_i - i-ésima medição;

n – número total de medições.

O método é considerado valido com relação à exatidão quando:

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

\bar{X} - média de replicadas analisadas no MCR pelo método que está sendo validado;

V_R – concentração certificada e

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

Para a validação com relação à precisão calcula-se a relação:

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

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

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

F_c – valor crítico da distribuição F.

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

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

O resultado de todos os metais certificados está apresentado na TABELA 05. O calculo relativo ao cromo é mostrado como exemplo.

Cromo (Dados de S_{LC} , V_R , S_{rc} → BCR Information).

Exatidão

$$S_{LC} = 9,87; S_{rc} = 7,79.$$

$$\bar{X} = 190$$

$$V_R = 191,99$$

$$| 190 - 191,99 | = 2 \leq 19,74 \rightarrow \text{validado na exatidão}$$

Precisão

$$S_w = 4,61$$

$$S_{rc} = 7,79$$

$$F = \frac{(4,61)^2}{(7,79)^2} = 0,35$$

$$F_C (7,54) = 2,17$$

$$F \leq F_C \rightarrow \text{validado na precisão}$$

Tabela 05 – Dados da validação dos elementos certificados

Metal	Exatidão	Precisão
Cromo	$2 \leq 19,74$	$0,35 \leq 2,17$
	Validado	Validado
Chumbo	$1 \leq 8,16$	$14,84 > 2,25$
	Validado	Não validado
Níquel	$17 > 3,78$	$1,63 \leq 2,18$
	Não validado	Validado
Zinco	$51 > 43,46$	$4,76 > 2,17$
	Não validado	Não validado

Os resultados mostram que a metodologia analítica está validada para os elementos cromo, chumbo e níquel, exceto para precisão no chumbo e exatidão no níquel. No caso do zinco, embora não validado na exatidão, os resultados estão próximos dos valores críticos, tendo em vista que o intervalo de confiança estipulado foi de 95%. Quanto aos elementos cádmio e cobre os resultados não foram validados na precisão nem na exatidão quando comparados com os resultados obtidos nos programas interlaboratoriais.

Para os metais cujas concentrações na amostra de referência não têm seus valores certificados, apenas valores recomendados, a validação para a exatidão pode ser realizada calculando-se:

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

na qual

V é a concentração recomendada;

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

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

Segundo Sutarno & Steger (1985 apud Brayner, 1998), a precisão do método pode ser verificada calculando-se a relação abaixo e comparando-se com o valor tabelado da distribuição F com os graus de liberdade correspondente.

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

A vantagem da equação acima é que, para ser aceito, um método com alta precisão deve também ter grande exatidão.

A TABELA 06 mostra o resultado dos elementos. O cálculo do manganês é citado como exemplo.

Resultados BCR Information (Comission of European Communities, 1998)

Manganês

Concentração (mg/g)	s	n
1,62	0,04	06
1,58	0,01	07
1,59	0,09	06
1,61	0,01	05
1,52	0,01	05

$$V = 1,58$$

$$\bar{X} = 1,32$$

$$S_w = 0,032$$

Exatidão

$$| 1,58 - 1,32 | = 0,26 < 4 \times 0,032$$

0,26 < 0,13 → não validado na exatidão

Precisão

$$F = \frac{(0,032)^2}{(0,039)^2} = 0,674$$

$$F_c(9,4) = 6,0$$

$F \leq F_c \rightarrow$ validado na precisão

Tabela 06 – Dados da validação de alguns elementos não certificados

Metal	Exatidão	Precisão
Manganês	260 > 128,44 Não validado	0,674 ≤ 6,0 Validado
Ferro	6767 > 1783,03 Não validado	0,171 ≤ 3,39 Validado
Cobalto	27 > 3,7 Não validado	0,352 ≤ 4,10 Validado

6.5- RESULTADOS DE METAIS

A proposta inicial deste trabalho foi à determinação de nove metais (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), entretanto, o cobalto, níquel e chumbo não puderam ser detectados e quantificados pela metodologia empregada. Desta maneira, não serão levados em consideração, no presente trabalho, os teores dos referidos metais tanto no sedimento quanto no material sedimentado em 24 horas, visto que os resultados obtidos estiveram sempre abaixo dos limites de detecção e quantificação (TABELA 07).

No que se refere aos resultados dos metais cádmio e cobre, que foram detectados na maioria das estações de coleta, onde existe poluição pontual destes metais, pode-se referir que ocorre provável contaminação destes nas áreas estudadas, uma vez que tais metais não foram validados na exatidão e precisão.

Quanto ao zinco, manganês e ferro embora não validado na exatidão, os resultados estão próximos dos valores críticos, tendo em vista que o intervalo de confiança estipulado foi de 95%. Portanto valores absolutos não devem ser interpretados, mas como foi validado na precisão a “variação” pode ser interpretada.

Com relação ao mês de julho/2002 em todas as estações não foram coletados materiais sedimentados, pois neste mês as armadilhas foram apenas usadas para teste.

Tabela 07- Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos metais.

LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) (mg.kg⁻¹)									
METAIS	Cr	Mn	Fe	Co*	Ni*	Cu	Zn	Cd	Pb*
LD	<11	<1,0	<22	<13	<23	<6,5	<19	<6,0	<168
LQ	<32	<4,0	<60	<30	<65	<15	<55	<16	<510

* Metais abaixo do LD e LQ do ICP-AES quando analisados.

6.5.1- Cromo

As concentrações médias de cromo, no sedimento superficial da área em estudo, oscilaram entre 76 mg.kg^{-1} em julho/2002 na estação 06 e 247 mg.kg^{-1} na estação 07 no mês de fevereiro/2003, apresentando um valor médio de 97 mg.kg^{-1} no período chuvoso e de 135 mg.kg^{-1} no período seco (ANEXO M).

No material sedimentado, a concentração média de cromo variou de 87 mg.kg^{-1} em agosto/2002 na estação 05 para 157 mg.kg^{-1} na estação 06 no mês de fevereiro/2003, com um valor médio de 100 mg.kg^{-1} no período chuvoso e de 108 mg.kg^{-1} no período seco (ANEXO N).

A figura 19 apresenta os valores obtidos para o cromo nos sedimentos e material sedimentado em 24 horas durante os períodos considerados.

Deve-se ressaltar que de uma maneira geral, os valores mais elevados de cromo foram registrados durante o mês de fevereiro/2003, nos sedimentos superficiais principalmente na estação 07 e no material sedimentado nas estações 06 e 07.

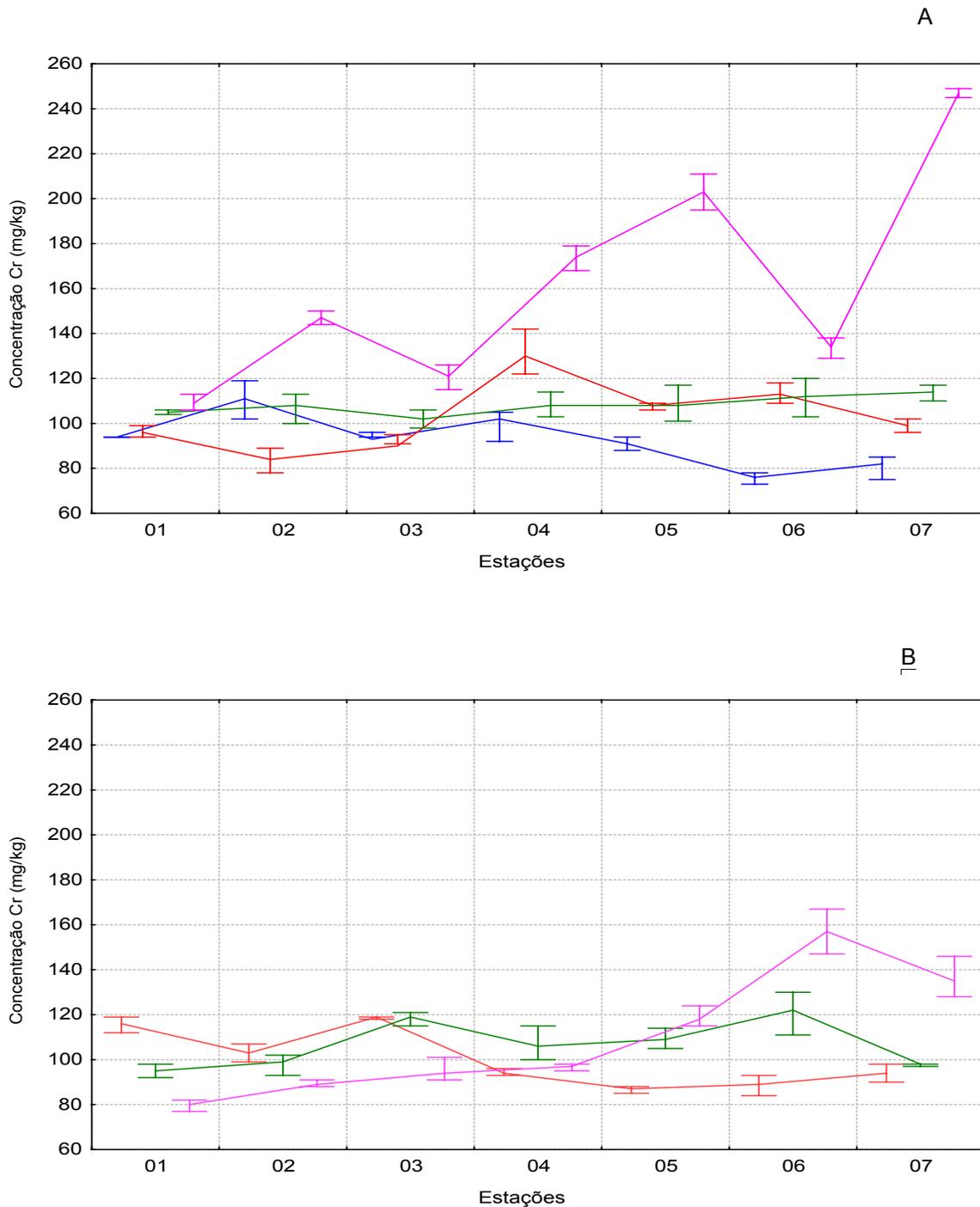


FIGURA 19. Distribuição espacial da concentração de cromo do sedimento superficial (A) e material sedimentado (B) nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda Julho/2002 ■ Agosto/2002 ■ Janeiro/2003 ■ Fevereiro/2003.

6.5.2- MANGANÊS

As concentrações médias de manganês, no sedimento superficial, oscilaram entre 173 mg.kg⁻¹ em janeiro/2003 na estação 04 e 465 mg.kg⁻¹ na estação 02 no mês de julho/2002, com valor médio de 250 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 225 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO O).

No material sedimentado, as concentrações de manganês variaram entre 154 mg.kg⁻¹ em agosto/2002 na estação 06 e 391 mg.kg⁻¹ na estação 03 no mês de janeiro/2003, apresentando valor médio de 214 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 227 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO P).

De acordo com a figura 20 pode-se observar que os valores médios obtidos apresentam nítida variação entre as estações de coleta e durante os períodos considerados. No sedimento, de uma forma geral, os valores médios mais elevados durante o período chuvoso foram observados nas estações 02 e 03, no mês de julho/2002 e durante o período seco nas estações 01, 02, 06 e 07, em janeiro/2003.

No material sedimentado os valores médios mais elevados foram observados na estação 03 durante os meses de agosto/2002 e janeiro/2003.

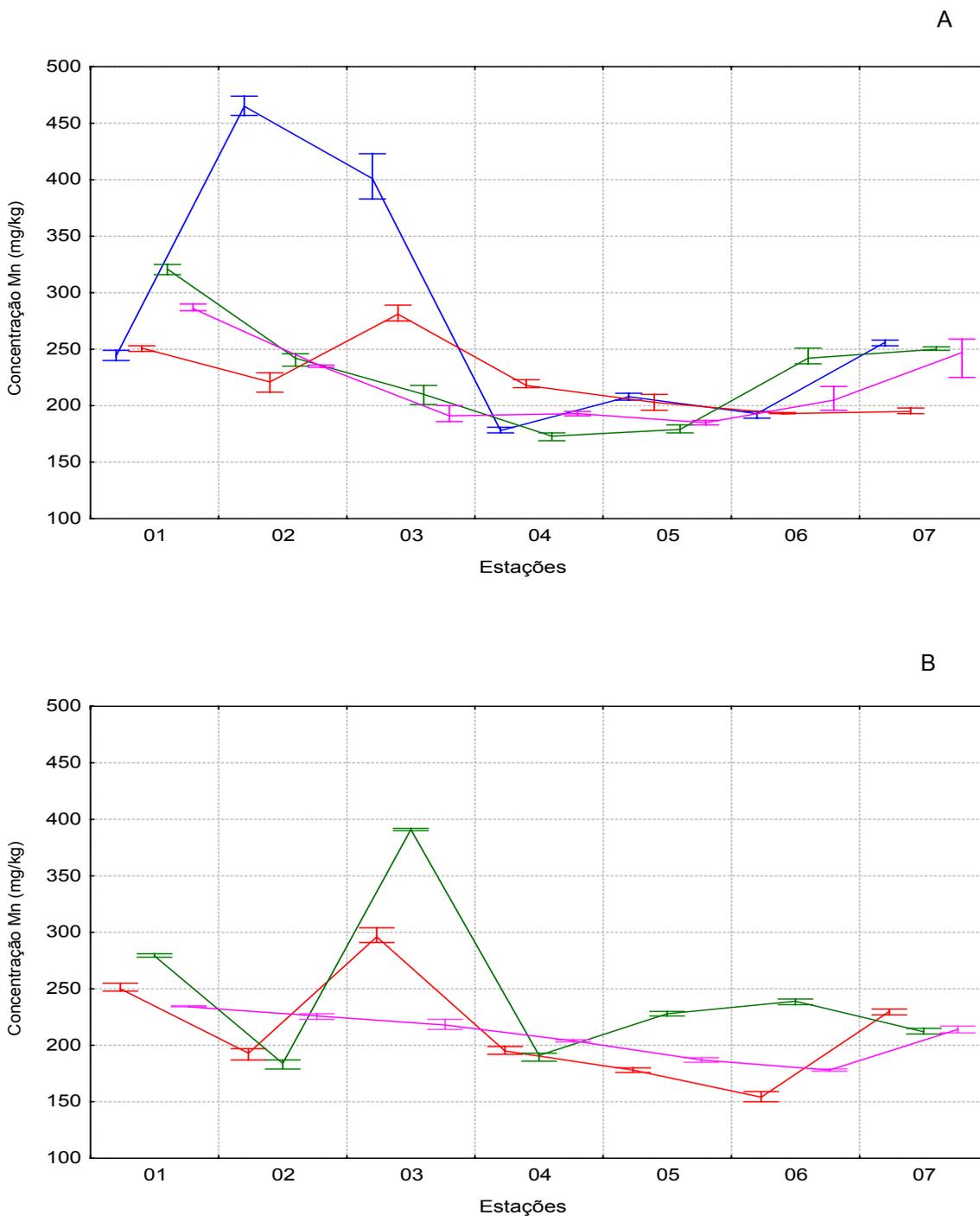


FIGURA 20. Distribuição espacial da concentração de manganês do sedimento superficial (A) e material sedimentado (B) nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda ■ Julho/2002 ■ Agosto/2002 ■ Janeiro/2003 ■ Fevereiro/2003.

6.5.3- FERRO

As concentrações médias de ferro, no sedimento superficial, variaram de 31.080 mg.kg⁻¹ em julho/2002 na estação 06 e de 52.013 mg.kg⁻¹ na estação 02 no mês de julho/2002, com valores médios de 45.370 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 44.011 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO Q).

No material sedimentado, as concentrações de ferro variaram de 36.053 mg.kg⁻¹ em agosto/2002 na estação 06 para 48.880 mg.kg⁻¹ na estação 03 no mês de agosto/2002, com valores médios de 44.821 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e 43.270 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO R).

A figura 21 apresenta as variações de ferro no sedimento e no material sedimentado durante os períodos chuvoso e seco. Comparando os resultados do sedimento superficial com os do material sedimentado nas 24h (armadilhas), pode-se notar uma concentração maior deste metal no sedimento na maioria das estações.

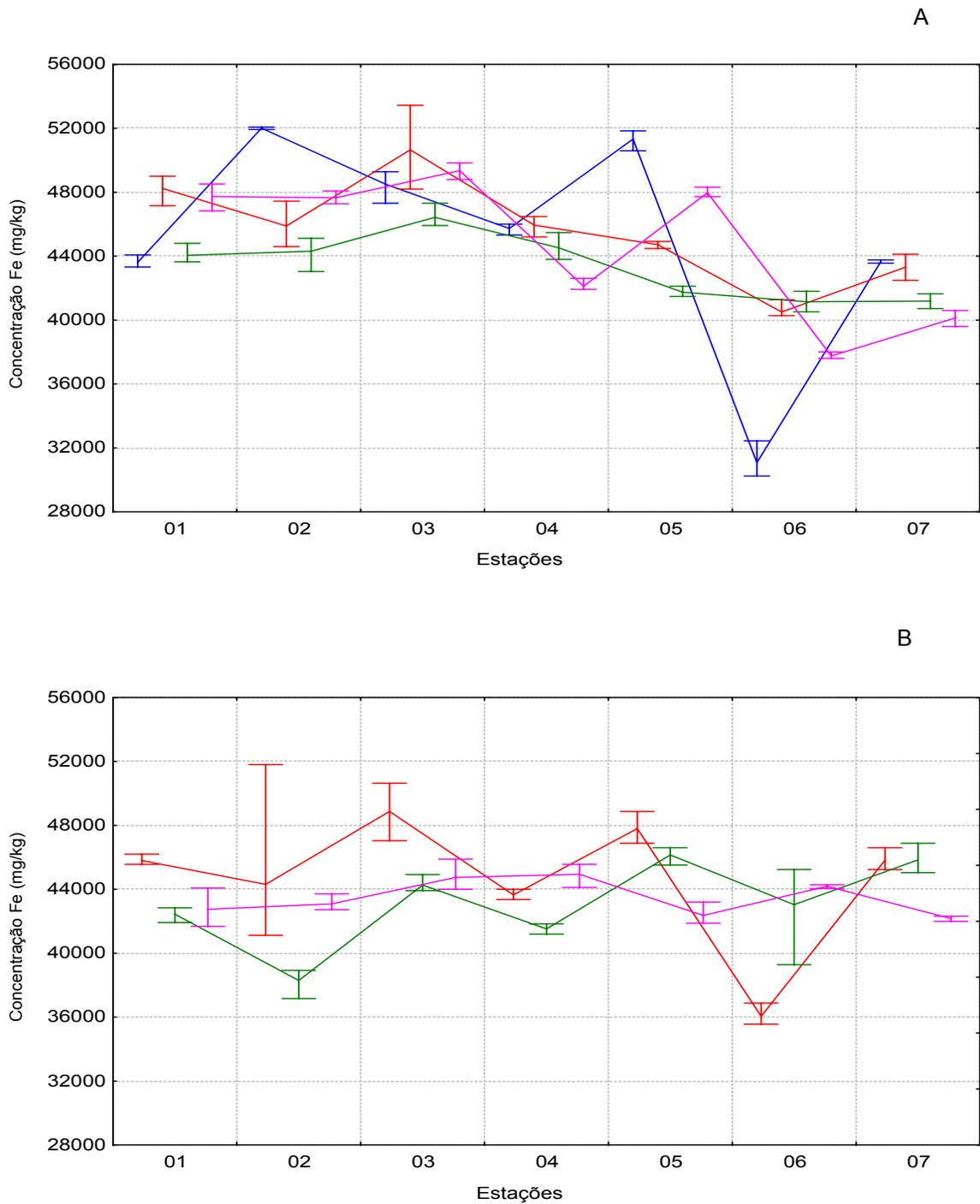


FIGURA 21. Distribuição espacial da concentração de ferro do sedimento superficial (A) e material sedimentado (B) nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda ■ Julho/2002 ■ Agosto/2002 ■ Janeiro/2003 ■ Fevereiro/2003.

6.5.4- COBRE

As concentrações médias de cobre, no sedimento superficial, variaram entre 21 mg.kg⁻¹ em julho/2002 na estação 05 e 146 mg.kg⁻¹ na estação 02 no mês de fevereiro/2003, com valores medianos de 49 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e 73 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO S).

No material sedimento, as concentrações de cobre variaram de 12 mg.kg⁻¹ em janeiro/2003 na estação 03 para 136 mg.kg⁻¹ na estação 06 no mês de agosto/2002, com valores medianos de 61 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 62 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO T).

A figura 22 apresenta as variações de cobre durante os períodos chuvoso e seco na região estudada. Deve-se ressaltar que as concentrações mais elevadas durante o período chuvoso, foram registradas na estação 06 e durante o período seco nas estações 01 e 02. No material sedimentado os valores mais elevados foram registrados na estação 06, tanto no período seco como no chuvoso.

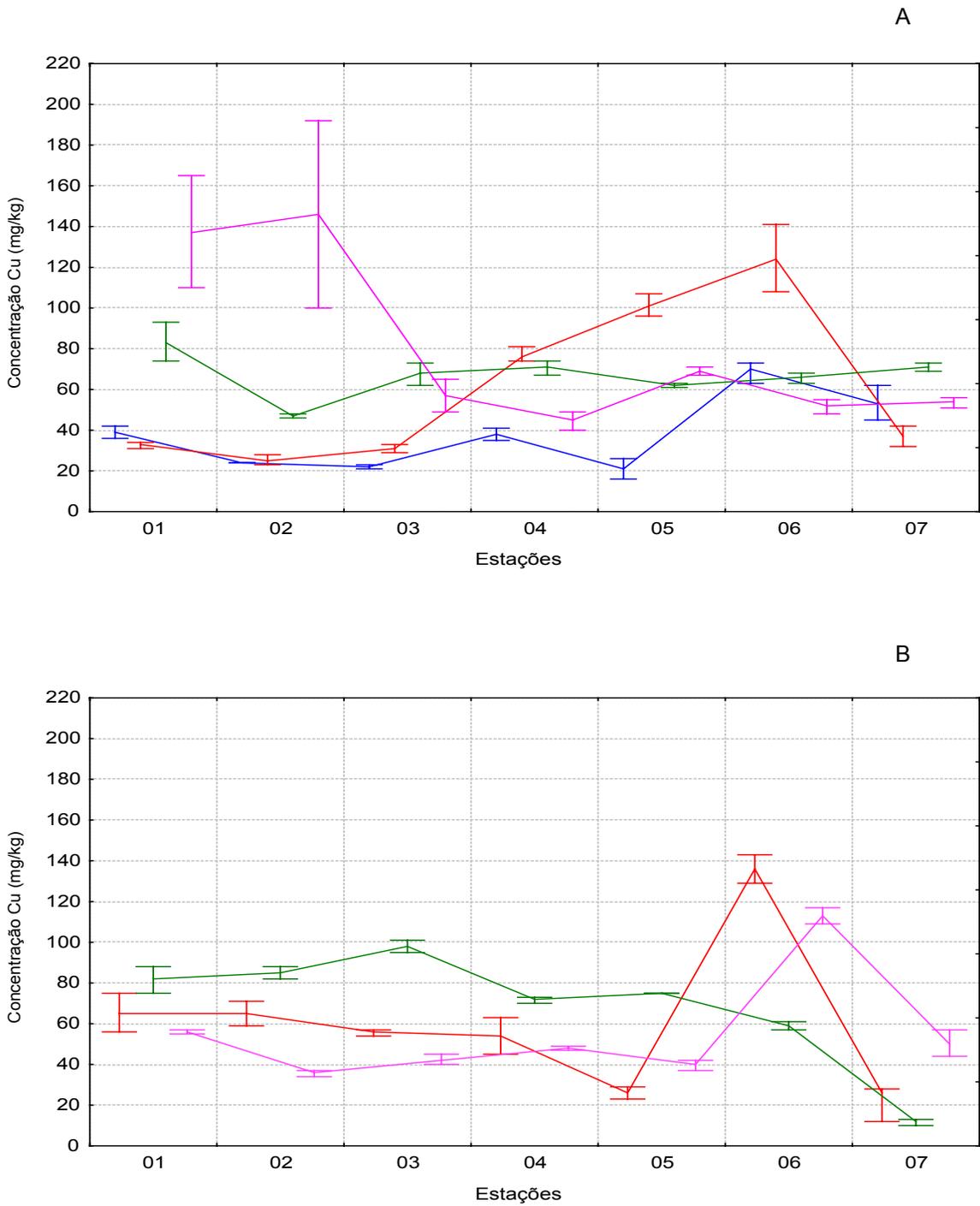


FIGURA 22. Distribuição espacial da concentração de cobre do sedimento superficial (A) e material sedimentado (B) nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda ■ Julho/2002 ■ Agosto/2002 ■ Janeiro/2003 ■ Fevereiro/2003.

6.5.5 - ZINCO

As concentrações médias de zinco, no sedimento superficial, oscilaram entre 144 mg.kg⁻¹ em julho/2002 na estação 02 e 406 mg.kg⁻¹ na estação 06 no mês de agosto/2002, com valores médios de 200 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 226 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO U).

No material sedimentado essas concentrações médias variaram de 191 mg.kg⁻¹ em agosto/2002 na estação 05 para 655 mg.kg⁻¹ na estação 06 no mês de fevereiro/2003, com valores médios de 260 mg.kg⁻¹ no período chuvoso e de 280 mg.kg⁻¹ no período seco (ANEXO V).

Na figura 23 observam-se as variações de zinco nas estações durante os períodos considerados. Deve-se ressaltar tanto no sedimento como no material sedimentado, na maioria dos casos, as concentrações mais elevadas foram registradas na estação 06.

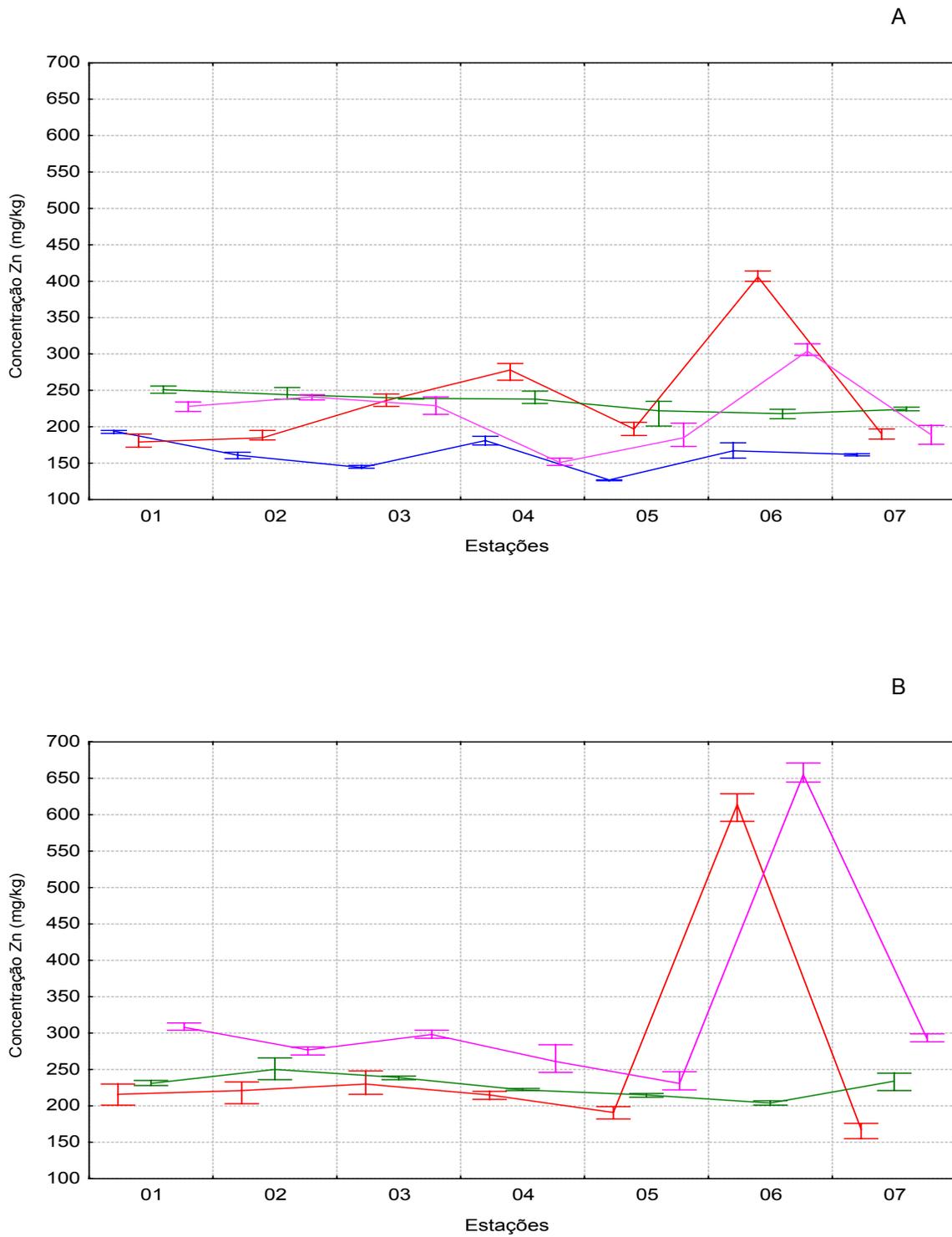


FIGURA 23. Distribuição espacial da concentração de zinco do sedimento superficial (A) e material sedimentado (B) nas estações durante os períodos considerados, conforme legenda ■ Julho/2002 ■ Agosto/2002 ■ Janeiro/2003 ■ Fevereiro/2003.

7.0 – DISCUSSÃO

A análise dos fatores ambientais das águas estuarinas é realmente um difícil problema para estudo. A magnitude das variações sazonais dos parâmetros é, em grande maioria, bastante diferente, quando comparadas com a região oceânica costeira. A quantidade de água doce que penetra nos estuários é muito importante, pois além de enriquecer o estuário pela introdução de substâncias nutrientes, carrea também uma grande quantidade de poluentes, oriundos de efluentes industriais e/ou domésticos (MACÊDO, 1977).

A circulação dentro de um estuário é dirigida pelo movimento das marés, correntes residuais, distribuição internas de intensidades e forças sinópticas do vento, sendo a primeira a mais importante uma vez que conduz o transporte e troca de materiais entre os ambientes fluviais, estuarinos e marinhos (FLORES-MONTES, 1996).

Em estuários de pequena profundidade, as correntes de marés, condicionam o aparecimento de condições satisfatórias para uma rápida reciclagem dos recursos químicos e biológicos. Assim, um estuário é um sistema dinâmico onde as características ambientais são por demais variáveis. O estudo sobre a variação dos principais componentes tem sido desde de muito tempo, a base de todo campo de pesquisa (MACÊDO, loc. cit).

Em ecossistemas estuarinos um conjunto de fatores, incluindo a radiação incidente , a turbulência, a profundidade e material transportado se tornam bastante importantes na determinação da transparência da água. Nestes ecossistemas a penetração da radiação luminosa é bastante reduzida, devido à grande quantidade de material sólido em suspensão, detritos orgânicos e substâncias dissolvidas. A

precipitação pluviométrica pode também exercer uma importante influência na distribuição da transparência visto que um maior volume de água transportado carrega também uma maior quantidade de material em suspensão, fato que limita a profundidade da zona fótica (MACÊDO *et. al*, 1990; TRAVASSOS, 1991).

Na zona estuarina do rio Capibaribe a transparência das águas foi relativamente baixa, apresentando pequenas oscilações nas estações de coleta e durante o período seco e chuvoso. A estação localizada na foz do estuário, diretamente influenciada pelas águas oceânicas costeiras apresentou, na maioria dos casos, valores mais baixos. Este fato foi também observado para regiões estuarinas situadas na região tropical por Macedo, 1973; Feitosa, 1998; Travassos, 1991; Flores-Montes, 1996, dentre outros.

A variação sazonal da temperatura tornou-se visivelmente caracterizada por um gradativo acréscimo durante o período seco. O índice de variação térmica (4,5°C) registrado foi baixo, característico de regiões estuarinas tropicais, bastante próximos dos valores registrados por Flores-Montes, 1996; Travassos, *loc. cit*; Calado, 2004.

As regiões estuarinas exibem consideráveis flutuações de salinidade devido à mistura de água doce e salgada, sendo usualmente menor que o mar adjacente. Estas variações estão estritamente relacionadas com o fluxo e refluxo das marés, as estações do ano e a descarga fluvial para os estuários. Vários autores relataram que as condições locais de chuva, evaporação, drenagem terrestre e o grau de mistura com as águas costeiras, influenciam fortemente a média anual, a amplitude de variação e o gradiente salino do estuário (SMAYDA, 1983).

A área estudada apresentou consideráveis flutuações de salinidade, variando desde valores limnéticos (salinidade menor que 0,5‰) até valores mesoalinos (máximo de 10,7‰) durante as baixa-mares. Os mais altos valores de salinidade foram

registrados na estação 04 (próximo à foz do estuário), influenciados diretamente por águas oceânicas costeiras, com o gradiente horizontal decrescendo gradativamente da foz até o interior do estuário. A variação sazonal foi bastante evidente, visto que os mais elevados valores, de uma forma geral, foram registrados na estação seca e os mais baixos na estação chuvosa.

O regular suprimento de água doce e salgada condicionam um amplo suprimento de oxigênio dissolvido em um estuário, estando a concentração precisa dependente da temperatura e salinidade. Entretanto com a recente expansão das atividades industriais e urbanas, os estuários, rios e zonas costeiras, estão diretamente afetados por efluentes de natureza diversa. Estes efluentes carregam para a zona estuarina uma grande diversidade de poluentes condicionando ecossistemas altamente impactados, principalmente aqueles localizado em região urbana, como é o caso do estuário do rio Capibaribe.

Os valores de oxigênio dissolvido registrado no presente estudo se constituíram como elementos básicos para a determinação da qualidade da água. Os resultados obtidos delimitaram áreas poluídas e/ou semipoluídas, com taxas de saturação de oxigênio atingindo valores não detectáveis ou próximos deste valor. Deve-se ressaltar que estes baixos valores comprometem não só a fauna e a flora aquáticas, mas também certos mecanismos físicos e/ou químicos de vários íons presentes no ambiente aquático. Apesar de terem sido detectados baixos valores de oxigênio dissolvido, os valores de pH obtidos foram alcalinos, o que demonstra regular mecanismo ácido/básico das águas, condicionados principalmente pelas correntes de marés que provoca uma rápida reciclagem no ecossistema dos recursos químicos e biológicos.

O pH é um importante fator de equilíbrio dos sistemas químicos e biológicos das águas naturais (CARMOUZE, 1994). A toxicidade de vários poluentes comuns é afetada pela mudança de pH dentro do ecossistema aquático, e o aumento da acidez ou da alcalinidade pode tornar estes poluentes mais tóxicos (BAUMGARTEN & POZZA, 2001).

A matéria orgânica natural presente nas áreas de manguezais cumpre um papel importante na ciclagem dos metais no ambiente aquático. A maior parte da matéria orgânica particulada e dissolvida presente em ecossistemas aquáticos é oriunda de plantas (macroalgas e fitoplâncton) e microorganismos (bactérias, fungos e vírus). Da matéria orgânica natural existente nos sistema aquático a maior fração corresponde ao carbono orgânico dissolvido (BRAYNER, 1998).

Os resultados obtidos de matéria orgânica tanto nos sedimentos como no material sedimentado nas 24h, não apresentaram diferenças significativas, com exceção da estação 06 nas armadilhas, que apresentou o dobro do valor encontrado em todas as estações no período estudado, indicando que naquele ponto, durante o ciclo de marés e/ou por ações antrópicas, o ambiente torna-se mais poluído, devido à elevação da carga orgânica nesta estação específica.

Os sedimentos marinhos têm sido poluídos por um variado número de elementos químicos e substâncias tóxicas, como um resultado do desenvolvimento industrial da grande maioria dos países costeiros. Fukue *et al.* (1999) relatam que, em muitas baías do Japão os sedimentos contêm vários tipos de metais pesados e outros elementos além dos níveis naturais e concluíram que seriam necessárias leis severas para controlar a descarga destes metais, no sentida conservação do meio ambiente e da saúde humana. Santos e colaboradores (1997), determinando os níveis naturais de

metais pesados em sedimentos de manguezais no estuário do rio Joanes, concluíram que a região estuarina não apresentou teores de metais tóxicos elevados (Pb, Cu, Zn e Cd), quando confrontados com valores de referência e outras zonas de manguezais pesquisadas. Desta maneira, os resultados apresentados no trabalho realizado forneceram subsídios para o monitoramento, conservação e proteção do ecossistema de manguezais do estuário do referido rio.

Brayner *et al.* (2001), relataram que o estudo da especiação de metais em sedimentos estuarinos apresentou importantes resultados em virtude de representar a proporção de metais traços que podem ser facilmente remobilizados por mudanças nas condições ambientais, tais como pH e salinidade. Sugeriram ainda as autoras que o comportamento de ferro e manganês tem sido amplamente estudado permitindo uma melhor compreensão dos processos que afetam seus comportamentos em um ecossistema estuarino, estes processos estão associados com conversões redox que acontecem no ciclo hidrológico.

Para avaliar o grau de contaminação ou o aumento do aporte de metais no ambiente, Carral *et al.* (1995), relataram que é essencial determinar os níveis de metais naturais (concentrações de “background” ou concentrações de base) no ambiente de estudo, para que se possa avaliar o nível de impacto que as ações antrópicas causam na área de estudo. De acordo com Chester & Voutsinou (1981) e Salomons & Fostner (1984) é necessário estabelecer alguns critérios para interpretação de metais pesados no sedimento e uso do “background”, sugerindo a necessidade de se avaliar as variações espaciais dos elementos em uma determinada área; comparar os valores de sedimentos considerados poluídos com aqueles não poluídos; mesma distribuição dos tamanhos dos grãos composição semelhante e origem.

Com base nestas sugestões o presente trabalho usou como “background” os resultados obtidos por Brayner (1998) e Rocha (2000), ambos localizados em área de manguezal bastante preservado, apresentando as mesmas características dos sedimentos estudados e por se tratarem de áreas menos poluídas (TABELA 08). Várias tentativas foram realizadas para se usar um “background” dentro da região estuarina do rio Capibaribe, entretanto devido à região encontrar-se impactada por ações antrópicas, os resultados obtidos encontravam-se em alguns casos superiores aos registrados no ecossistema, durante este trabalho, impossibilitando o uso destes como “background”.

Tabela 08 – Concentrações médias das áreas usadas como “background”.

ÁREAS	Cr (mg.kg ⁻¹)	Mn (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)
Rádio Pina (interna) BRAYNER (1998)	18,2	177,8	111,8
Comp. Est. de Itamaracá (PE) ROCHA (2000)	-	158,7	73,2

Comparando os resultados obtidos de cromo com o “background” proposto, observou-se que todos os valores de concentração deste metal no sedimento e no material sedimentado obtido para o rio Capibaribe estão muito acima dos que foram encontrados na área interna da estação Rádio Pina, indicando poluição em todas as estações, oriunda de diferentes fontes de contaminação por ações antrópicas ao longo da região estuarina, especialmente das indústrias galvanoplásticas que se encontram instaladas próximas ao rio, que em sua maioria, segundo Ponte (1999), lança seus efluentes quase sem nenhum tratamento dentro do rio.

No mês de fevereiro, os valores encontrados para maioria dos metais estudados apresentaram valores atípicos, devido às fortes chuvas que aconteceram no período das coletas, modificando expressivamente toda a característica do estuário, com sedimento revolvido e provavelmente com uma maior carga de efluentes industriais lançados no rio, devido ao incremento das precipitações pluviométricas no período (TABELA 11).

No estuário do rio Capibaribe, durante o mês de fevereiro/2003, ocorreu uma disponibilidade de cromo para a camada superficial do sedimento bastante significativa. Apresentando concentrações maiores nas áreas desprovidas de manguezal, como nas estações 05 e 07, ratificando os resultados obtidos por SILVA (1998) em estudos na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, onde em regiões com floresta de mangue, o mesmo atua como uma importante barreira para o transporte dos metais em ambientes costeiros tropicais.

Estes resultados não se repetiram no material sedimentado, com exceção na estação 06 e 07 onde há um aumento de lixo e carga orgânica, devido aos lançamentos de esgoto, acúmulo de lixo e operações portuárias, assim como a própria geomorfologia estuarina e a forte influência das marés, especialmente nesta estação por se localizar próxima à foz.

Brayner e colaboradoras (2003) relataram que em um estuário tropical as amostras com altas percentagens de argila apresentaram altas concentrações de metais pesados, embora algumas amostras com altas percentagens de areia apresentaram também altas concentrações de alguns elementos metálicos. Este comportamento pode estar relacionado a outros fatores tais com a presença e

substâncias húmicas, proporção de argila mineral presente na amostra, a presença de fontes difusa de poluição, dentre outros.

Os valores obtidos para o ferro e manganês no presente estudo indicaram que os sedimentos estão altamente impactados, ocasionado pelas diversas atividades industriais e urbanas desenvolvidas na região, como por exemplo, indústrias galvanoplásticas, postos de gasolina, indústrias de alimento, papelão, gráficas, dentre outros, bem como da ausência de uma política séria para um efetivo controle da poluição aquática no estado de Pernambuco, visto que os efluentes gerados pela grande maioria das indústrias são lançados nos ecossistemas aquáticos sem qualquer tipo de tratamento. As próprias propriedades químicas destes metais, onde pequenas mudanças na variação de pH, potencial redox, variações de oxigênio dissolvido e salinidade, contribuem de forma efetiva no aumento de sua disponibilidade para o ambiente. As variações características dos estuários permitem que estes metais ocorram nos seus diferentes números de oxidação, contribuindo para a formação de óxidos (LACERDA *et al*, 1988; CALMANO *et al.*, 1993; SWADDLE, 1997; BRAYNER & MATVIENKO, 2003). Deve-se ressaltar que as áreas recobertas por manguezal apresentaram índices mais baixos de ferro, tanto nos sedimentos, como no material sedimentado.

Em relação ao manganês alguns valores obtidos se situaram abaixo do nível de “background”, estando, entretanto a grande maioria dos valores obtidos tanto no sedimento como no material sedimentado acima do nível de “background”. Este fato ratifica o trabalho desenvolvido por Brayner & Matvienko (2003) sobre as concentrações de uma série de metais de transição, incluído ferro e manganês em um viveiro estuarino. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que ocorreu a redução do

manganês, fornecendo oxigênio ao ambiente estuarino. Desta maneira enquanto Cr e Zn são ressuspensos e precipitam inertemente, o manganês pode usar dois caminhos para o sedimento a água sobrenadante: a simples ressuspensão pela bioturvação e o outro somente pode ser pela lixiviação, ou seja, dissolução dentro do sedimento passando primeiro a água intersticial e, depois difundido molecularmente para a água sobrenadante.

Em algumas estações durante os períodos chuvoso e seco, os mais altos valores de ferro e manganês estiveram associados aos baixos valores de oxigênio dissolvido encontrados na área, tanto nos sedimentos como no material sedimentado. As condições anóxicas destas estações proporcionam condições para que o manganês e o ferro sofram mudanças no número de oxidação em seu contato com a coluna d'água. A concentração de mudança do manganês sugere que o metal existe na forma reduzida. Isto é reconhecido por Stumm & Morgan (1996) que a oxidação do manganês (II) é muito mais lenta que a do ferro (II) na maioria das águas naturais.

Brady *et al.* (1994) estudando a região de Cairns, Austrália, relataram que os sedimentos marinhos superficiais desta região apresentavam elevado teor de cobre de origem industrial, estando relacionado também com tintas anteincrustantes usadas nas embarcações existentes na região.

Faria & Sanchez (2001) estudando a geoquímica e mineralogia de sedimentos recentes da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro – Brasil, relataram que os teores de metais pesados (Cu, Pb e Zn) não apresentaram correlações com nenhuma argila mineral específica. As análises geoquímicas dos metais pesados no sedimento da Baía detectaram níveis de zinco e cobre superiores aos níveis encontrados nos sedimentos fluviais. Entretanto o cobre tende a se concentrar na fração argila, podendo estar

associado aos argilominerais micáceos do alto curso. Relatam ainda os autores que outros componentes do sedimento podem controlar a retenção do cobre em função das bruscas mudanças físico-químicas do ambiente estuarino.

Embora o cobre não tenha sido validado para a metodologia empregada neste trabalho, o histórico da região estuarina do rio Capibaribe, indica que ocorre ou ocorreu poluição por este metal na área. Os resultados obtidos no presente estudo apresentam valores elevados, excetuando apenas os teores do material sedimentado no mês de janeiro/2003, na estação 07.

Por possuir a mais alta condutividade elétrica e térmica que se conhece, o cobre, (LEE, 1980) é largamente usado nas indústrias para diversos fins, como por exemplo, na indústria elétrica, em condutos de água por causa da sua inércia química e na formação de ligas com o zinco e níquel. Na região estuarina do rio Capibaribe é o quarto metal mais empregado pelas galvanicas no banho de suas peças (PONTE, 1999). Desta maneira pode-se explicar a existência de valores tão elevados de cobre na região em estudo.

O ponto mais crítico de todas as estações de coleta é a estação 06 com as maiores concentrações deste metal, pois neste ponto todas as alterações que tornam o ambiente estuarino propício (alteração do pH, potencial redox e variações de oxigênio dissolvido e salinidade), a uma maior concentração de metais. No caso da estação 01 o fato dos teores de cobre terem sido elevados no mês de fevereiro/2003 pode ser explicado devido ao sedimento estar revolvido no dia da coleta que de certa forma disponibilizou o metal para a camada mais superficial do sedimento, uma vez que neste local, já existiu uma galvanica e é um ponto de monitoramento de água da CPRH, onde os índices de cobre estão dentro da legislação na coluna d'água (CPRH, 2002).

O zinco e o cádmio possuem características específicas de seu grupo, como por exemplo, ligações fracas, que o disponibilizam facilmente para o ambiente, fato este comprovado por Brayner *et al.* (2001) que realizou a especiação de metais pesados em sedimentos numa área estuarina do rio Capibaribe e constatou que nas primeiras etapas da especiação o zinco esteve disponível em concentrações bastante próximas às encontradas neste trabalho.

O zinco é largamente utilizado pela atividade humana, sendo usado principalmente nos diversos processos galvânicos, nas baterias secas e na composição de ligas metálicas (LEE, 1980).

Os resultados obtidos para o zinco no sedimento e no material sedimentado ratificam o trabalho desenvolvido em sedimentos de viveiros de cultivo de peixes, por Brayner *et al.* (2001), apresentando valores acima dos níveis registrados nas áreas utilizadas como “background”, na grande maioria dos casos. Deve-se ressaltar também que os mais altos valores de zinco estiveram associados às levadas precipitações pluviométricas registradas na água, fato que alteram a composição química da água estuarina durante o período de coleta.

Os resultados obtidos para o cádmio indicaram uma poluição pontual específica durante os meses de agosto/2002 e janeiro/2003 nos sedimentos e no material sedimentado em janeiro/2003 (ANEXO U E V), o que requer um estudo mais aprofundado de tal elemento, já que o mesmo não foi validado. Nos demais meses estudados os teores de cádmio estiveram abaixo do limite de detecção e quantificação do método empregado.

Desta maneira pode-se afirmar que o aspecto sazonal foi o principal fator relacionado com a distribuição dos metais nos sedimentos e material sedimentado na

zona estuarina do rio Capibaribe para todos os metais estudados. Foram também verificadas diferenças significativas entre as estações de coleta, comparando os resultados dos metais nos sedimentos e o material sedimentado no espaço de 24 horas. Os sedimentos do estuário em pauta podem ser usados para um monitoramento específico de metais pesados na área, pois as águas estuarinas são importantes transportadores de metais pesados, refletindo de uma maneira geral na qualidade sanitária do ecossistema.

Calado (2004) relatou que os metais podem ser originados diretamente de diversas fontes de poluição difusa, tal como a deposição atmosférica e que a seleção do compartimento apropriado de um determinado ecossistema para se desenvolver uma avaliação ambiental, constitui de elevada importância na determinação do seu grau de impacto.

Análise de fatores ambientais em uma região estuarina é realmente um difícil problema para estudo. A magnitude das variações sazonais é bastante diferente quando comparadas com a região oceânica. Os metais são transportados desde o ponto principal de poluição (efluentes industriais/domésticos) até a zona costeira, sendo o compartimento sedimento onde são acumulados.

8.0 - CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a água da região estuarina do rio Capibaribe esteve com a qualidade comprometida, quanto aos valores encontrados de oxigênio dissolvido, embora a taxa de saturação de alguns pontos esteja próxima dos 100%;
- os parâmetros hidrológicos sofrem influência marcante das variações climáticas observadas na região, principalmente no que diz respeito ao regime pluviométrico;
- quando comparados os dados hidrológicos (transparência da água, temperatura, oxigênio dissolvido e taxa de saturação de oxigênio) observa-se que existe uma correlação entre eles, principalmente para estação 04;
- o sedimento e material sedimentado apresentaram níveis de metais muito acima dos valores obtidos de “background”, indicando uma contaminação da área de estudo pelos metais: cromo, ferro, manganês e zinco. Quanto aos níveis dos metais cobre e cádmio (elementos não validados), os resultados obtidos demonstram a presença dos mesmos na região estudada, indicando uma provável contaminação;
- a concentração de metais no material sedimentado nas 24h é maior que as encontradas no sedimento superficial, podendo indicar a transferência de metais na área;

- a estação 06 é o ponto mais impactado em todo estuário, que concentra e retém os metais, considerando o teor de matéria orgânica, sua hidrodinâmica e morfologia;
- os sedimentos do estuário do rio Capibaribe podem ser usados para um monitoramento específico de metais pesados na área, refletindo de uma maneira geral na qualidade do ecossistema;
- a necessidade de realização de estudo mais aprofundo sobre a questão da contaminação por metais pesados nas regiões costeiras, especificamente do rio Capibaribe, quanto a questão da dinâmica e disponibilidade destes metais para o meio ambiente;
- a constatação da importância da contaminação por metais, mesmo considerando uma área estritamente urbana, reforçando a necessidade de ampliar os estudos nestas áreas.

9.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-HILAL, A. Observation on heavy metal geochemical association in marine sediments of the Jordan Gulf of Afaba. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 2, p. 85-90, 1993.

AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. Controle Industrial do Estado. Listagem geral das Indústrias para bacia GL1 – Cadastro. Bacia: rio Capibaribe. Disponível em : < <http://www.cprh.pe.gov.br> > . Acesso em: 15 abr. 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater**, 20th Edition, 1998.

ANDRADE, L.; PFEIFFER, W. C. **Metais pesados**: características e interações com o meio ambiente. Rio de Janeiro. 1999. 46 p.

ANDRADE, R. C. B.; PATCHINEELAM, S. R. Especificação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 733-736, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-14724**: Informação e documentos : trabalhos acadêmicos: apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 6 p.

_____. **NBR-10520**: Informação e documentos: - citações em documentos: apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 7 p.

_____. **NBR-6023**: Informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.

BEVERIDGE, T.J. *et al.* Metal-microbe interactions: contempory approaches. In: R. K. poole (ed.), *Advances in Micribial Physiology*, **Academic Press**, vol. 38, p: 178-243, 1997.

BLACKMORE, G. An overview of trace metal pollution in the coastal waters of Hong Kong. **The Science of the Total Environment Cape d'Aguilar Shek**, v. 214, p. 21-48, 1998.

BARROS, H.M. *et al.* **Gerenciamento participativo de estuários e manguezais.** Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000. 252 p.

BILLON, G. *et al.* Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie bay (Northern France). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 2, p. 167-181, 2002.

BISHOP, P. L. **Pollution prevention: fundamentals and practice.** USA: McGraw – Hill, 2000. 700 p.

BRAYNER, F. M. M.; SILVA, H. K. P.; BARBOSA, A. M. F. **Speciation of heavy metals in estuarine sediments in the Northeast of Brazil.** *Environ Sci 8 Pollut Res 8* (2001). p. 1-6. August, 2001.

BRAYNER, F. M. M. *et al.* **Behaviour of heavy metals in the estuarine área of the Capibaribe River in the Northeast of Brazil.** *Journal de Physique IV.* France 107 (2003). p. 221-225.

BRAYNER, F. M. M.; MATVIENKO, B. **Manganese and iron as oxygen carriers to anoxic estuarine sediment.** *Journal de Physique IV.* France 107 (2003). p. 221-225.

BRAYNER, Fátima Maria Miranda. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana.** São Carlos: USP/EESC, 1998. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1998.

BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, n. 2, p. 89-131, 1992.

CALADO, Silvana Carvalho de Souza. **Níveis de concentrações de metais pesados em macro algas e em sedimentos marinhos de Pernambuco-Brasil.** Recife: UFPE, 2004. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

CALIANI, J. C. F.; MUÑOZ, F. R.; GALÁN, E. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. **The Science of the Total Environment**, v. 198, p. 181-200, 1997.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water, Science and Technology**, v. 28, n. 8/9, p. 223-235, 1993.

CARRAL, *et al.* Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (North-West Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 09, p. 604-608, 1995.

CARMOUZE, J. R. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos, teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** São Paulo: Edgar Blucher/FAPESP, 1994.

CELO, V. *et al.* An assessments of heavy metal pollution in the sediments along the Albanian Coast. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 111, p. 235-250, 1999.

CHAGAS, Alessandra Carla Oliveira. **Níveis de metais pesados e hidrocarbonetos em sedimentos do Complexo Industrial Portuário de Suape-PE, Brasil.** Recife: UFPE, 2003. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

CHE, Y.; HE, Q.; LIN, W.Q. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Chajiang estuary and Hangzhou bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n.1, p.123-131, 2003.

CHE, M.; WU, H. Copper, Cadmium and Lead in sediments from the Kaohsiung river and harbour área, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, Taiwan, v. 30, n. 12, p. 879-884, 1995.

CHESTER, R. VOUTSINO, F. G. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 12, n.03, p.84-91, 1981.

COELHO, P. A.; TORRES, F. A. Áreas estuarinas de Pernambuco. **Trabalhos Oceanográficos.** Universidade Federal de Pernambuco, v. 17, p. 67-80, 1982.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **BCR information:** reference materials. The certification of the contents (mass fractions) of As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sc, Se and Zn in three sediments: Estuarine sediment CRM 277, Lake sediment

CRM 280, River sediment CRM 320. Luxembourg. **Science, Research and Development**: EUR 11850 en. 1998.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE. Bacias hidrográficas. Disponível em : < <http://www.cprh.pe.gov.br> > . Acesso em: 20 nov. 2001.

_____.Relatório do Monitoramento das Bacias Hidrográficas de Pernambuco. Recife, 2000. p. 43-52.

DAY, J. W. *et al.* **Estuarine ecology**. New York , USA: Wiley, 1989. 558 p.

EINAX, J. W.; ZWANZIGER, H. W.; GEISS, S. Chemometrics in environmental analysis. Weinheim: VCH, 1997. In: LIRA, M. M. P. **Aspectos da gestão dos recursos hídricos na sub-bacia do Rio da Prata (Bonito/PE): estudo de qualidade da água**. Recife: UFPE, 2000. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

FARIA, M. M.; SANCHEZ, B. A. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara bay (WE sector) and its major rivers-Rio de Janeiro state-Brazil. **An. Acad. Bras.** , v. 73, n. 1, 2001.

FEITOSA, Fernando Antônio do Nascimento. **Produção primária do fitoplâncton correlacionada com parâmetros bióticos e abióticos na Bacia do Pina**. Recife: UFPE, 1988. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1988.

FLORES-MONTES, Manuel de Jesús. **Variação nictemeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos do Canal de Santa Cruz, Itamaracá – PE**. Recife: UFPE, 1996. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

FRENCH, Peter W. **Coastal and estuarine management**. (Routledge environmental management). New Fetter Lane, London: Routledge, 1997. 251p.

FUKUE, M.; NAKAMURA, T.; KATO, Y.; YAMASAKI, S. Degree of pollution for marine sediments. **Engineering Geology**, Osaka, v. 53, p. 131-137, 1999.

GIORDANO, R. *et al.* Total contents and sequential extractions of mercury, cadmium and lead in coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 7, p. 350-357, 1992.

GUVEN, K. C.; SAYGIN, N.; ÖZTÜRK, B. Survey of metal contents of bosphorus algae, zosteria marina and sediments. **Botanica Marina**, Istambul, v. 36, p. 175-178, 1993.

HARBINSON, P. Mangrove Muds: A sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n. 6, p. 246-250, 1986.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA . Disponível em : < <http://www.ibge.gov.br> > . Acesso em : 15 out. 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br> > . Acesso em : 15 out. 2003.

INSTITUTE OF OCEANOGRAPHY OF GREAT BRITAIN AND UNESCO. Internacional oceanographic tables England: 1973. Optichrome Limited – Woking – Surrey.

JIMÉNEZ, M.F.S. & OSUNA, F. P. Distribution and normatization of heavy metal concentrations in magrove and lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 3, p. 259-274, 2001.

KANE, J. S. Reference samples for use in analytical geochemistry: their availability, preparation and appropriate use. *Journal of geochemical explotation*, v. 44, p. 37-63, 1992. In: BRAYNER, Fátima Maria Miranda. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**. São Carlos: USP/EESC, 1998. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1998.

KIM, G.; YANG, H. S.; KODAM, Y. Distributions of transition elements in the surface sediments of the Yellow Sea. **Continental Shelf Research**, v. 18, n. 12, p. 1531-1542, 1998.

LACERDA, L.D. *et al.* Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S. E, Brasil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 4, p. 220-222, 1993.

LAPORTE, L. F. **Ambientes antigos de sedimentação**. São Paulo: Edgard Blücher, 1998, p. 21.

LEE, John David. **Química inorgânica**: um novo texto conciso. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1980. 508 p.

LEONARD, E. N.; ANKLEY, G.T.; HOKE, R. A. Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the environmental monitoring and assessment program relative to proposed sediment quality criteria for metals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 10, p. 2221-2232, 1996.

LEE, C. L.; FANG, M.D.; ASI E. H. Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 6, p. 464-471, 1998.

LEE, S. V.; CUNDY, A. B. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 5, p. 619-636, 2001.

LINDSAY, P.; BELL, F. G. Contaminated Sediment in two United Kingdom estuaries. **Environmental & Engineering Geoscience**, Deuban, v. 3, n. 3, p. 375-387, 1997.

LIU, W. X. *et al.* Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of Pearl river estuary. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 3, p. 377-388, 2003.

LÓPES-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; SAMITIER, C.; RAURET, G. Trace metal partitioning in Marine Sediments and sludges deposited off the Coast of Barcelona (Spain). **Water Research**, Barcelona, v. 30, n.1, p. 153-159, 1996.

MACÊDO, S. J. ; LIRA, M. E. F. & SILVA, J. E. Condições hidrológicas do Canal de Santa Cruz, Itamaracá – PE. **Boletim de Recursos naturais da Sudene**. Recife, v. 11, n. 1-2, p. 55-90, 1973.

MACÊDO, S. J. **Cultivo da tainha (*Mugil curema Valenciennes, 1836*) em viveiros situados na ilha de Itamaracá – PE, relacionados com as condições hidrológicas do Canal de Santa Cruz**. São Paulo, 1977. Originalmente apresentada como tese de doutorado, na Universidade de São Paulo, 1977.

MACÊDO, S. J.; COSTA, K. M. P. Condições hidrológicas do estuário do rio Igarassu – Itamaracá – PE. **Trabalhos Oceanográficos**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, v. 21. P. 07-32, 1990.

MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G.; LACERDA, L. D. Mercury, Zinc and Copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 120, n. 2, p. 455-461, 2002.

MACIEL, E. A. **Recursos hídricos de Pernambuco, uma abordagem para fins de aproveitamento hidroagrícolas**. Recife, 1970. 54p. (Cadernos do Conselho de Desenvolvimento de Pernambuco, Agricultura, 03).

MACKEY, A. P.; HODGKINSON, M.C. Concentrations and spatial distribution of trace metals in mangrove sediments from the Brisbane river, Australia. **Environmental Pollution**, v. 90, n. 2, p. 181-186, 1995.

MORAES, T.S. *et al.*. **Rio Capibaribe: o passado, o presente, e o teu futuro?**: “um estudo sócio – ambiental”. Recife: Escola Recanto, 1993. 135 p.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27, n.2, p. 251-260, 2004.

OHLWEILER, Otto Alcides. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 486 p.

PALANQUES, A. *et al.* Historical record of heavy metal in a highly contaminated mediterranean deposit: The Besòs prodelta. **Marine chemical, Spain**, v. 61, p. 209-217, 1998.

PERNAMBUCO. Decreto nº 7269, de 05 de junho de 1981. Disponível em: < <http://www.cprh.pe.gov.br> > . Acesso em: 12 ago. 2001.

PONTE, Haroldo de Araújo. **Diagnóstico técnico sobre as empresas do setor de galvanoplastia de Recife e Região Metropolitana no estado de Pernambuco**. Recife, 1999.

RELATÓRIO FINAL. Estudo de consolidação e complementação de diagnóstico sobre a qualidade das águas, relativos à preparação do programa de investimentos nas bacias dos rios Beberibe, Capibaribe, Jaboatão e Ipojuca. PQA/PE. CONTÉCNICA LTDA consultoria e planejamento. p. 51-71, 81-104. Jul. 1998.

PITCHARD, D. W. What is an estuary?. Physical viewpoint, 1967. In: McLUSKY, D. S. **The estuarine ecosystem**. London, Blackie, 1989.

POR, Francis Dov. **Guia ilustrado do manguezal brasileiro**. São Paulo: Instituto de Biociências da USP, 1994. 82 p.

PRUDENTE, M. S.; ICHIHASHI, H.; TATSUKAWA, R. Heavy metal concentrations in sediments from Manila Bay, Philippines and Inflowing rivers. **Environmental Pollution**, Matsuyama, v. 86, p. 83-88, 1993.

ROCHA, Márcia França. **Variação espacial e sazonal dos níveis de metais nos sedimentos superficiais e ostra de mangue (*crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828) do complexo estuarino de Itamaracá (PE)**. Recife: UFPE, 2000. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, V. **Metals in hydrocycle**. Berlin: Spring Verlag, 1984. 349 p.

SALOMONS, W. Behavior and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zones. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. D. ; PATCHINEELAN, S. R. **metals in Coastal Environment of Latin America**. Berlin, Sringer-Verlag, 1998.

SANTOS, A. L. F.; QUEIROZ, A. F. S.; MASCARENHAS, L. S. Concentrações de metais pesados em sedimentos de manguezais do estuário do rio Joanes-BA, subsídios para estudos de monitoramento em regiões do litoral norte do estado da Bahia. **Sitientibus**, Feira de Santana, n. 17, p. 197-204, 1997.

SFRISO, A.; MARCOMINI, A.; ZANETTE, M. Heavy metals in sediments, SPM, and Phytozoobenthos of the Lagoon of Venice. **Marine Pollution Bulletin**, Venice, v. 30, n. 2, p. 116-124, 1995.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. (ed). Porto Alegre: Artmed, 2002. 900 p.

SMAYDA, T.J. The phytoplankton of estuaries. In: KETCHUM, B. H. (ed.) **estuaries and enclosed seas**. Amsterdam, Elsevier, p. 65-102, 1983.

SILVA, C.R.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. Metals reservoir in a Red Mangrove Forest. **Biotropica**, v. 22, n. 4, p. 339-345. 1990.

SILVA, J. R.; C. A. R. Manguezal: ecossistema egoísta ou benevolente? **Ciência Hoje**, v. 20, n. 120, p. 6-11. 1996.

SILVA, C. A. R. **Distribuição e ciclagem interna de metais pesados em um ecossistema de manguezal combinado com *Rhizophora mangle*, Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. Niterói: UFF, 1998. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, 1998.

SILVA, J. D. V. **Parâmetros Oceanográficos e distribuição das espécies e bosques de mangue do rio Paripe- PE**. Recife: UFRPE, 1995. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1995.

SOBRINHO, Vasconcelos. **Vegetação dos mangues da foz do Capibaribe**. Secção de Botânica do Instituto de Pesquisas Agrônômicas. p. 312-316. Set. 1937.

STRICKLAND, J. D. H. ; PARSONS, T. R. A manual of sea water analysis. **Bulletin Fisheries Research Board of Canada**, Ottawa, v. 125, p. 01-125, 1972.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Chemical equilibrium and rates in natural waters**. New York, John Wiley, 1996.

SUTARNO, R.; STERGER, H. F. The use of certified reference materials in the verification of analytical data and methods and Validation of accuracy by interlaboratory programme. *Talanta*, v. 32, p. 439-445; 1088-1091, 1985. In: BRAYNER, Fátima Maria Miranda. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**. São Carlos: USP/EESC, 1998. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1998.

SWADDLE, T. W. **Inorganic chemistry**: an industrial and environmental perspective. Academic press, 1997. 482 p.

TANNER, P.A.; LEONG, L.S.; PAN, S.M. Contamination of heavy metals in Marine Sediment cores from Victoria harbour, Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, Nanjing, v. 40, n. 9, p. 769-779, 2000.

THE UNSCRAMBLER, versão 7.01, Trondheim: CAMO ASA, 1998.

TRAVASSOS, Paulo Eurico Pires Ferreira. **Hidrologia e biomassa primária do fitoplâncton no estuário do rio Capibaribe – Recife – Pernambuco**. Recife: UFPE, 1991. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 1991.

TURNER, A. Trace metal contamination in sediments from U. K. estuaries: Na empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 50, n. 3, p. 355-371, 2000.

WILLIAMS, T.P.; BUBB, J.M.; LESTER, J.N. Metal accumulation Salt Marsh Environments: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n.5, p. 277-290.1994.

WOOD, J. M. Biological cycles for toxic elements in the environment. **Science**, v. 183, p. 1049-1052, 1974.

WHALLEY, C.; GRANT, A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. **Analitica Chimica Acta**, v. 291, p. 287-295, 1994.

VAN ALSENOY, V.; BERNAD, P.; GRIEKEN, R.V. Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. **The science of the Total Environmental**, Belgium, v. 133, p. 153-181, 1993.

ZWOLSMAN, J.J.G.; VANECK G.T.M. ; BERGER, G. W. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, South-West Netherlands. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 4, n. 1, p. 55-79, 1996.

ANEXOS

Anexo A – Resultados dos loadings para análise de Componentes Principais utilizando todos os dados.

LOADINGS			
TODOS OS DADOS	PC 01	PC 02	PC 03
Sed Cr	0,316	0,233	0,158
Sed Ni	0,057	0,386	0,111
Sed Zn	-0,071	0,186	-0,142
Sed Co	-0,087	0,263	0,352
Sed Mn	-0,078	-0,199	0,188
MatSed24h Cr	0,121	0,064	0,408
MatSed24h Ni	-0,137	0,345	0,071
MatSed24h Zn	0,057	0,315	0,080
MatSed24h Co	-0,022	0,349	0,205
MatSed24h Mn	-0,021	-0,305	0,154
OD	0,406	-0,107	-0,183
Salinidade	-0,072	0,252	-0,480
Temperatura	0,400	-0,170	-0,020
pH	0,203	0,180	-0,266
Trans da água	-0,287	0,160	-0,223
TSO	0,452	-0,023	-0,034
MOSed	0,252	0,170	-0,333
Precipitação	0,347	0,156	0,206

Sed = Sedimento Superficial; MatSed = Material Sedimentado nas 24h; OD = Oxigênio Dissolvido; Trans = Transparência; TSO = Taxa de Saturação do Oxigênio; MOSed = Matéria Orgânica Sedimento.

Anexo B – Resultados dos loadings para análise de Componentes Principais utilizando os dados do sedimento superficial e material sedimentado nas 24 horas.

LOADINGS			
DADOS	PC 01	PC 02	PC 03
Sed Cr	-0,298	-0,412	0,017
Sed Ni	-0,443	0,146	0,010
Sed Zn	-0,200	0,658	0,036
Sed Co	-0,333	-0,156	0,208
Sed Mn	0,198	0,083	0,326
MatSed24h Cr	-0,174	-0,152	0,696
MatSed24h Ni	-0,339	-0,255	-0,251
MatSed24h Zn	-0,378	0,459	0,199
MatSed24h Co	-0,383	-0,208	0,076
MatSed24h Mn	0,300	-0,045	0,507

Sed = Sedimento Superficial; MatSed = Material Sedimentado nas 24h.

Anexo C – Resultados da Transparência da Água.

TRANSPARÊNCIA DA ÁGUA (cm)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	70	50	60	20
Agosto/2002	70	65	70	80
Janeiro/2003	55	50	50	80
Fevereiro/2003	50	50	60	55
MÉDIA	61	54	60	59

Anexo D – Resultados de Temperatura.

TEMPERATURA (°C)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	27,2	27,5	26,2	25,0
Agosto/2002	27,0	27,1	27,1	27,0
Janeiro/2003	31,5	32,0	32,0	31,0
Fevereiro/2003	31,1	31,3	30,6	31,5
MÉDIA	29,2	29,5	29,0	28,6

Anexo E – Resultados de Salinidade.

SALINIDADE (‰)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	0,20	0,30	3,10	3,10
Agosto/2002	0,10	0,20	4,90	10,7
Janeiro/2003	1,50	2,50	3,10	4,30
Fevereiro/2003	1,80	3,20	3,40	4,52
MÉDIA	0,90	1,50	3,62	5,65

Anexo F – Resultados de Oxigênio Dissolvido.

OXIGÊNIO DISSOLVIDO (mL . L⁻¹)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	1,39	0,87	1,88	ND*
Agosto/2002	0,98	0,46	1,11	1,31
Janeiro/2003	4,70	4,03	3,74	3,60
Fevereiro/2003	3,10	2,96	2,75	2,32
MÉDIA	2,54	2,08	2,37	1,81

* ND – Não detectado.

Anexo G – Dados pluviométricos dos meses de coleta.

Precipitação Total Diário (mm)				
DIAS	JUL/02	AGO/02	JAN/03	FEV/03
01	20,7	11,7	0,0	0,4
02	7,2	0,0	0,0	1,8
03	6,7	0,0	0,0	5,3
04	19,4	0,4	0,0	27,3
05	40,1	0,0	0,0	6,3
06	0,0	0,0	0,0	4,7
07	0,5	0,0	0,0	0,5
08	0,0	1,0	0,0	0,0
09	0,3	1,5	0,0	0,4
10	48,4	1,2	0,0	0,0
11	4,2	3,2	0,0	0,0
12	4,4	11,8	0,0	0,0
13	0,5	7,0	0,0	1,0
14	0,3	1,0	0,0	0,2
15	0,0	11,4	0,0	2,2
16	0,0	0,3	0,0	0,0
17	0,0	7,0	0,2	0,3
18	4,5	15,9	12,0	0,0*
19	12,0	6,0	0,0	37,9*
20	18,6	1,4	0,0	5,4
21	2,9	2,5	3,0*	2,0
22	0,0	0,2*	4,0*	2,4
23	0,0	10,2*	3,4	4,0
24	0,5*	4,3	10,6	46,2
25	1,7	2,6	0,0	6,2
26	6,6	0,0	0,6	0,0
27	51,0	10,0	4,7	0,5
28	10,3	4,4	2,1	3,3
29	8,7	1,8	5,0	-
30	5,6	1,0	1,2	-
31	7,2	3,2	6,5	-

FONTE: INMET

* dias de coleta

Anexo H – Resultados da Taxa de Saturação de Oxigênio Dissolvido.

TAXA DA SATURAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (%)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	25,09	16,21	34,18	ND*
Agosto/2002	17,62	8,300	20,41	25,00
Janeiro/2003	92,34	80,12	73,70	71,14
Fevereiro/2003	60,42	57,67	53,71	92,34
MÉDIA	49,00	40,60	45,50	47,12

* ND – Não detectado.

Anexo I – Resultados do Potencial Hidrogeniônico (pH).

POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)				
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04
Julho/2002	7,82	7,80	8,07	8,00
Agosto/2002	7,24	7,15	7,76	7,71
Janeiro/2003	7,95	7,00	7,85	7,80
Fevereiro/2003	8,00	7,50	7,90	7,80
MÉDIA	7,80	7,40	7,90	7,83

Anexo J – Resultados do Teor de Matéria Orgânica nos Sedimentos Superficiais

TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS (%)							
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	14,40	15,16	14,68	17,02	17,96	13,52	14,28
Agosto/2002	15,21	12,93	13,52	14,87	15,62	19,40	19,48
Janeiro/2003	17,55	15,61	16,71	19,32	19,54	14,13	17,49
Fevereiro/2003	17,50	14,18	16,93	18,03	19,96	16,49	18,52
Média	16,66	14,47	15,46	17,31	18,27	15,88	17,44

Anexo L – Resultados do Teor de Matéria Orgânica no Material Sedimentado nas 24h

TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA NAS ARMADILHAS (%)							
MESES/ESTAÇÕES	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	18,50	22,67	19,47	18,27	19,68	37,32	17,31
Janeiro/2003	20,67	25,30	19,46	22,22	17,56	32,70	18,57
Fevereiro/2003	19,82	20,43	19,50	20,67	18,20	28,21	20,32
Média	19,66	22,80	19,48	20,40	18,48	32,74	18,73

Anexo M – Resultados da concentração de cromo no sedimento.

CONCENTRAÇÃO DE CROMO NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	94	102	96	102	88	78	75
Julho/2002	94	119	94	92	92	73	85
Julho/2002	94	111	93	99	94	76	85
Média	94	111	94	98	91	76	82
Desvio Padrão	0,00	8,50	1,53	5,13	3,06	2,52	5,77
Agosto/2002	94	78	85	126	108	113	96
Agosto/2002	96	89	95	142	106	109	102
Agosto/2002	99	85	91	122	109	118	99
Média	96	84	90	130	108	113	99
Desvio Padrão	2,52	5,57	5,03	10,58	1,53	4,51	3,00
Janeiro/2003	106	100	98	103	101	103	116
Janeiro/2003	104	113	101	114	106	120	117
Janeiro/2003	104	112	106	106	117	112	110
Média	105	108	102	108	108	112	114
Desvio Padrão	1,15	7,23	4,04	5,69	8,19	8,50	3,79
Fevereiro/2003	107	150	121	174	203	134	249
Fevereiro/2003	106	144	115	179	211	129	245
Fevereiro/2003	113	147	126	168	195	138	247
Média	109	147	121	174	203	134	247
Desvio Padrão	3,79	3,00	5,51	5,51	8,00	4,51	2,00

Anexo N – Resultados da concentração de cromo no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE CROMO NAS ARMADILHAS (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	116	99	119	96	85	93	90
Agosto/2002	119	107	118	93	87	84	98
Agosto/2002	112	103	119	93	88	89	94
Média	116	103	119	94	87	89	94
Desvio Padrão	3,51	4,00	0,58	1,73	1,53	4,51	4,00
Janeiro/2003	92	101	121	103	105	130	98
Janeiro/2003	94	93	115	100	114	125	98
Janeiro/2003	98	102	120	115	107	111	97
Média	95	99	119	106	109	122	98
Desvio Padrão	3,06	4,93	3,21	7,94	4,73	9,85	0,58
Fevereiro/2003	77	91	90	97	115	167	132
Fevereiro/2003	81	89	101	95	124	147	146
Fevereiro/2003	82	88	91	98	115	157	128
Média	80	89	94	97	118	157	135
Desvio Padrão	2,65	1,53	6,08	1,53	5,20	10,00	9,45

Anexo O – Resultados da concentração de manganês no sedimento.

CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	249	457	383	178	205	189	253
Julho/2002	240	474	423	181	209	195	257
Julho/2002	242	465	396	176	211	194	258
Média	244	465	401	178	208	193	256
Desvio Padrão	4,73	8,50	20,40	2,52	3,06	3,21	2,65
Agosto/2002	248	212	275	216	196	193	193
Agosto/2002	253	223	278	216	210	194	195
Agosto/2002	253	229	289	223	202	193	198
Média	251	221	281	218	203	193	195
Desvio Padrão	2,89	8,62	7,37	4,04	7,02	0,58	2,52
Janeiro/2003	316	235	210	169	176	237	252
Janeiro/2003	321	246	218	176	178	237	249
Janeiro/2003	325	244	201	175	183	251	250
Média	321	242	210	173	179	242	250
Desvio Padrão	4,51	5,86	8,50	3,79	3,61	8,08	1,53
Fevereiro/2003	285	234	186	191	183	196	225
Fevereiro/2003	284	236	187	193	187	203	257
Fevereiro/2003	290	235	200	195	185	217	259
Média	286	235	191	193	185	205	247
Desvio Padrão	3,21	1,00	7,81	2,00	2,00	10,69	19,08

Anexo P - Resultados da concentração de manganês no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS NAS ARMADILHAS (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	255	197	304	192	177	154	227
Agosto/2002	248	194	294	195	180	159	230
Agosto/2002	248	187	291	199	176	150	232
Média	250	193	296	195	178	154	230
Desvio Padrão	4,04	5,13	6,81	3,51	2,08	4,51	2,52
Janeiro/2003	279	187	392	186	230	239	215
Janeiro/2003	278	179	390	193	229	236	211
Janeiro/2003	281	185	390	193	226	241	210
Média	279	184	391	191	228	239	212
Desvio Padrão	1,53	4,16	1,15	4,04	2,08	2,52	2,65
Fevereiro/2003	235	223	216	205	189	179	211
Fevereiro/2003	234	228	223	203	185	179	213
Fevereiro/2003	234	226	214	205	186	177	217
Média	234	226	218	204	187	178	214
Desvio Padrão	0,58	2,52	4,73	1,15	2,08	1,15	3,06

Anexo Q – Resultados da concentração de ferro no sedimento.

CONCENTRAÇÃO DE FERRO NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	44.080	52.080	49.280	45.880	50.600	30.560	43.640
Julho/2002	43.440	51.920	48.920	46.000	51.560	32.440	43.560
Julho/2002	43.320	52.040	47.320	45.320	51.840	30.240	43.760
Média	43.613	52.013	48.507	45.733	51.333	31.080	43.653
Desvio Padrão	408,57	83,27	1043,33	362,95	650,33	1188,61	100,66
Agosto/2002	49.000	45.600	50.320	46.160	44.760	41.280	42.480
Agosto/2002	47.160	47.440	48.200	45.200	44.480	40.280	43.320
Agosto/2002	48.560	44.600	53.440	46.480	44.920	39.960	44.120
Média	48.240	45.880	50.653	45.947	44.720	40.507	43.307
Desvio Padrão	960,83	1440,56	2635,86	666,13	222,71	688,57	820,08
Janeiro/2003	43.640	43.040	45.920	45.480	41.640	41.800	41.640
Janeiro/2003	43.720	44.760	47.320	43.800	41.480	41.120	41.200
Janeiro/2003	44.800	45.120	46.040	44.280	42.120	40.520	40.720
Média	44.053	44.307	46.427	44.520	41.747	41.147	41.187
Desvio Padrão	647,87	1111,64	775,97	865,33	333,07	640,42	46.014
Fevereiro/2003	46.840	47.280	49.840	41.920	47.880	37.600	39.600
Fevereiro/2003	47.840	48.040	48.800	42.600	48.320	37.680	40.200
Fevereiro/2003	48.520	47.660	49.400	41.960	47.720	38.000	40.600
Média	47.733	47.660	49.347	42.160	47.973	37.760	40.133
Desvio Padrão	845,06	380,00	522,05	381,58	310,70	211,66	503,32

Anexo R – Resultados da concentração de ferro no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE FERRO NAS ARMADILHAS (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	46.200	51.800	48.960	43.360	47.640	35.720	45.640
Agosto/2002	45.640	44.280	50.640	43.600	48.880	36.880	45.240
Agosto/2002	45.560	41.120	47.040	44.000	46.880	35.560	46.600
Média	45.800	45.733	48.880	43.653	47.800	36.053	45.827
Desvio Padrão	348,71	5486,32	1801,33	323,32	1009,55	720,37	698,95
Janeiro/2003	41.920	38.920	43.920	41.200	46.600	45.240	46.880
Janeiro/2003	42.560	37.160	43.960	41.520	46.320	44.600	45.600
Janeiro/2003	42.840	38.800	44.920	41.840	45.520	39.280	45.040
Média	42.440	38.293	44.267	41.520	46.147	43.040	45.840
Desvio Padrão	471,59	983,33	566,16	320,00	560,48	3271,94	943,19
Fevereiro/2003	44.080	42.720	44.000	45.120	43.200	44.240	42.200
Fevereiro/2003	41.680	43.720	45.880	44.120	42.000	44.040	42.000
Fevereiro/2003	42.480	42.840	44.360	45.560	41.880	44.280	42.320
Média	42.747	43.093	44.747	44.933	42.360	44.187	42.173
Desvio Padrão	1222,02	546,02	997,86	737,93	729,93	128,58	161,66

Anexo S – Resultados da concentração de cobre no sedimento.

CONCENTRAÇÃO DE COBRE NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	36	24	22	41	21	63	53
Julho/2002	42	24	23	35	16	73	45
Julho/2002	39	24	21	35	26	73	62
Média	39	24	22	37	21	70	53
Desvio Padrão	3,00	0,00	1,00	3,46	5,00	5,77	8,50
Agosto/2002	33	28	31	76	101	124	37
Agosto/2002	34	25	33	74	107	108	42
Agosto/2002	31	23	29	81	96	141	32
Média	33	25	31	77	101	124	37
Desvio Padrão	1,53	2,52	2,00	3,61	5,51	16,50	5,00
Janeiro/2003	74	46	68	74	62	63	73
Janeiro/2003	83	48	73	72	61	66	71
Janeiro/2003	93	47	62	67	63	68	69
Média	83	47	68	71	62	66	71
Desvio Padrão	9,50	1,00	5,51	3,61	1,00	2,52	2,00
Fevereiro/2003	137	146	57	49	71	48	51
Fevereiro/2003	110	192	49	40	67	55	56
Fevereiro/2003	165	100	65	45	69	52	54
Média	137	146	57	45	69	52	54
Desvio Padrão	27,50	46,00	8,00	4,51	2,00	3,51	2,52

Anexo T – Resultados da concentração de cobre no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE COBRE NAS ARMADILHAS (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	75	71	54	45	23	143	25
Agosto/2002	56	64	57	63	29	129	12
Agosto/2002	65	59	57	54	26	136	28
Média	65	65	56	54	26	136	22
Desvio Padrão	9,50	6,03	1,73	9,00	3,00	7,00	8,50
Janeiro/2003	88	82	101	73	75	57	13
Janeiro/2003	84	88	95	70	75	61	10
Janeiro/2003	75	85	98	72	75	59	12
Média	82	85	98	72	75	59	12
Desvio Padrão	6,66	3,00	3,00	1,53	0,00	2,00	1,53
Fevereiro/2003	55	34	41	47	42	117	57
Fevereiro/2003	57	37	40	49	37	109	44
Fevereiro/2003	56	36	45	48	40	113	50
Média	56	36	42	48	40	113	50
Desvio Padrão	1,00	1,53	2,65	1,00	2,52	4,00	6,51

Anexo U – Resultados da concentração de zinco no sedimento.

CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Julho/2002	195	156	147	187	127	157	163
Julho/2002	195	165	143	175	126	178	160
Julho/2002	191	161	143	181	127	167	162
Média	194	161	144	181	127	167	162
Desvio Padrão	2,31	4,51	2,31	6,00	0,58	8,58	1,25
Agosto/2002	172	182	235	287	188	400	191
Agosto/2002	176	178	228	282	197	405	183
Agosto/2002	190	195	245	264	206	414	197
Média	179	185	236	278	197	406	190
Desvio Padrão	9,45	8,89	8,54	12,10	9,00	7,09	7,02
Janeiro/2003	246	239	239	249	230	211	222
Janeiro/2003	252	238	239	234	201	218	224
Janeiro/2003	256	254	238	232	235	224	227
Média	251	244	239	238	222	218	224
Desvio Padrão	5,03	8,96	0,58	9,29	18,36	6,51	2,52
Fevereiro/2003	221	237	241	157	177	298	176
Fevereiro/2003	230	244	217	148	173	301	202
Fevereiro/2003	234	241	229	147	205	314	190
Média	228	241	229	151	185	304	189
Desvio Padrão	6,66	3,51	12,00	5,51	17,44	8,50	13,01

Anexo V – Resultados da concentração de zinco no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE ZINCO NAS ARMADILHAS (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	216	228	226	215	191	622	155
Agosto/2002	201	233	248	209	199	629	176
Agosto/2002	218	203	216	220	182	591	173
Média	212	221	230	215	191	614	168
Desvio Padrão	9,29	16,07	16,37	5,51	8,50	20,22	11,36
Janeiro/2003	228	247	239	224	215	204	245
Janeiro/2003	235	236	236	222	213	207	236
Janeiro/2003	230	266	241	221	217	201	221
Média	231	250	239	222	215	204	234
Desvio Padrão	3,61	15,18	2,52	1,53	2,00	3,00	12,12
Fevereiro/2003	304	270	297	252	223	645	290
Fevereiro/2003	314	279	304	246	222	671	288
Fevereiro/2003	307	281	293	284	247	648	299
Média	308	277	298	261	231	655	292
Desvio Padrão	5,13	5,86	5,57	20,43	14,15	14,22	5,86

Anexo X – Resultados da concentração de cádmio nos sedimentos.

CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO NO SEDIMENTO (mg.kg⁻¹)							
Meses/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Agosto/2002	182	242	29	20	146	174	22
Agosto/2002	195	230	28	20	144	179	23
Agosto/2002	189	242	29	21	144	184	23
Média	189	238	29	20	145	179	23
Desvio Padrão	6,51	6,93	0,58	0,58	1,15	5,00	0,58
Janeiro/2003	136	173	132	<16	18	<16	<16
Janeiro/2003	162	172	136	<16	18	<16	16
Janeiro/2003	157	179	147	16	19	<16	<16
Média	152	175	138	<16	18	<16	<16
Desvio Padrão	13,80	3,79	7,77	<16	0,58	<16	<16

Anexo Z – Resultados da concentração de cádmio no Material Sedimentado nas 24h.

CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO NA ARMADILHA (mg.kg⁻¹)							
Mês/Estações	01	02	03	04	05	06	07
Janeiro/2003	<16	<16	<16	19	161	143	22
Janeiro/2003	<16	<16	<16	20	155	147	22
Janeiro/2003	<16	<16	<16	19	167	127	21
Média	<16	<16	<16	19	161	139	22
Desvio Padrão	<16	<16	<16	0,58	6,00	10,58	0,58