



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO EFEITO DA CARCINICULTURA SOBRE O  
SEDIMENTO DE UM TRECHO DO RIO DA RIBEIRA, SANTA RITA-PB**

**Maria Mônica Lacerda Martins Lúcio**



*João Pessoa – PB - Brasil  
Novembro/2009*



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO EFEITO DA CARCINICULTURA SOBRE O  
SEDIMENTO DE UM TRECHO DO RIO DA RIBEIRA, SANTA RITA-PB**



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

**Orientadora: Profa. Dra. Teresa Cristina Bezerra Saldanha  
2º Orientadora: Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano**

*João Pessoa – PB - Brasil  
Novembro/2009*

*L938a Lúcio, Maria Mônica Lacerda Martins.*

*Avaliação preliminar do efeito da carcinicultura sobre o sedimento de um trecho do Rio da Ribeira, Santa Rita-PB / Maria Mônica Lacerda Martins Lúcio. - - João Pessoa: [s.n], 2009.*

*51f.: il.*

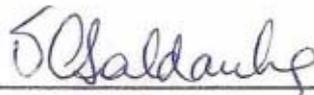
*Orientadora: Teresa Cristina Bezerra Saldanha.*

*Co-orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano.*

*Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.*

**Avaliação Preliminar do Efeito da Carcinicultura  
sobre o Sedimento de um Viveiro e de um Trecho  
do Rio da Ribeira – Santa Rita-PB.**

Aprovada pela banca examinadora:



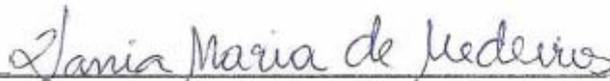
---

**Profa. Dra. Teresa Cristina Bezerra Saldanha**  
Orientadora/Presidente



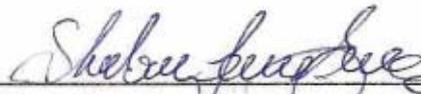
---

**Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano**  
2ª. Orientadora



---

**Profa. Dra. Vânia Maria de Medeiros**  
Examinadora



---

**Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos**  
Examinador

Aos meus pais, João e Maria pela formação e incentivo em todos os momentos.

Aos meus irmãos, em especial a Valdomiro pelo apoio e confiança.

Ao meu marido, Ednaldo pelo seu amor e paciência.

Com amor,

Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus, tudo na minha vida;
- À minha família, em especial aos meus pais, João e Maria pelo amor, apoio e confiança;
- Ao meu marido, Ednaldo pelo amor e paciência;
- À professora Dra. Teresa Saldanha pela orientação, amizade e principalmente por sempre está presente e pronta a ajudar;
- À professora Dra. Ilda Toscano por todas as contribuições a esse trabalho e pela amizade;
- À minha amiga, Aline Anjos por sua amizade e colaboração imprescindível para realização desse trabalho;
- À professora Vania Medeiros por minha iniciação no mundo da ciência;
- Ao professor Mário Ugulino pelo grande apoio ao nosso grupo de pesquisa;
- À professora Regiane pelo apoio e confiança;
- Aos colaboradores do LACOM, em especial a Raul pela ajuda na realização de algumas medidas;
- Aos colegas Martinelly e Célio pela contribuição na realização das medidas;
- Aos amigos do LEQA e do LAQA, que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho;
- À Capes/UFPB pela bolsa concedida.

## RESUMO

A carcinicultura tem sido considerada uma atividade econômica promissora na Região Nordeste do Brasil. Todavia, sua prática a médio e longo prazo, pode trazer prejuízos ao meio ambiente, pois em várias fazendas de cultivo de camarão os tanques foram construídos em áreas de manguezais e os resíduos gerados pela atividade, podem comprometer a qualidade da água e/ou do sedimento de corpos d'água receptores de seus efluentes. Visando contribuir com informações técnicas e científicas sobre os efeitos da carcinicultura, este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência da carcinicultura nos teores de Ca e Zn sobre o sedimento de um trecho do Rio da Ribeira, Santa Rita/PB. Foram analisadas 90 amostras coletadas no período de novembro de 2007 a fevereiro de 2009 e foram avaliados os parâmetros pH, matéria orgânica, condutividade e os teores dos metais Ca e Zn. O tratamento dos dados foi feito aplicando-se métodos quimiométricos univariados e multivariados (HCA e PCA). A partir dos resultados e levando-se em conta as variáveis medidas e o trecho do rio estudado, verificou-se que não há evidência de que o efluente de carcinicultura até o presente, esteja afetando as características do sedimento do rio da Ribeira.

**Palavras-Chave:** Sedimento, Carcinicultura, Quimiometria

## **ABSTRACT**

Shrimp farming has been considered a promising economic activity in the Northeast of Brazil. However, its practice in the medium and long term, can harm the environment, as in several farms shrimp ponds were built in mangrove areas and the waste generated by the activity, may compromise the water quality and/or sediment of the receiver of their effluent. In order to provide technical and scientific information on the effects of carciniculture, this paper's main aim was to evaluate the influence of shrimp farming in the levels of Ca and Zn on the sediment of a stretch of the Ribeira River, Santa Rita/PB. Were analyzed 90 samples collected between November 2007 and February 2009 and were analysed for pH, organic matter, conductivity and also for metal contents Ca and Zn. The data treatment was done by applying chemometric analysis univariate and multivariate (HCA and PCA). From the results taking into account the variables measured and the stretch of river studied, it was found that there is no evidence that the effluent from shrimp farming, to date, is affecting the characteristics of the sediment of Ribeira River.

**Keywords:** Sediment, Shrimp farming, chemometrics

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Vegetação típica de manguezal, <i>Rhizophora mangle</i> (a) e vários indivíduos da espécie <i>Uca maracoane</i> se alimentando durante a maré baixa.	1
Figura 2 – Camarão Marinho <i>Litopenaeus vannamei</i> .	3
Figura 3 – Localização do Rio da Ribeira. (Fonte: DNIT – Mapa Rodoviário do Estado da Paraíba)	18
Figura 4 – Fotografia da área do estudo com os pontos de coleta de amostras. Legenda: M = montante, V = viveiro, J = jusante.	19
Figura 5 – Bandeja com ração para camarão.	20
Figura 6 – Foto do ponto de coleta a montante (M) do viveiro.	21
Figura 7 – Foto do ponto de coleta a jusante (J) do viveiro.	21
Figura 8 – Foto do ponto de coleta viveiro (V).	22
Figura 9 – Curva analítica construída para determinação de Ca.	28
Figura 10 – Gráfico de resíduos da curva analítica para Ca.	28
Figura 11 – Curva analítica construída para determinação de Zn.	29
Figura 12 – Gráfico de resíduos da curva analítica para Zn.	30
Figura 13 – Variação de pH no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).	31
Figura 14 – Variação de condutividade no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).	32

Figura 15 –	Variação de matéria orgânica no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).	33
Figura 16 –	Variação de Ca no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro)	34
Figura 17 –	Variação de Ca no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (a montante e a jusante)	35
Figura 18 –	Variação de Zn no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).	36
Figura 19 –	Dendrograma das médias das amostras dos pontos M, J e V, utilizando o Método de Ward's e Distância Euclidiana.	38
Figura 20 –	Dendrograma das variáveis pH, MO, condutividade, Ca e Zn, utilizando o Método de Ligação Simples e Distância de Pearson.	39
Figura 21 –	Gráfico dos escores de todas as amostras. O modelo construído com 4 PC's utilizando validação cruzada.	40
Figura 22 –	Gráfico dos pesos de PC1 x PC2 para o conjunto completo de amostras e variáveis (90 amostras e 5 variáveis).	41
Figura 23 –	Gráfico dos escores das amostras de montante e jusante. O modelo construído com 4 PC's utilizando validação cruzada.	42
Figura 24 –	Gráfico dos pesos de PC1 x PC2 para o conjunto de amostras (montante e jusante) e variáveis (60 amostras e 5 variáveis).	43

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Composição da ração para camarões.	5
Tabela 2 – Análise da variância para o ajuste de um modelo linear (curva analítica de Ca).	29
Tabela 3 – Análise da variância para o ajuste de um modelo linear (curva analítica de Zn).	30
Tabela 4 – Matriz de correlação entre as variáveis pH, MO, Condutividade, Ca e Zn.	36

## LISTA DE ABREVIações

ABCC	Associação Brasileira de Criadores de Camarão
APHA	American Public Health Association
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte
EPA	Environmental Protection Agency
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
J	Jusante
M	Montante
PCA	Análise de Componentes Principais
V	Viveiro

## SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	1
1.1.    Ecossistema Manguezal	1
1.2.    Carcinicultura	2
1.3.    Sedimentos	6
1.4.    Parâmetros monitorados e sua importância	9
1.4.1. Matéria Orgânica (MO)	10
1.4.2. pH	11
1.4.3. Condutividade	12
1.4.4. Metais	12
1.5.    Quimiometria Aplicada a Dados Ambientais	13
2. OBJETIVOS	17
2.1.    Objetivo Geral	17
2.2.    Objetivos Específicos	17
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
3.1.    Localização da área de estudo	18
3.2.    Sistema de renovação de água	19
3.3.    Alimentação dos camarões	20
3.4.    Plano de Amostragem	21
3.5.    Parâmetros Analisados	23
3.5.1. Determinação de MO	23
3.5.2. Determinação de pH	24
3.5.3. Determinação de Condutividade	24
3.5.4. Determinação de Metais Pseudototais	25
3.5.4.1. Limpeza da vidraria	25
3.5.4.2. Método de digestão dos metais	25
3.5.4.3. Construção das Curvas Analíticas	26

3.6.	<i>Softwares</i>	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1.	Validação de curvas analíticas	27
4.2.	Análise univariada dos dados	31
4.3.	Análise multivariada dos dados	37
4.3.1.	HCA	37
4.3.2.	PCA	40
5.	CONCLUSÕES	44
6.	PROPOSTAS FUTURAS	45
7.	REFÊRENCIAS	46

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Ecossistema Manguezal

O crescimento industrial e a ocupação desordenada das grandes cidades têm provocado um aumento da poluição dos corpos hídricos, e conseqüentemente, acentuado o interesse por estudos que tratam de ecossistemas aquáticos. Entre esses ecossistemas, destacam-se os estuários, tendo em vista sua importância para o meio ambiente.

Na região estuarina, encontram-se os manguezais, que são formações florestais que ocorrem no litoral tropical, no ponto de contato entre o continente e o mar e constituem um dos ambientes mais dinâmicos do planeta (ANJOS, 2009 apud LACERDA, 2006). Esse ecossistema desempenha papel fundamental na estabilidade da geomorfologia costeira, na conservação da biodiversidade e na manutenção de amplos recursos pesqueiros, geralmente utilizados pela população local. É um ambiente propício à produção de matéria orgânica, o que garante alimento e proteção natural para a reprodução de diversas espécies marinhas e estuarinas, como moluscos, crustáceos e peixes (Figura 1) (LACERDA et al., 2005).



(a)



(b)

Figura 1. Vegetação típica de manguezal, *Rhizophora mangle* (a) e vários indivíduos da espécie *Uca maracoane* se alimentando durante a maré baixa (b).

Os manguezais ocupam uma fração significativa do litoral brasileiro, cerca de 92% da linha de costa ( $\pm 6.800$  km), estendendo-se do extremo norte no Oiapoque, Estado do Amapá ( $4^{\circ} 30'N$ ), até seu limite sul na Praia do Sonho, em Santa Catarina ( $28^{\circ} 53'S$ ). Na Paraíba, as áreas de manguezal mais expressiva são a do rio Paraíba (região de Cabedelo/Santa Rita) e a de Barra de Mamanguape (LACERDA et al., 2005).

Apesar das áreas de manguezais serem consideradas áreas de preservação permanente pela legislação brasileira (Art. 2º da lei 4771/65) sua conservação encontra-se permanentemente ameaçada pelo uso indiscriminado das mesmas, necessitando de monitoramento constante.

Dentre os usos do ecossistema manguezal nos estados da região Nordeste, pode-se destacar a carcinicultura, cuja influência sobre esse ecossistema é o foco do presente estudo.

### 1.2. Carcinicultura

A carcinicultura é o cultivo de camarões em cativeiro. Essa atividade produtiva utiliza águas estuarinas para o seu desenvolvimento (o camarão necessita de água dentro de certa faixa de salinidade para sua sobrevivência e crescimento) e também como corpo receptor de seus efluentes.

O Brasil está entre os principais países produtores de camarão em cativeiro. A carcinicultura é uma atividade consolidada no Brasil, apesar de apresentar apenas 3,3% (19.715 ha) do seu potencial explorado (WEINBERG e ROCHA, 2009). Por suas condições climáticas, hidrobiológicas e topográficas bastante favoráveis, o Brasil tem grande potencial para esta atividade, destacando-se a Região Nordeste entre as demais regiões brasileiras, por apresentar as melhores condições naturais para o desenvolvimento do camarão.

Entre as espécies de camarão cultivadas em cativeiro, a *Litopenaeus vannamei* (Figura 2) tem se destacado por sua adaptação às condições ambientais locais (PEIXOTO et al., 2005).



Figura 2. Camarão Marinho *Litopenaeus vannamei*

Fonte: [http://bioindonesia.org/index.php/PT\\_Charoen\\_Pokphand\\_Indonesia](http://bioindonesia.org/index.php/PT_Charoen_Pokphand_Indonesia)

A importância econômica da carcinicultura é demonstrada por uma receita da ordem de US\$ 300 milhões alcançada em 2008. Além disso, essa atividade também vem assumindo importância social crescente na região Nordeste, que responde por 95% da produção nacional, gerando cerca de 50.000 empregos (diretos e indiretos) (WEINBERG e ROCHA, 2009).

Apesar dos aspectos econômicos e sociais favoráveis, a carcinicultura tem causado preocupação aos órgãos de proteção e controle ambiental do Brasil (IBAMA, CONAMA), devido à possibilidade de causar danos aos ecossistemas manguezais. Segundo JUNIOR (2006), entre os problemas que provêm das ações da carcinicultura podem ser citados:

- destruição de áreas manguezais, lagos e matas ciliares ao longo dos rios;
- alta concentração de matéria orgânica produzida pelas fezes do camarão e pelos restos de ração;
- a redução e extinção de numerosas espécies;
- extinção de áreas de mariscagem, pesca e captura de caranguejos;

- desestruturação paisagística, geoambiental e ecodinâmica do ecossistema manguezal;
- danos ambientais cumulativos ao longo das bacias hidrográficas;
- contaminação dos sedimentos por metais pesados que podem ser disponibilizados na cadeia alimentar.

A ração administrada aos camarões, como complemento ao alimento natural presente no viveiro, tem despertado preocupação devido à presença, em sua composição, de vários compostos orgânicos e inorgânicos que podem contribuir para o enriquecimento de matéria orgânica e metais dissolvidos que em elevadas concentrações tornam o ambiente prejudicial à comunidade aquática (OLIVEIRA, 2006 apud CARVALHO, 2004; ANJOS, 2009 apud NUNES, 2000). Entretanto, os efeitos da ração têm sido minimizados pela utilização de bandejas para o arraçoamento, que é uma forma reduzir a carga poluidora nas fazendas de cultivo de camarão.

Na tabela 1 é mostrada a composição da ração administrada aos camarões. Dentre os constituintes presentes na ração, destacam-se alguns metais, como Ca e Zn. Estudos têm sido direcionados para a análise de metais em vários ambientes naturais, como rios, estuários, entre outros, principalmente por serem espécies químicas não biodegradáveis; porém poucos trabalhos (BARROS, 2006; OLIVEIRA, 2006) tratam da análise desses metais em ambientes que sofrem influência da atividade de carcinicultura.

Tabela 1. Composição da ração para camarões.

<b>Minerais</b>	<b>Enriquecimento por Kg da Ração</b>
Umidade (max.)	13%
Proteína Bruta (min.)	35%
Extrato Etéreo(min.)	8%
Fibra (max.)	6%
Cinzas (max.)	13%
Cálcio (max.)	3%
Fósforo (min.)	0,7%
Magnésio (g)	0,4
Manganês (mg)	10
Cobre (mg)	50
Zinco (mg)	100
Iodo (mg)	0,3
Selênio (mg)	0,15
Vitamina A (UI)	3800
Vitamina D3 (UI)	1900
Vitamina E (UI)	140
Vitamina K (mg)	20
Ácido Fólico (mg)	7
Colina (mg)	1400
Biotina (mg)	0,20
Niacina (mg)	130
Pantotenato de Cálcio (mg)	40
Tiamina (mg)	15
Riboflavina (mg)	20
Piridoxina (mg)	20
Vitamina B12(mcg)	20
Vitamina C (mg)	130

Fonte: Purina do Brasil ([http://www.nutrimentospurina.com.br/produtos\\_camaroes\\_linha.asp](http://www.nutrimentospurina.com.br/produtos_camaroes_linha.asp), acessado em 13/11/09)

Embora a importância do tema abordado seja inequívoca, a maioria dos dados existentes na literatura referem-se à expansão desordenada da carcinicultura que causou graves danos ambientais em países como a Ásia (COELHO JUNIOR e NOVELLI, 2009). Entretanto, vale ressaltar que no Brasil e principalmente na Paraíba, poucos dados são encontrados acerca dessa atividade praticada em ambiente de manguezal.

## 1.3. Sedimentos

Sedimentos são materiais sólidos depositados no leito dos lagos e reservatórios por carreamento pelas enxurradas, por deposição de matéria orgânica em decomposição, entre outros. Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos (COTTA et al., 2006 apud LIMA et al., 2001), pois o que é acumulado no sedimento atua como um testemunho do que ocorreu na coluna d'água.

Há pelo menos três décadas, os sedimentos já não têm sido considerados somente ambientes de deposição de espécies químicas, mas um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (BEVILACQUA et al., 2009 apud MORTIMER et al., 1943), ou seja, possui capacidade de acumular e transportar espécies químicas, assim como liberá-las no ambiente. Essa liberação de poluentes incorporados ao sedimento ocorre devido a variações nas características físicas e químicas do meio, como pH, salinidade, potencial redox, entre outros (HORTELLANI et al., 2008; SARAIVA et al., 2009).

Além de parâmetros como matéria orgânica (MO), pH, capacidade de troca catiônica (CTC), muitos estudos estão direcionados para a análise de metais em sedimentos, principalmente por serem espécies químicas que podem seguir na cadeia trófica, absorvidos por animais e vegetais e, conseqüentemente, causar danos à saúde humana. Os metais pesados estão associados com a MO na fração fina dos sedimentos ou adsorvidos nos hidróxidos ou óxidos de ferro e manganês, ou então precipitados como hidróxidos, sulfetos ou carbonatos (SANTOS et al., 2008).

A maioria dos estudos do comportamento de metais nos sedimentos está voltada para o desenvolvimento de pesquisas em métodos de extração, principalmente das técnicas de extração sequencial (OLIVEIRA, 2006; BEVILACQUA et al., 2009). Elas fornecem informações detalhadas acerca da origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-

química, mobilização e transporte de metais traço (ISHIKAWA et al., 2009). Na extração sequencial, as formas extraíveis dos elementos traços são determinadas. A amostra é tratada com uma sucessão de reagentes extratores, com a intenção específica de dissolver suas diferentes frações e assim, determinar os metais associados. De um modo geral, os extratores parciais podem ser classificados em concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente da anterior. A progressão tem início utilizando-se um extrator fraco, como água, e termina com um extrator forte, como um ácido concentrado (OLIVEIRA, 2006 apud FERREIRA, 2003).

Alguns problemas referentes aos métodos de extração sequencial, têm sido apontados como: seletividade dos reagentes, falta de concordância entre os resultados, principalmente para sedimentos anóxicos, entre outros (BEVILACQUA et al., 2009 apud KERSTEN e FORSTNER, 1986; KHEBOIAN e BAUER, 1987); porém, essa ainda é a única forma de avaliar a distribuição dos metais entre as fases geoquímicas do sedimento.

Outro método de extração que está sendo utilizado em estudos de metais em sedimento é o recomendado pela norma 3050-EPA (Environmental Protection Agency) (SARAIVA et al., 2009; COTTA, 2003). Esse método não trata da digestão total dos elementos, mas de uma digestão ácida capaz de solubilizar elementos que poderão ser ambientalmente disponíveis (SARAIVA et al., 2009). Nesse método, não é possível digerir metais que estejam fortemente ligados ao sedimento, como aqueles que se complexam com a sílica, que precisariam de um oxidante mais forte, por exemplo, o ácido fluorídrico. Por esse motivo, os metais extraídos por esse método são chamados pseudototais e representam apenas o ponto de partida dos estudos (ISHIKAWA et al., 2009) para uma avaliação geral dos contaminantes metálicos presentes no ambiente.

BEVILACQUA et al. (2009) aplicaram o método de extração sequencial proposto por Kersten e Forstner para determinar os níveis de concentração de metais nas suas diversas frações em sedimento de fundo do Rio Tietê-SP.

COTTA (2006) aplicaram o método de extração 3050-EPA para quantificar a poluição por metais pesados, além de outras análises em sedimento do Rio Betari-SP, a fim de reunir dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas.

BORGES et al. (2007) buscaram investigar a distribuição dos metais Fe, Cu e Pb em sedimentos ao longo de uma área de manguezal com diferentes níveis de degradação, localizada no noroeste da Baía de Guanabara-RJ.

Vale salientar que a literatura registra poucos trabalhos que tratam especificamente da carcinicultura praticada na região Nordeste (OLIVEIRA, 2006 e ANJOS, 2009).

OLIVEIRA (2006) estudou o comportamento de Cu, Fe e Zn em diferentes frações em amostras de sedimento de rio, receptor de efluente de carcinicultura na Paraíba.

ANJOS (2009) avaliou o impacto da carcinicultura sobre a qualidade da água de rio, receptor de efluente de carcinicultura na Paraíba.

Considerando que segundo LACERDA et al. (2005) diferenças fisiográficas e de uso e ocupação do solo fazem com que cada região seja considerada como única, ainda se tem muito pouca informação acerca dos ecossistemas manguezais da nossa região que sofrem influência dessa atividade.

Com base no que foi apresentado até o momento, justifica-se a necessidade de estudar a variação dos teores de metais que fazem parte da ração administrada aos camarões, a fim de avaliar possíveis acúmulos dos mesmos no sedimento. Outras variáveis como pH, condutividade e MO, que influenciam na biodisponibilidade e no transporte desses metais também devem ser considerados nessa avaliação.

### 1.4. Parâmetros monitorados e sua importância

O sedimento está intimamente relacionado com os processos que acontecem com a água nas unidades de cultivo de camarão, sejam estas de água doce ou água salgada (ARANA, 2004). Algumas condições físicas e químicas da água são imprescindíveis para sobrevivência dos camarões em tanques de cultivo. Para avaliação da qualidade da água nesse ambiente faz-se necessário também uma avaliação na qualidade do sedimento que participa de alguns processos, como troca de nutrientes com a água e reciclagem da matéria orgânica que sedimenta e depois é devolvida à água na forma de organismos bentônicos e nutrientes.

No Brasil não há uma legislação específica para monitoramento de qualidade de sedimento, mas alguns estudos utilizam critérios interpretativos para avaliar sua qualidade (NASCIMENTO e MOZETO, 2008; SIDDIQUE et al., 2009; ISHIKAWA et al., 2009; HORTELLANI et al., 2008).

O primeiro critério foi estabelecido pela legislação canadense e foi adotado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo-CETESB, o qual definiu dois limites e três faixas para sedimentos de águas salobras e salinas: o TEL (*Threshold Effect Level*), indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; o PEL (*Probable Effect Level*), nível acima do qual há a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica e a faixa entre o TEL e o PEL, indica possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica (HORTELLANI et al., 2008).

O segundo é o critério americano que é adotado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA (para sedimentos a serem dragados). Segundo esse critério, também foram definidos dois limites e três faixas para estabelecer a qualidade de sedimentos: o ERL (*effects range-low*) que indica o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos; o ERM (*effects range-medium*) que indica que os sedimentos são tóxicos, quando algum elemento metálico

ultrapassa esse valor e a faixa entre o ERL e o ERM, que indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos (HORTELLANI et al., 2008 apud LONG et al., 1995).

Porém, é importante destacar a grande relevância de estudos que buscam gerar um banco de dados regional (NASCIMENTO e MOZETO, 2008) e que poderão servir de subsídio para órgãos ambientais estabelecerem normas mais realistas, uma vez que cada região apresenta características próprias.

Vindo de encontro a essa necessidade, para o presente trabalho alguns parâmetros foram escolhidos para uma investigação preliminar da influência da ração administrada aos camarões nos sedimentos que recebem efluente de carcinicultura. Esses parâmetros e suas respectivas relevâncias são indicados a seguir.

### 1.4.1. Matéria Orgânica (MO)

A MO engloba todos os elementos vivos e não vivos que contêm compostos de carbono. Ela pode ser natural, viva ou proveniente de compostos de origem antrópica. Cerca de 20% da MO natural nos ecossistemas naturais consistem de compostos orgânicos com estrutura química definida, como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem à massa de MO detrítica, pertencente a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação, que é chamada de matéria orgânica refratária (ROCHA et al, 2004 apud BUFFLE, 1990). A MO exerce papel importante no transporte, na biodisponibilidade e na complexação de nutrientes e de metais pesados que podem estar associados com ela na fração fina dos sedimentos (SANTOS et al., 2008 e SENA et al., 2000).

## 1.4.2. pH

Segundo ARANA (2004), o pH varia de acordo com o tipo de solo. Solos orgânicos (que apresentam cor escura e cheiro forte) tenderão a pH ácidos, próximos de 4; solos argilosos, são em geral menos ácidos e solos arenosos, apresentarão condições bem mais amenas que os anteriores.

O pH de sedimentos de fundo em ambientes naturais, bem como em tanques de cultivo de camarão, é um parâmetro importantíssimo pois, devido às suas interações com outras variáveis pode provocar mudanças físicas e/ou químicas no sedimento. Por exemplo, a correlação entre pH e oxigênio dissolvido (OD) é expressa pela Equação 1 (MANAHAN, 2000).



Sedimentos ácidos associados à falta de oxigênio, fazem com que a MO que se deposita no fundo dos tanques de cultivo seja reciclada muito devagar, uma vez que para oxidá-la é necessário a presença de oxigênio, conforme a Equação 2 (MANAHAN, 2000).



onde:

{CH<sub>2</sub>O} significa matéria orgânica

A reciclagem lenta faz com que a matéria orgânica apodreça, levando à produção de grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, amônia e gás sulfídrico. Assim, o pH do sedimento deve ser 7,5 ou maior para favorecer a decomposição de matéria orgânica (ARANA, 2004 apud BOYD, 1992).

A alteração do pH, além de prejudicar a produtividade do cultivo, pode influenciar na biodisponibilidade de contaminantes do sedimento para a coluna d'água, como metais que se encontram na forma mais lábil (COTTA et al., 2006; HORTELLANI et al., 2008).

### 1.4.3. Condutividade

A condutividade elétrica indica a concentração de compostos iônicos dissolvidos em solução. Em sedimento, a força iônica do meio pode fazer com que metais se tornem disponíveis para a coluna d'água, tornando-se um parâmetro importante (BEVILACQUA et al., 2009).

### 1.4.4. Metais

Os metais estudados, Ca e Zn, foram escolhidos por fazerem parte da constituição da ração administrada aos camarões.

A avaliação do teor de Ca também é importante porque em geral após a despesca do viveiro adiciona-se carbonato de cálcio para neutralizar a acidez do sedimento. A calagem influi diretamente sobre a composição do sedimento dos viveiros, sendo este o depósito de materiais alóctones e autóctones, que por sua vez interferem nas condições da qualidade da água dos viveiros (SIPAÚBA-TAVARES et al., 2006 apud SONNENHOLZNER e BOYD, 2000).

O zinco é essencial ao desenvolvimento dos animais, tendo um papel enzimático, estrutural e regulador em muitos sistemas biológicos.

Em pH moderadamente ácido (aproximadamente 6,5), esse metal se complexa com a MO e com os minerais em suspensão (OLIVEIRA, 2006 apud RUSSEL, 1994). Em valores de pH ácido, o Zn se encontrará na sua forma mais lábil.

Em ambientes não impactados, os metais estão presentes nos ecossistemas aquáticos como resultado do intemperismo das rochas e dos solos (MARIANI, 2006 apud LAWS, 1993) e dos transportes atmosféricos (MARIANI, 2006 apud TUNDISI e STRASKRABA, 2000).

## 1.5. Quimiometria Aplicada a Dados Ambientais

O meio ambiente se comporta de forma muito dinâmica e complexa devido à variedade de espécies químicas e biológicas presentes e às diversas interações entre elas. Este comportamento está relacionado com as características fisiográficas, assim como de tudo que se encontra ao seu redor. Por esse motivo, dados gerados desses ambientes são em geral numerosos e, por isso mesmo, de mais difícil interpretação. Para melhor visualização dos dados e para facilitar inferências a partir deles, são aplicados métodos estatísticos uni e ou multivariados.

A análise univariada é limitada, pois trata cada variável individualmente sem levar em conta as suas possíveis interações. Por outro lado, a análise multivariada considera simultaneamente todos os dados buscando correlações entre amostras e variáveis, possibilitando a observação do comportamento do meio em estudo.

Essas técnicas são muito utilizadas em tratamento de dados do compartimento água (ZIMMERMANN et al., 2008; BOUZA-DEANO et al., 2008; KASI et al., 2009; SOJKA et al., 2008), porém ainda são pouco exploradas para dados de sedimento, como os listados a seguir:

SENA et al. (2000) relatam um panorama geral das aplicações de métodos quimiométricos (Análise de Componentes Principais - PCA, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS, entre outros) para análise de solos.

ALOUPI e ANGELIDIS (2001) aplicaram HCA e matriz de correlação a dados de metais, a fim de estudar o impacto de descargas urbanas em amostras de sedimento de porto e áreas adjacentes à costa, na ilha de Lesbos, na Grécia.

SAKAN et al. (2009) utilizaram HCA e PCA para avaliar a acumulação de metais pesados em sedimentos de rio de Tisza, na Hungria.

VEGA et al. (2009) examinaram a influência de áreas urbanas e de agricultura na concentração de metais pesados em solos de ambiente estuarino.

SARAIVA et al. (2009) usaram PCA para avaliar a qualidade ambiental da sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo (afluente do rio São Francisco), com base em critérios geoquímicos, biológicos e ecotoxicológicos.

SANTOS et al. (2008) aplicaram HCA e PCA para avaliar a influência de grandes reservatórios artificiais na mobilização de metais em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro, em virtude da intensificação da política de açudagem praticada pelos governos estaduais e federal.

REID e SPENCER (2009) usaram PCA e vários pré-tratamentos dos dados para avaliar a variabilidade de metais em sedimentos estuarinos.

Com base no que foi descrito, observa-se a importância do uso de técnicas quimiométricas, assim como a necessidade de mais investigação sobre a matriz sedimento.

As técnicas quimiométricas multivariadas de reconhecimento de padrões aplicadas neste trabalho foram HCA e PCA que serão brevemente descritas aqui. Essas técnicas têm sido extensivamente detalhadas na literatura (BEEBE, 1998; EINAX, 1997).

HCA examina as distâncias interamostras ou interváveis e representa esta informação na forma de um gráfico bi-dimensional chamado de dendrograma, com a vantagem de fornecer os resultados em termos das variáveis originais (MEDEIROS, 2004).

PCA, em termos matemáticos, realiza uma decomposição da matriz de dados originais ou pré-processados,  $\mathbf{X}$  ( $m \times n$ ), em dois conjuntos: escores ( $\mathbf{t}$ ) e pesos ( $\mathbf{p}$ ) que representam, respectivamente, as coordenadas das amostras e a contribuição de cada variável ao longo dos novos eixos que são chamados de componentes principais (PC). Os valores dos pesos, que podem variar entre -1 a 1, correspondem ao cosseno do ângulo entre a PC e os eixos das variáveis originais. Quanto maior

for este valor em módulo, maior importância terá a variável na PC (PONTES, 2009 apud BEEBE, 1998).

Em análises ambientais as técnicas quimiométricas HCA e PCA são utilizadas para identificar grupos de elementos com comportamento similar, assim como para visualizar o comportamento geral dos dados (HORTELLANI et al., 2008, SANTOS et al., 2008, ZIMMERMANN et al., 2008).

Na HCA, as amostras ou variáveis são agrupadas de acordo com a similaridade entre elas, ou seja, aquelas que apresentam maior similaridade química são agrupadas a uma menor distância.

Na PCA, as amostras ou variáveis são projetadas num sistema de eixos ortogonais entre si, chamados de componentes principais (PC's) e são agrupadas de acordo com sua similaridade. Cada PC obtida carrega parte da variância explicada dos dados, sendo que a maior variação deve ser explicada nas primeiras PC's.

No gráfico de escores pode-se observar a distribuição das amostras, enquanto no gráfico de pesos observa-se a contribuição de cada variável original nas diversas PC's. Ainda é possível avaliar os dados em três dimensões, proporcionando uma melhor visualização do seu comportamento.

Em sistemas ambientais, sabe-se que as variáveis interagem fortemente; porém, ocorrem diferenças nessas interações de acordo com as condições geográficas, de uso e ocupação de cada região. Esses aspectos tornam estas técnicas importantíssimas para a avaliação de dados ambientais.

Diante do que foi até agora apresentado, constata-se a relevância de estudos que abordem o comportamento químico da matriz sedimento, e de modo especial o que recebe efluente de carcinicultura, uma vez que essa atividade produtiva se apresenta como econômica e socialmente promissora, principalmente no Nordeste do Brasil. Assim, considerando a possibilidade de danos ambientais causados pelos efluentes da

carcinicultura sobre os sedimentos estuarinos, surgiu o interesse na realização deste trabalho.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência da carcinicultura nos teores de Ca e Zn sobre o sedimento de um trecho do Rio da Ribeira, Santa Rita/PB.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar possíveis acúmulos dos metais Ca e Zn provenientes da ração administrada aos camarões e as variações de MO, pH e condutividade;
- Avaliar a influência da calagem na concentração de Ca no ponto a jusante;
- Utilizar técnicas quimiométricas de análise exploratória (HCA, PCA) para avaliação da influência da carcinicultura no ambiente de estudo;
- Dar início à construção de um banco de dados sobre sedimentos de carcinicultura.

## 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1. Localização da área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na Fazenda Galé, situada na localidade de Livramento, distrito de Santa Rita, no Estado da Paraíba, distante cerca de 35 km da capital. Esta fazenda apresenta uma área de aproximadamente 17 hectares de viveiros, onde estão situados sete tanques de cultivo de camarão marinho da espécie *Litopenaeus vannamei*, com uma média de povoamento de 15 camarões/m<sup>2</sup>, o que caracteriza, portanto, um cultivo semi-intensivo.

O ambiente estudado foi um pequeno trecho do rio da Ribeira, afluente do rio Paraíba que é utilizado para o desenvolvimento do camarão e também como corpo receptor de seus efluentes. Nas figuras 3 e 4 são apresentados a localização no mapa e uma fotografia aérea do local, respectivamente.



Figura 3. Localização do Rio da Ribeira. (Fonte: DNIT – Mapa Rodoviário do Estado da Paraíba.



Figura 4. Fotografia da área de estudo com os pontos de coleta de amostras. Legenda: M = montante, V = viveiro, J = jusante.

### 3.2. Sistema de renovação de água

A fazenda em estudo possui um sistema de troca de água diferente de outras fazendas da região, o qual é favorecido pela situação geográfica da mesma. Nela, a troca de água dos viveiros se dá pela variação da maré, e dessa forma cerca de 30% de sua água são renovados a cada dia. Quando a maré está baixa, as comportas dos tanques são abertas para escoamento de aproximadamente 1/3 da água e após isso são novamente fechadas. À medida que a maré vai subindo, ocorre a elevação do nível da água do rio e as comportas são novamente abertas completando-se assim o volume dos tanques. Esse sistema dispensa o uso de aeradores, pois garante a aeração necessária para a sobrevivência dos camarões e proporciona o lançamento de nutrientes e demais espécies químicas de forma gradual ao rio, o que favorece a diluição desses pelo rio, diferente das demais fazendas onde todo o seu efluente é lançado apenas após a despesca do camarão.

### 3.3 Alimentação dos camarões

Os camarões são alimentados com ração comercial utilizando um sistema de bandejas (Figura 5), onde a quantidade de ração recomendada é adicionada diariamente de acordo com a necessidade, para evitar o desperdício, uma vez que este é o insumo mais caro.

O ciclo de cultivo dos camarões compreende três meses entre o povoamento do viveiro com as pós-larvas e a despesca. Como já foi dito, no viveiro são colocados 15 camarões/m<sup>2</sup>. Durante o primeiro mês do ciclo os camarões praticamente não recebem ração artificial, nutrindo-se com o que é fornecido naturalmente pelo ambiente. A partir do segundo mês, semanalmente é feita a biometria para acompanhar o crescimento dos animais e controlar a administração da ração. Para a biometria, é retirada uma amostra de 100 camarões do viveiro os quais são pesados coletivamente e em seguida são determinados individualmente, o tamanho e a massa. A quantidade de ração a ser administrada por dia, para cada 100 camarões, será 10% da massa medida que deve ser dividida por três e adicionada na bandeja em três momentos do dia. Em cada etapa de arraçoamento, se ainda houver sobra na bandeja, pode indicar diminuição da sobrevivência e então a quantidade de ração a ser colocada novamente é diminuída.



Figura 5. Bandeja com ração para camarão.

### 3.4. Plano de Amostragem

As amostras de sedimento superficial foram coletadas no Rio da Ribeira, todas no período da manhã e nos seguintes pontos: a 100 m a montante (M) do ponto de lançamento dos efluentes (Figura 6), a 100 m a jusante (J) (Figura 7) e dentro de um dos viveiros (V) (Figura 8).



Figura 6. Foto do ponto de coleta montante (M).



Figura 7. Foto do ponto de coleta jusante (J).



Figura 8. Foto do ponto de coleta no viveiro (V).

Os pontos de coleta do rio foram escolhidos por indicação da Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA) para avaliar a qualidade da água superficial cujo estudo foi desenvolvido por ANJOS (2009). Então para complementar o referido estudo, optou-se por realizar coletas de amostras de sedimento naqueles mesmos pontos, a fim de posteriormente poder avaliar o comportamento nos dois compartimentos (água e sedimento).

O ponto a montante é o ponto de controle, ou seja, onde não há lançamento do efluente de carcinicultura da fazenda em estudo e fica localizado na margem esquerda do rio ao lado do viveiro. O ponto a jusante foi escolhido por receber o efluente de 5 dos 7 viveiros da fazenda. O viveiro designado de Brito foi escolhido pela facilidade de acesso e por ser o maior da fazenda (Figura 4).

Foram realizadas 10 coletas em triplicata, no período de novembro de 2007 a fevereiro de 2009, totalizando 90 amostras. As amostras de sedimento superficial foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos etiquetados e transportadas em caixa de isopor até o laboratório.

### 3.5. Parâmetros Analisados

Os parâmetros analisados foram: MO, pH e condutividade elétrica, seguindo o Manual de Análises Químicas para Solos da EMBRAPA (SILVA, 1999). Para determinação dos teores dos metais Ca e Zn foi utilizado o método de digestão ácida 3050 da EPA (EPA, 2006).

As amostras de sedimento foram inicialmente secas à temperatura ambiente, trituradas em almofariz com auxílio de um pistilo, ambos de porcelana e peneiradas para se obter uma fração menor que 75  $\mu\text{m}$ , estando assim, prontas para serem analisadas.

Vale destacar a importância da homogeneidade da amostra e do tamanho de suas partículas. Na análise de pH esses fatores são críticos, pois a determinação é feita usando uma suspensão, onde esses efeitos são minimizados quando se utiliza pequenos tamanhos de partículas (COTTA, 2003 apud MAJIDI e HOLCOMBE, 1990). Na determinação de metais, estudos têm demonstrado que eles podem estar associados com a matéria orgânica na fração fina dos sedimentos, tornando-se, assim, imprescindível o uso de partículas menores na sua determinação (SANTOS et al., 2008).

Os métodos utilizados nas determinações serão descritos a seguir.

#### 3.5.1. Determinação de MO

Foi pesado aproximadamente 0,5 g das amostras de sedimento e a cada uma delas foram adicionados 10,0 mL de solução de dicromato de potássio 0,2 molL<sup>-1</sup> aquecendo-se em seguida até fervura branda durante 5 minutos. Depois de frio foram adicionados 80,0 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina. Em seguida a amostra foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 molL<sup>-1</sup>.

Neste método, o carbono da matéria orgânica da amostra é oxidado a CO<sub>2</sub> e o cromo (Cr) da solução extratora é reduzido de Cr<sup>+6</sup> a Cr<sup>+3</sup> e o

excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal (EMBRAPA, 1999).

A concentração de MO foi determinada utilizando a equação 3 (SILVA, 1999).

$$\text{g de matéria orgânica/Kg} = 0,06 \times V(40 - V_a \times f) \times "f" \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

0,06 → fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas

V → volume de dicromato de potássio empregado

V<sub>a</sub> → volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra

f → 40 / volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco

"f" → fator de correção = 1,724 (valor utilizado por admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58%.)

### 3.5.2. Determinação de pH

Foram medidos 10 cm<sup>3</sup> das amostras de sedimento e a cada uma delas foram adicionados 25,0 mL de solução de cloreto de cálcio 0,01 molL<sup>-1</sup>, com agitação ocasional; após 30 minutos, a leitura de pH foi realizada com imersão do eletrodo de vidro na suspensão utilizando um pH-metro Tecnal, modelo TEC3MP, devidamente calibrado.

### 3.5.3. Determinação de Condutividade

Foram pesados 200 g de amostra de sedimento, adicionou-se uma quantidade de água destilada suficiente para formação de uma pasta (extrato saturado), mantendo-se a solução em repouso por 12 horas em

recipiente fechado para evitar evaporação da água. Em seguida, a amostra foi filtrada e a leitura de condutividade foi realizada utilizando um Condutivímetro SCHOTT CG853.

### 3.5.4. Determinação de Metais Pseudototais

#### 3.5.4.1 Limpeza da vidraria

Todo o material utilizado para a determinação de metais foi devidamente lavado e colocado em ácido nítrico 15% v/v por uma noite e em seguida enxaguados com água deionizada ultra pura (sistema Milli-Q).

#### 3.5.4.2. Método de digestão dos metais

Foi pesado 1,0 g de cada amostra de sedimento, submetida à acidificação a quente com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, por repetidas vezes; depois adicionou-se 10,0 mL de ácido clorídrico, sob aquecimento. Após esta etapa as amostras foram filtradas e aferidas a 100,0 mL. As medidas foram realizadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (Marca Shimadzu, Modelo AA6300).

As concentrações foram determinadas em  $\text{mgL}^{-1}$ . Como na digestão foi utilizado apenas 1,0 g de sedimento e o volume final foi de 100,0 mL, o valor obtido deve ser multiplicado por 0,1 e dividido por 0,001 para se obter a concentração em  $\text{mgkg}^{-1}$ , unidade mais comumente utilizada em estudos da matriz sedimento.

O branco analítico para análise de metais pseudototais foi preparado seguindo o mesmo procedimento adotado para as amostras, incluindo todos os reagentes usados na digestão.

### 3.5.4.3. Construção das Curvas Analíticas

O *Standard Methods* (APHA, 1998) estabelece faixas lineares para determinação dos metais Ca (0,2 - 20,0 mgL<sup>-1</sup>) e Zn (0,05 - 2,0 mgL<sup>-1</sup>) utilizando o técnica de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama. Porém, foi necessária a redução da faixa linear recomendada, uma vez que verificou-se desvios de linearidade nos níveis extremos das curvas analíticas. Vale destacar que as diluições das soluções padrão foram realizadas em meio ácido semelhante ao meio das amostras digeridas para evitar efeito de matriz. Por esta razão fez-se necessário a validação das curvas analíticas.

As curvas analíticas foram construídas utilizando soluções padrão dos metais Ca e Zn na concentração de 1000,0 mgL<sup>-1</sup>. A partir dessas soluções, padrões na faixa linear de concentrações foram preparados por diluição em HNO<sub>3</sub> 2,0 molL<sup>-1</sup>, para manter as mesmas condições de acidez medida previamente nas amostras digeridas. As faixas de concentração lineares estabelecidas foram: de 0,5 a 19,0 molL<sup>-1</sup> para o Ca e de 0,2 a 1,5 molL<sup>-1</sup> para Zn.

A fim de avaliar o ajuste das curvas analíticas, foram feitas duplicatas autênticas em três pontos de cada curva. Para cálcio, nos pontos 5,0; 14,0 e 19,0 molL<sup>-1</sup> e para zinco nos pontos 0,52; 1,16 e 1,5 molL<sup>-1</sup>.

Para validação das curvas analíticas foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e um teste F para avaliar a significância do modelo de regressão e da falta de ajuste.

### 3.6. Softwares

Todo o tratamento quimiométrico dos dados foi realizado utilizando os pacotes computacionais STATISTICA 8 (StatSoft,Inc), UNSCRAMBLER 9.1 (CAMO) e Matlab 4.0.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar esta seção vale a pena chamar atenção para o critério que norteou as discussões dos resultados.

Como não há uma legislação específica para o efluente de carcinicultura, considera-se que o efluente lançado ao rio não pode modificar significativamente a qualidade do seu sedimento. Assim sendo, neste trabalho, as discussões foram conduzidas no sentido de buscar diferenças entre os pontos montante, jusante e viveiro que pudessem indicar alteração na qualidade do sedimento causada pelo lançamento do efluente do cultivo.

#### 4.1. Validação de curvas analíticas

Um critério geralmente empregado para avaliar a linearidade de uma curva analítica é o valor de  $R^2$  que indica que quanto mais próximo de 1, melhor será a correlação linear entre a concentração e a absorvância. Porém, a literatura (NETO et al., 2007, PIMENTEL e NETO, 1996) relata que só este parâmetro não é suficiente para avaliar uma curva analítica. Outros parâmetros como determinação da falta de ajuste, do erro puro e a observação de gráficos de resíduos tornam a avaliação da linearidade mais confiável.

As curvas analíticas obtidas para determinação dos metais Ca e Zn, bem como os respectivos gráficos de resíduos dos modelos são mostradas nas figuras 9 a 12. A validação das curvas foi feita por meio de uma análise de variância (ANOVA), cujos resultados encontram-se nas tabelas 2 e 3. O teste F foi aplicado para avaliar a significância da regressão e da falta de ajuste do modelo.

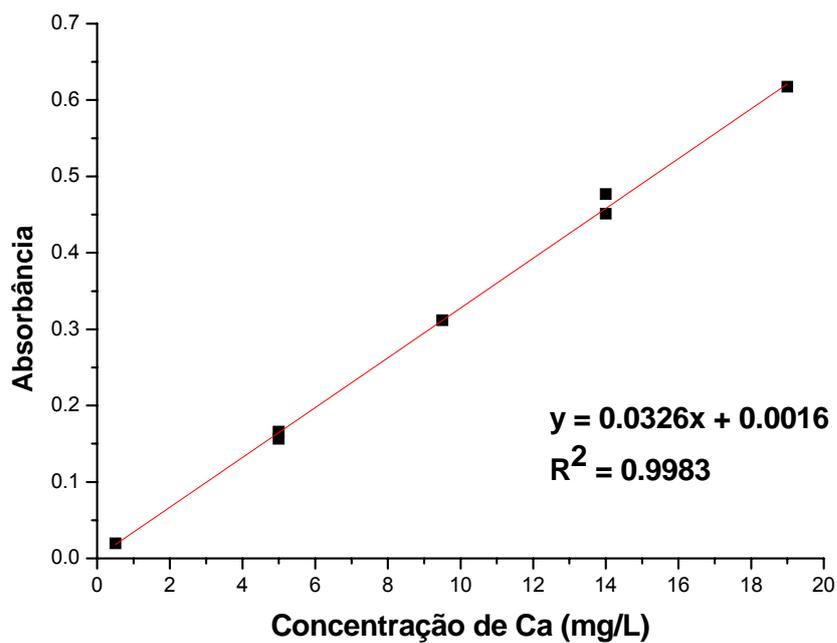


Figura 9. Curva analítica construída para determinação de Ca.

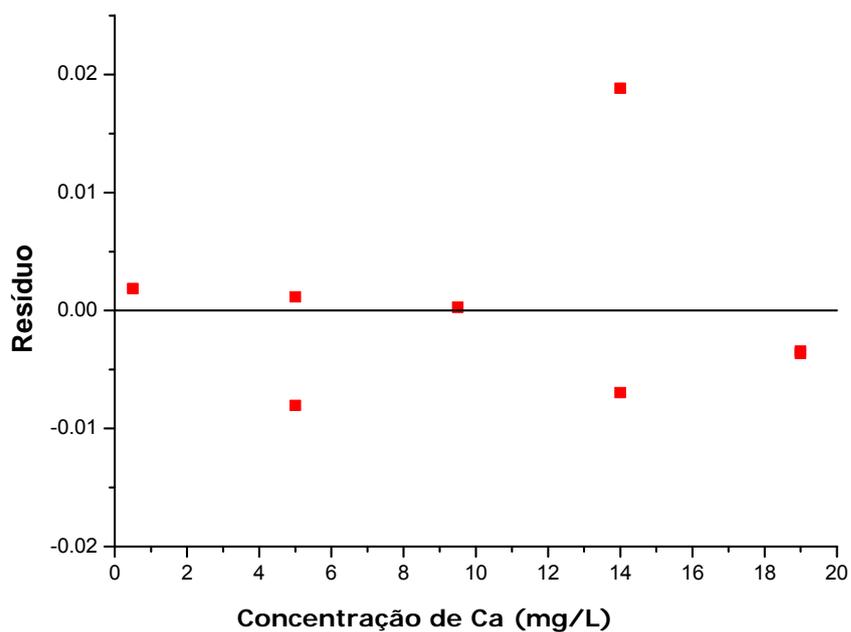


Figura 10. Gráfico de resíduos da curva analítica para Ca.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 2. Análise da variância para o ajuste de um modelo linear (curva analítica de Ca).

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	0,35	1	0,35
Resíduos	$4,98 \times 10^{-4}$	6	$8,31 \times 10^{-5}$
Falta de ajuste	$1,19 \times 10^{-4}$	3	$3,96 \times 10^{-5}$
Erro puro	$3,75 \times 10^{-4}$	3	$1,25 \times 10^{-4}$
Total	0,35	7	-

% da variação explicada	99,83
-------------------------	-------

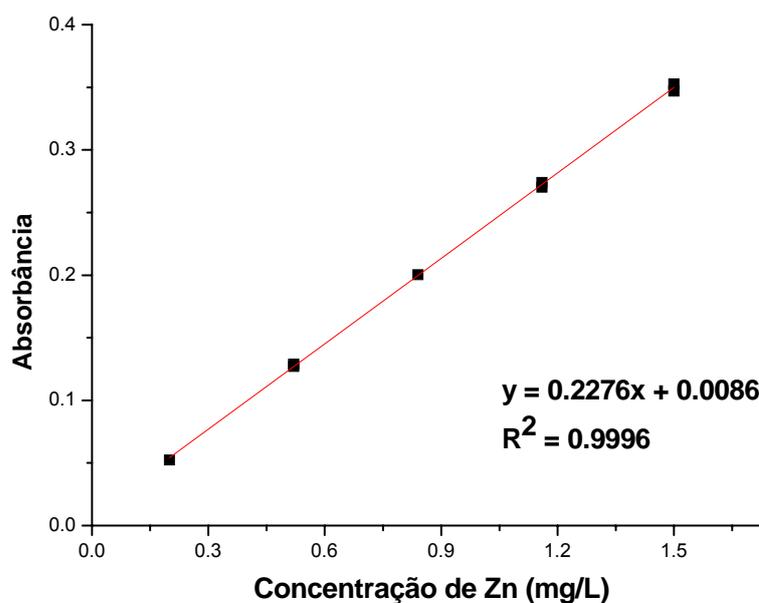


Figura 11. Curva analítica construída para determinação de Zn.

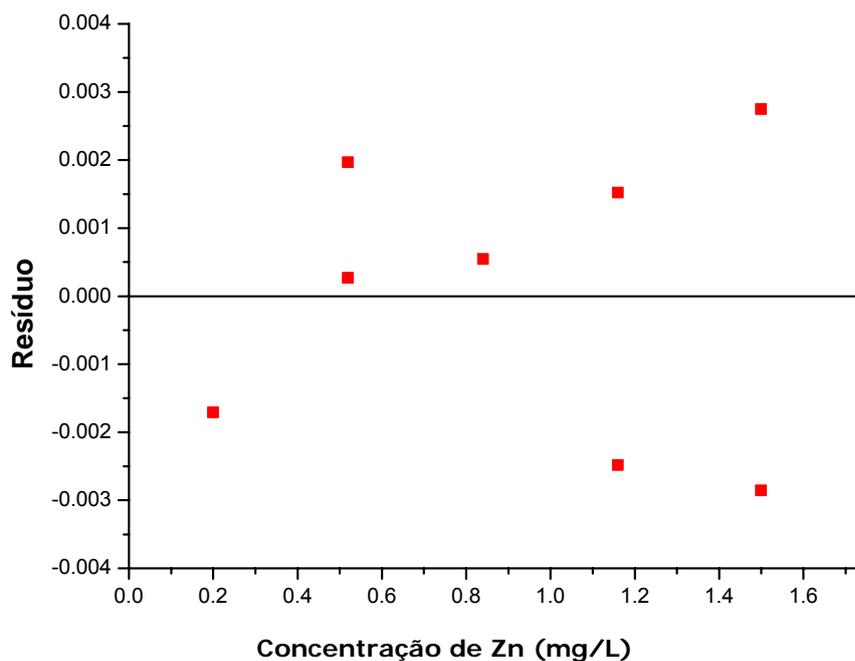


Figura 12. Gráfico de resíduos da curva analítica para Zn.

Tabela 3. Análise da variância para o ajuste de um modelo linear (curva analítica de Zn).

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>Nº de graus de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>
Regressão	0,08	1	0,08
Resíduos	$3,00 \times 10^{-5}$	6	$5,00 \times 10^{-6}$
Falta de ajuste	$4,70 \times 10^{-6}$	3	$1,57 \times 10^{-6}$
Erro puro	$2,53 \times 10^{-5}$	3	$8,40 \times 10^{-6}$
Total	0,08	7	-
% da variação explicada	99,96		

Os gráficos de resíduos (Figuras 10 e 12) evidenciam uma distribuição aleatória, característica de um bom ajuste do modelo.

Como pode ser observado nas tabelas de ANOVA, os modelos (curvas analíticas) não apresentaram falta de ajuste. Para as duas curvas (Ca e Zn) foram obtidos baixos valores de resíduos  $4,98 \times 10^{-4}$  e  $3,00 \times 10^{-5}$ , respectivamente, e a maior parte desse valor encontra-se no erro

puro e não na falta de ajuste, evidenciando que o modelo está bem ajustado.

O teste F aplicado para o modelo de Ca e Zn, mostrou que a regressão foi bastante significativa,  $F_{R, r} = 4.221,4$  ( $F_{tab} = 5,99$ ) e  $F_{R, r} = 16.000,0$  ( $F_{tab} = 5,99$ ), respectivamente. O teste F também evidenciou que não houve falta de ajuste nos modelos,  $F_{faj, ep} = 0,31$  ( $F_{tab} = 9,28$ ) para o Ca e  $F_{faj, ep} = 0,19$  ( $F_{tab} = 9,28$ ) para o Zn.

### 4.2. Análise univariada dos dados

Para avaliar o comportamento geral dos dados obtidos foi realizada, uma análise univariada cujos resultados serão apresentados a seguir.

Nas figuras 13 e 14 são mostradas as variações de pH e condutividade nos três pontos de coleta e no período estudado.

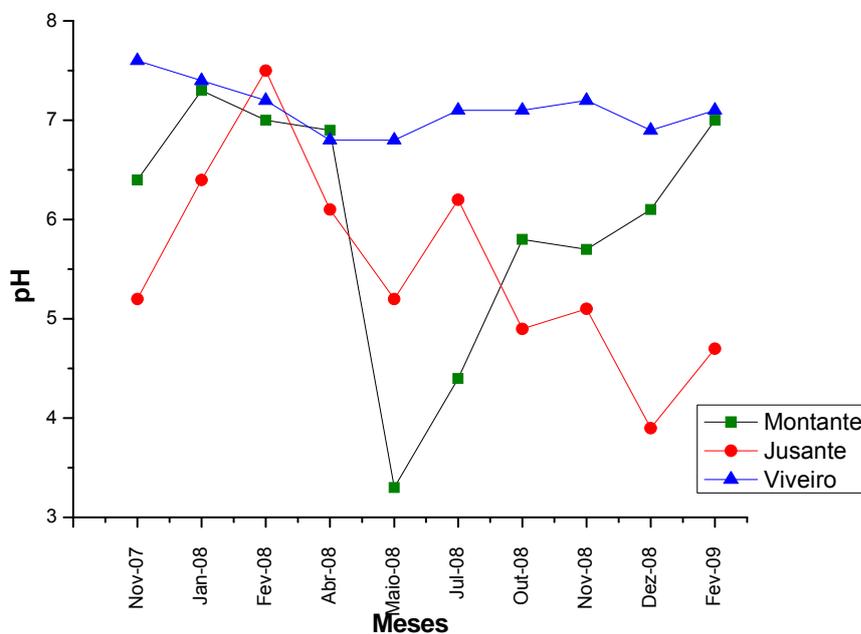


Figura 13. Variação de pH no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).

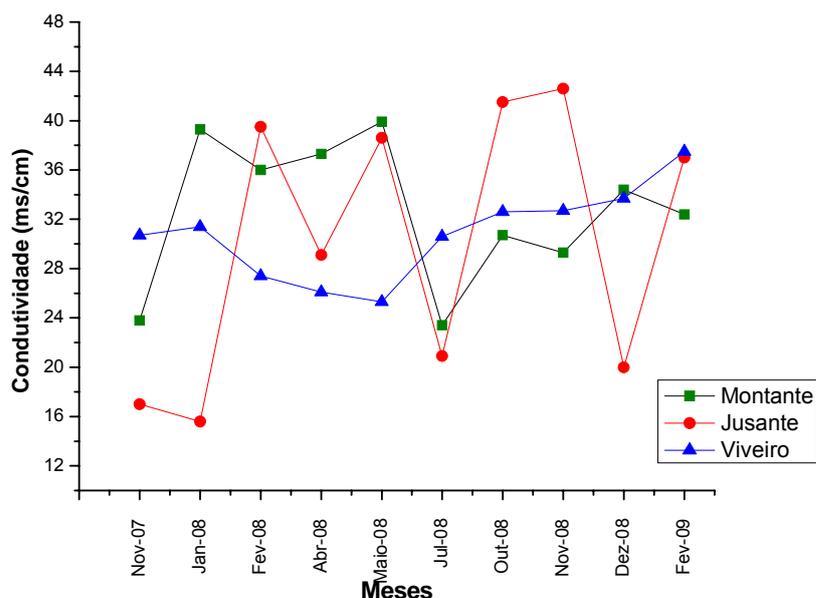


Figura 14. Variação de condutividade no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).

Nas Figuras 13 e 14 é possível observar que as menores variações nas variáveis pH e condutividade ocorreram no viveiro. Segundo BOYD (1995), nesses tanques, o pH do sedimento varia entre 4,0 e 8,0, devido à presença de íons alumínio ( $Al^{3+}$ ) que, atraídos pelas partículas de solo são os principais responsáveis pelos valores de pH entre 4 e 7. Valores de pH maiores se devem a grandes quantidades de íons básicos como cálcio, magnésio, sódio e potássio. No presente estudo observou-se que os valores de pH encontrados estão dentro da faixa ótima esperada (em torno de 7,5). Esse resultado deve-se possivelmente à calagem com carbonato de cálcio que é feita, quando necessário, para manter os tanques de cultivo nos valores de pH desejados.

Segundo COTTA (2003) o pH dos solos varia entre 3,0 e 10,0, embora em solos brasileiros seja mais comum apresentarem valores entre 4,0 a 7,5. Assim sendo, os valores de pH encontrados nos pontos a montante e a jusante estão dentro da faixa normalmente observada. Nota-se também na figura 13 uma queda muito brusca no valor de pH do ponto a montante, no mês de maio. Constatou-se nesse mês uma combinação entre maré baixa e alta pluviosidade, o que pode ter

proporcionado o revolvimento do sedimento de fundo, uma vez que tal comportamento (abaixamento de pH) não foi observado na matriz água do mesmo período.

Os valores de pH obtidos para o ponto a jusante estão mais próximos dos verificados no ponto a montante. Isso indica que medidas tomadas para controle do parâmetro pH dentro do viveiro (calagem, por exemplo) não estão contribuindo para as mudanças que tenham ocorrido no rio durante o estudo.

A variação de condutividade está associada com a quantidade de íons presentes no ambiente e como o pH também varia de acordo com a concentração de alguns íons, esses parâmetros apresentam comportamentos semelhantes nos pontos estudados.

Na figura 15 é mostrada a variação da MO nos pontos estudados.

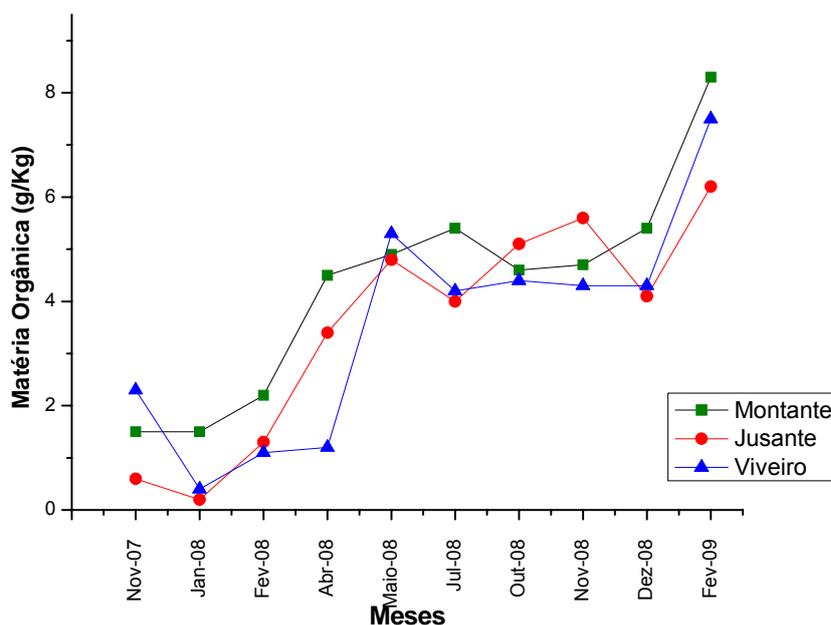


Figura 15. Variação de matéria orgânica no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).

A MO variou de forma semelhante em todos os pontos de coleta, registrando-se valores sempre menores que 10%. Sendo assim, o sedimento foi considerado inorgânico ou mineral, ou seja, onde ocorre

predominância de sílica, argila e compostos como cálcio, ferro, manganês e outros (COTTA, 2003 apud ESTEVES, 1988).

A seguir são mostradas as variações dos metais ao longo do período de estudo. Na figura 16 é apresentada a variação de Ca nos três pontos de coleta.

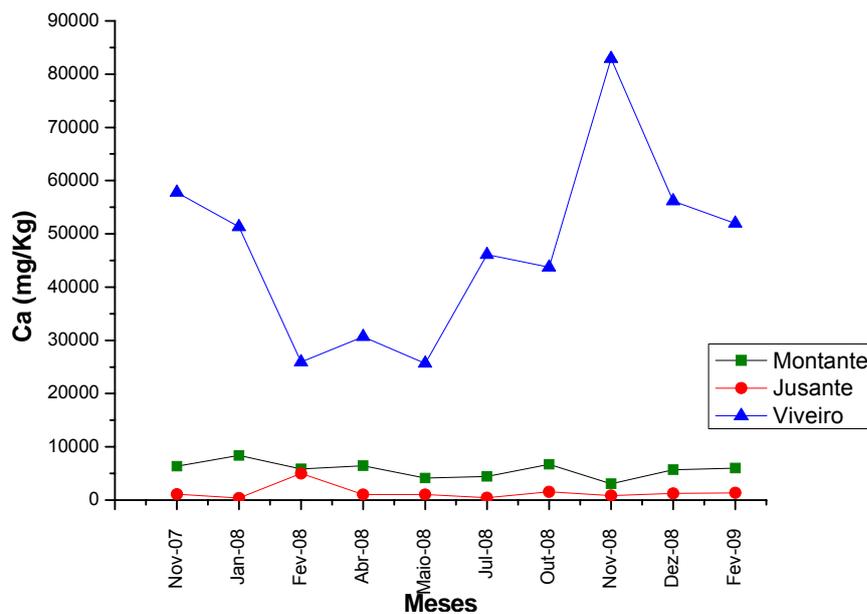


Figura 16. Variação de Ca no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).

No viveiro, o cálcio atingiu concentrações muito superiores àquelas medidas nos pontos a montante e a jusante. Isso pode ser justificado pela calagem que é eventualmente realizada nos viveiros após as despescas. Para acompanhar melhor as variações nos pontos a montante e a jusante foi traçado um novo gráfico apenas com esses pontos (Figura 17).

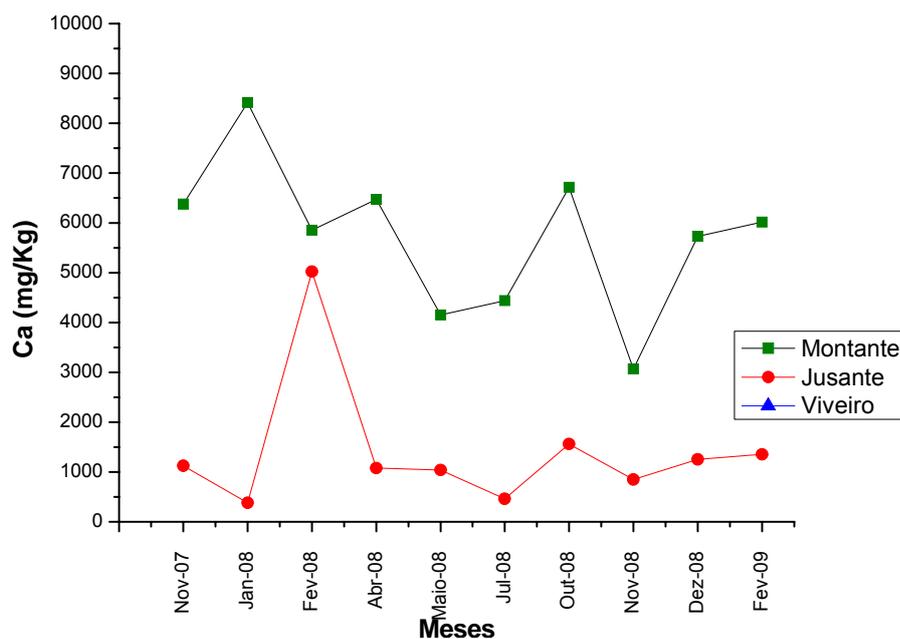


Figura 17. Variação de Ca no período de Nov/07 a Fev/2009 nos pontos de coleta (a montante e a jusante).

Então fica mais notório que as concentrações de Ca medidas no ponto a jusante resultaram sempre em valores menores que os do ponto a montante, mostrando que não há evidência de que as medidas tomadas para correção de pH no viveiro, estejam causando alteração dessa variável no sedimento do rio a jusante.

Também é possível observar uma semelhança entre as variações de Ca e pH (Figuras 13 e 16) em todos os pontos de coleta estudados, porém com maior destaque no ponto viveiro, provavelmente também devido à calagem.

Na figura 18 é apresentada a variação de zinco nos três pontos de coleta.

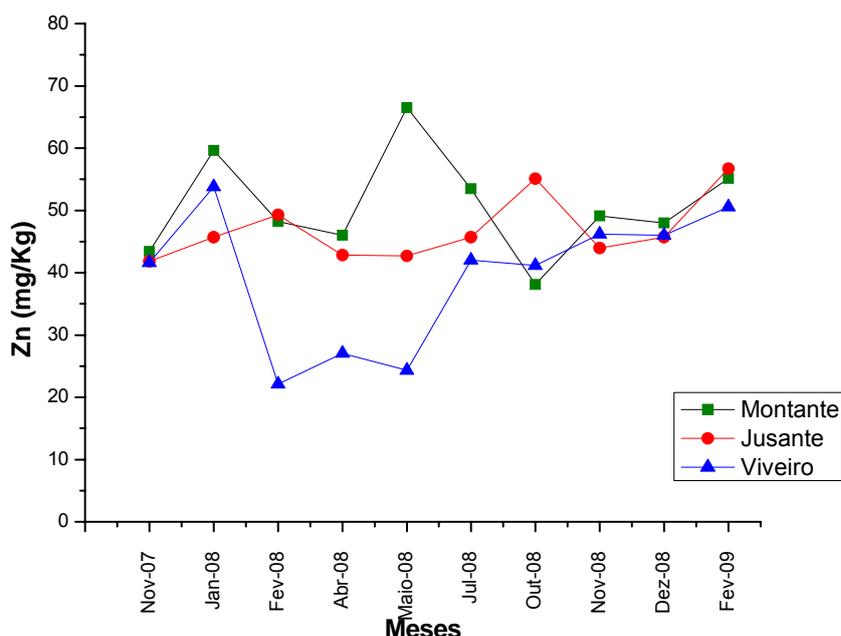


Figura 18. Variação de Zn no período de Nov/07 a Feb/2009 nos pontos de coleta (montante, jusante e viveiro).

Na figura 18, pode-se observar que valores mais baixos da concentração de Zn são encontrados no viveiro, sugerindo que o zinco presente na ração administrada aos camarões não está modificando o sedimento no que se refere a esse metal quando se compara jusante com montante. Além disso, todos os pontos apresentaram concentrações de zinco abaixo dos valores mínimos estabelecidos pela legislação canadense ( $TEL = 124 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e pelo critério americano ( $ERL = 150 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

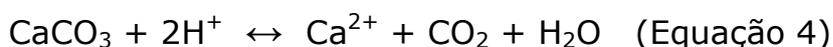
Para avaliar a correlação entre as variáveis medidas foi utilizada uma matriz de correlação. O resultado é apresentado na tabela 4.

Tabela 4. Matriz de correlação entre as variáveis pH, MO, Condutividade, Ca e Zn.

	pH	MO	Condutividade	Ca	Zn
pH	1,00				
MO	-0,30	1,00			
Condutividade	0,04	0,39	1,00		
Ca	0,57	-0,03	0,07	1,00	
Zn	-0,35	0,27	0,42	-0,21	1,00

Como observado na tabela 4, o valor de correlação mais expressivo foi encontrado para pH e Ca (0,57).

Considerando os resultados apresentados até agora, a correlação positiva entre pH e Ca foi bem evidenciada no ponto viveiro, que como já dito acima, deve ser associada à calagem, uma vez que a adição de carbonato de cálcio proporciona a neutralização de íons  $H^+$  presentes no sedimento, e conseqüentemente, um aumento no pH, como mostra a equação 4 (MANAHAN, 2000).



Porém, para inferir sobre as correlações entre as demais variáveis do conjunto de dados, seria recomendado aumentar o número de amostras para tentar observar maiores coeficientes de correlação (Tabela 4).

### 4.3. Análise multivariada dos dados

Para explorar melhor o conjunto dos dados foram aplicadas as técnicas multivariadas de reconhecimento de padrão HCA e PCA.

Numa análise quimiométrica multivariada, espera-se observar grupos bem definidos de objetos que permitam inferir as suas características, ou mesmo associá-los a determinados comportamentos ou propriedades do sistema em estudo (ANJOS, 2009). Então essas técnicas foram aplicadas para buscar similaridades entre os pontos de coleta e verificar que variáveis contribuem de forma mais significativa para formação dos grupos. Os resultados são apresentados nas figuras 18 a 21.

#### 4.3.1. HCA

Uma HCA foi realizada nas amostras para avaliar o comportamento geral dos dados e nas variáveis para buscar similaridades entre elas. Vale

destacar que foram testados vários tipos de métodos e distâncias que distinguíssem melhor a separação de grupo. Os melhores resultados são mostrados nas figuras 19 e 20.

Na figura 19 é apresentado o dendrograma das médias das amostras nos pontos de coleta.

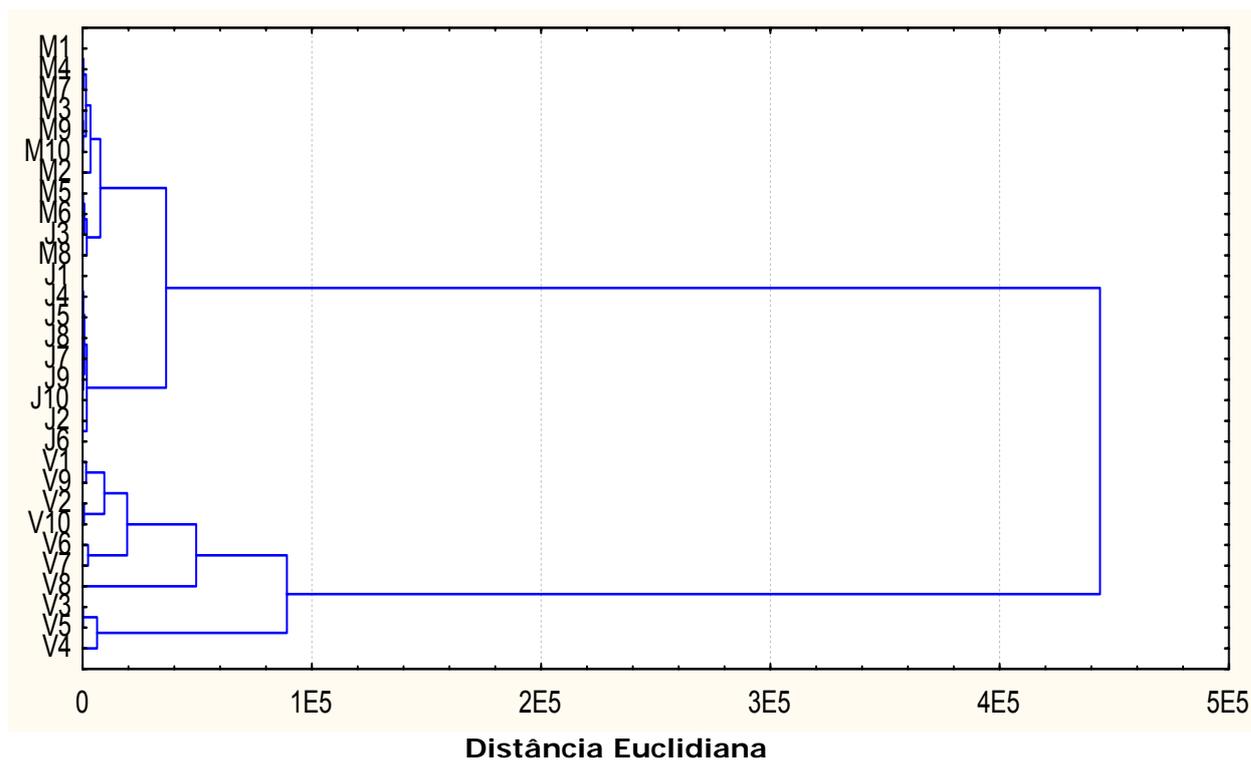


Figura 19. Dendrograma das médias das amostras dos pontos M, J e V, utilizando o Método de Ward's e Distância Euclidiana.

A HCA mostrou claramente a formação de dois grupos. O primeiro constituído de amostras de montante e jusante. Nesse grupo as amostras desses dois pontos se juntam a uma distância muito menor que as amostras do ponto viveiro, evidenciando características semelhantes entre as variáveis medidas nesses pontos, como já foram observadas na análise univariada. O outro grupo é formado por amostras de viveiro, com características bem diferentes.

A uma distância menor, onde as amostras do ponto jusante e montante se separam, é possível observar que a terceira coleta do ponto jusante, correspondente a fevereiro de 2008 (J3) apresentou menor

distância em relação ao ponto montante. Nesta coleta, os valores de pH e Ca em montante e jusante foram muito semelhantes. Como já foi discutido anteriormente, pH e Ca são muito correlacionados; entretanto, não foi possível fazer nenhuma associação entre a separação das amostras de fevereiro de 2008 com qualquer evento registrado na região no momento da coleta.

Uma HCA das variáveis foi realizada para verificar similaridades entre elas. O resultado é mostrado na figura 20.

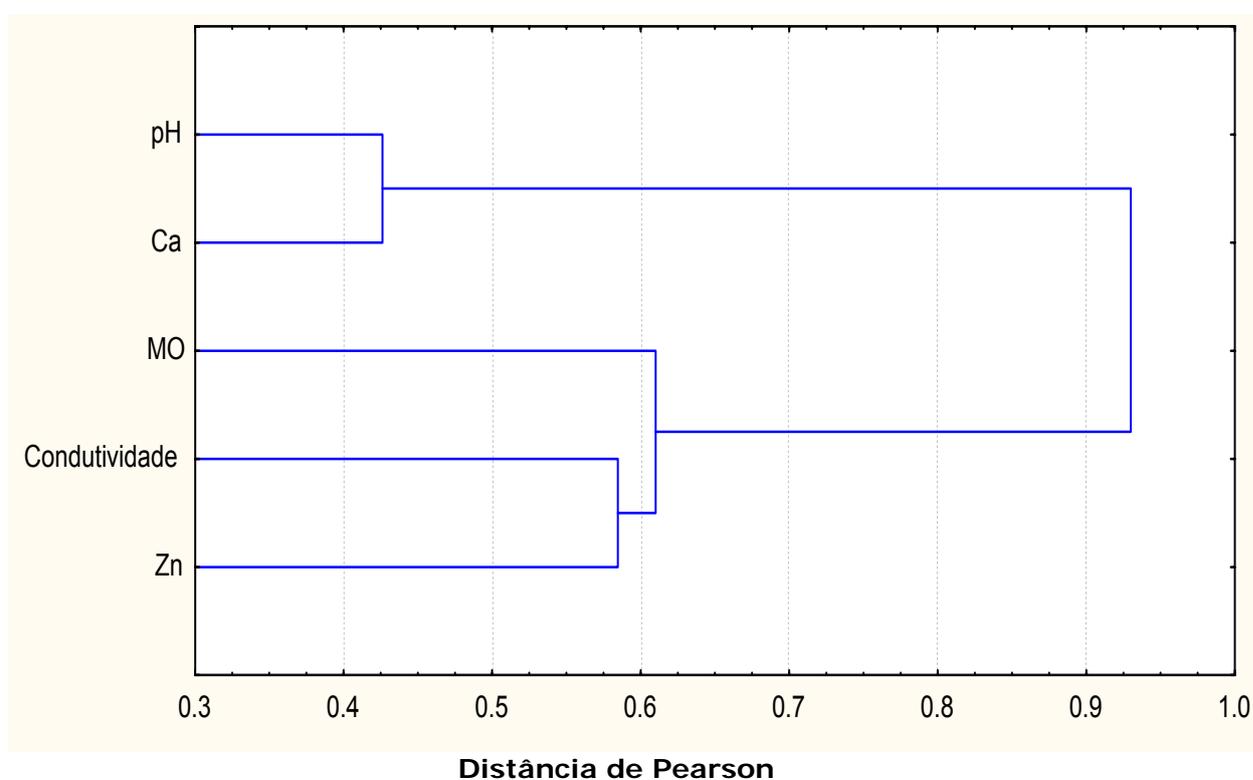


Figura 20. Dendrograma das variáveis pH, MO, condutividade, Ca e Zn, utilizando o Método de Ligação Simples e Distância de Pearson.

Na HCA das variáveis a maior similaridade foi observada entre pH e Ca como já evidenciado na análise univariada e na matriz de correlação. A uma distância um pouco maior as variáveis MO, condutividade e Zn se juntam, mostrando que elas são similares, porém em menor proporção que Ca e pH, como observado também na matriz de correlação (Tabela 4).

4.3.2. PCA

Com a PCA é possível observar o comportamento geral dos dados, assim como verificar que variáveis contribuem mais para separação dos grupos. O resultado é apresentado na figura 21.

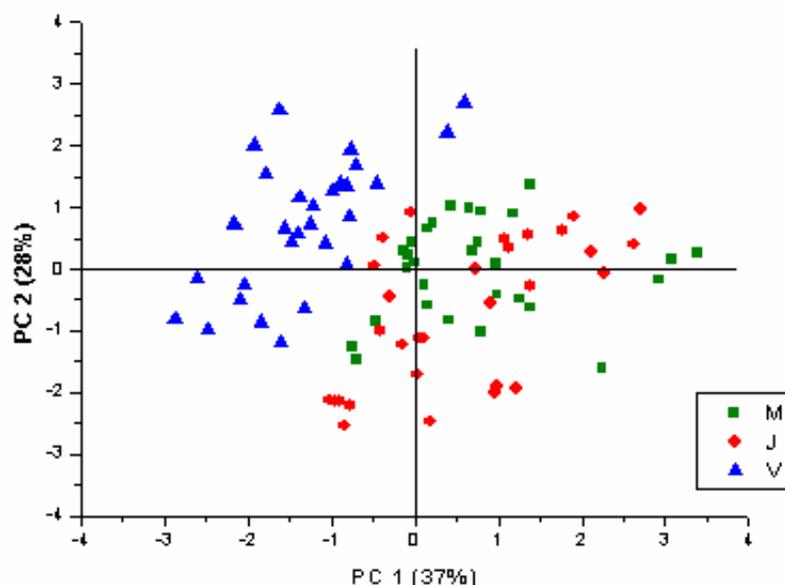


Figura 21. Gráfico dos escores de todas as amostras. O modelo construído com 4 PC's utilizando validação cruzada.

A PCA apresentou resultado semelhante à HCA. Aqui também é possível observar a formação de apenas dois grupos com 65% da variância explicada nas duas primeiras componentes.

As amostras de montante e jusante constituíram um grupo, mostrando que, com base nas variáveis medidas, esses pontos apresentaram características semelhantes, indicando que o lançamento de efluente de carcinicultura não está afetando as características do rio. O outro grupo corresponde ao ponto viveiro.

Vale lembrar que, duas características do sistema de cultivo dessa fazenda podem ter contribuído para esse resultado. O primeiro é a utilização de bandejas para o arraçoamento que é uma forma de minimizar perdas e contribuir para reduzir a carga poluidora nas fazendas

de camarão. Outra característica que deve ser levada em conta é o sistema de troca de água dos viveiros de camarão. A renovação quase diária de 1/3 da água do viveiro faz com que a carga de nutrientes e possíveis contaminantes seja lançada de forma gradativa para o rio de modo que facilita sua recuperação.

É importante mencionar que foram construídos gráficos em três dimensões, assim como foi aplicada uma rotação Varimax mas, mesmo assim, não foi possível visualizar separação entre os pontos montante e jusante.

Outro resultado da PCA é o gráfico dos pesos que mostra a contribuição das variáveis para separação dos dois grupos observados (Figura 20).

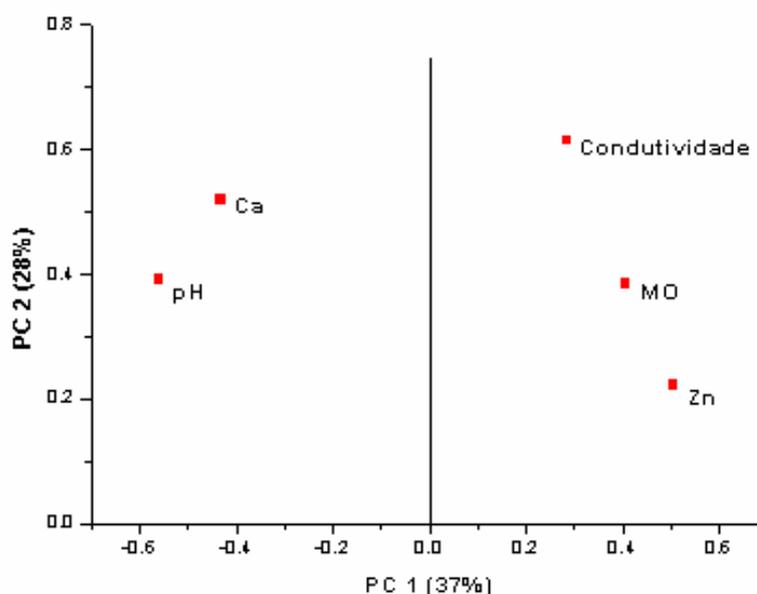


Figura 22. Gráfico dos pesos de PC1 x PC2 para o conjunto completo de amostras e variáveis (90 amostras e 5 variáveis).

O gráfico dos pesos (figura 22) mostrou que as variáveis pH e Ca foram as que mais contribuíram para separação das amostras do ponto viveiro das demais (montante e jusante). Como já foi discutida, a calagem domina o efeito de pH dentro do viveiro; então, era esperado que estas

variáveis contribuíssem mais para a separação do viveiro em relação aos outros pontos.

As variáveis condutividade, matéria orgânica e zinco se mostraram mais importantes para separação do grupo de amostras de montante e jusante em relação a viveiro. Estudos desenvolvidos mostram que metais podem estar associados à MO na fração fina dos sedimentos (SENA et al., 2000; SANTOS et al., 2008) e que à força iônica do meio pode tornar disponíveis metais que estejam complexados na forma mais lábil (BEVILACQUA et al., 2009).

Como na PCA realizada com todos os pontos o viveiro destacou-se muito em relação a montante e jusante, que ficaram agrupados, uma nova PCA com apenas esses dois pontos foi construída para tentar observar eventos que poderiam estar mascarados. O resultado da nova PCA é apresentado na figura 23.

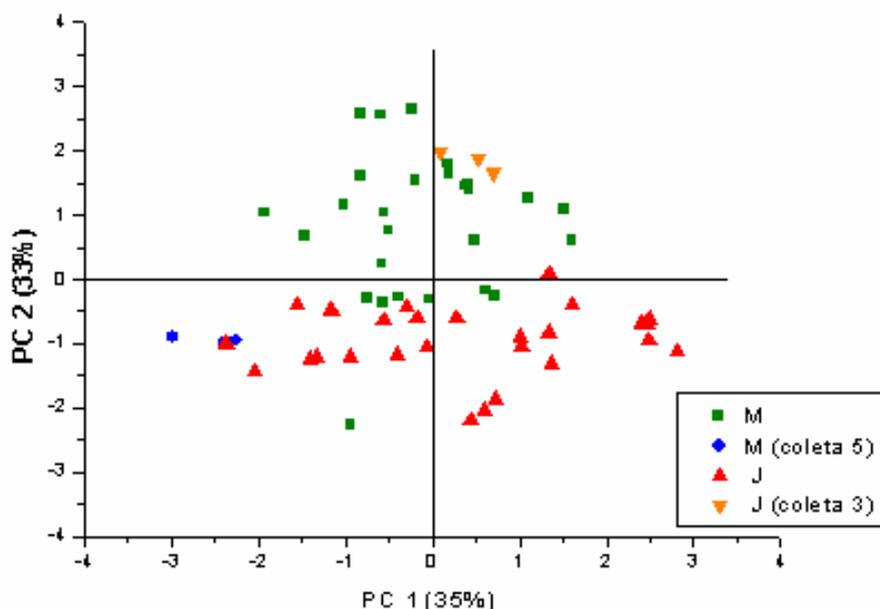


Figura 23. Gráfico dos escores das amostras de montante e jusante. O modelo construído com 4 PC's utilizando validação cruzada.

Na PCA com apenas os pontos montante e jusante (Figura 23) foi obtida uma melhor separação em relação à PCA com os três pontos (Figura 21) com variância explicada de 68% nas duas primeiras PC's.

Nessa PCA obteve-se um resultado semelhante à HCA. Nela é possível observar que PC2 separa a maioria das amostras de jusante de montante. Como visto na HCA as amostras de jusante da terceira coleta (laranja) se misturam com as de montante. As amostras do ponto montante da quinta coleta (azul) se misturam com as de jusante, o que não foi visto pela HCA. Uma avaliação do gráfico de pesos (Figura 24) evidencia quais variáveis são responsáveis por essa separação.

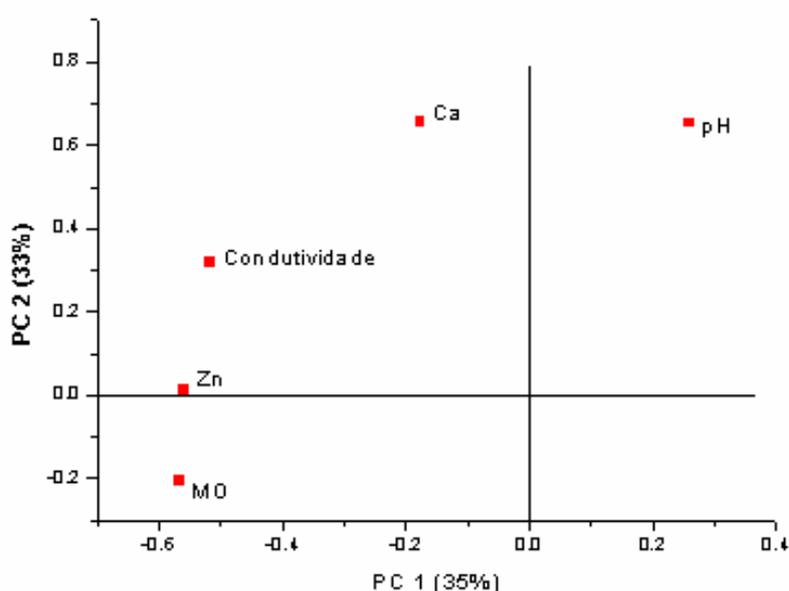


Figura 24. Gráfico dos pesos de PC1 x PC2 para o conjunto de amostras (montante e jusante) e variáveis (60 amostras e 5 variáveis).

Como observado na figura 24, as variáveis pH, Ca e, em menor proporção, condutividade, contribuíram de forma positiva para a separação das amostras de montante. Observa-se também que estas variáveis são as responsáveis pela aproximação das amostras de jusante da terceira coleta às de montante, enquanto MO foi mais importante para separação de jusante.

No gráfico de escores foi possível observar uma aproximação entre as amostras da quinta coleta e as de jusante, enquanto a partir do gráfico de pesos pode-se verificar que a variável MO foi a responsável por esse evento.

### 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados de HCA e PCA, pode-se observar grande similaridade entre os pontos montante e jusante, indicando que, levando em conta as variáveis medidas e o trecho do rio estudado, não há evidência de que o efluente de carcinicultura até o presente, esteja afetando as características do sedimento do rio.

É importante ressaltar que este foi um estudo preliminar, de modo que a análise de outros parâmetros, assim como a análise de sedimento em outros trechos do rio da Ribeira são necessários para fazer inferências mais seguras e consistentes acerca do efeito do efluente de carcinicultura no sedimento do referido rio.

### 6. PROPOSTAS FUTURAS

- Complementar o estudo originalmente proposto através da determinação de outras variáveis, como salinidade, capacidade de troca catiônica, metais (Mg, Mn, Al e Fe), sulfetos metálicos, entre outras;
- Aplicar testes de recuperação ou se possível amostras de referência para validação do método de análise de sedimento;
- Determinar metais também na matriz água, a fim de buscar correlações entre os compartimentos água e sedimento;
- Estender o estudo a outros pontos do rio para verificar a influência da carcinicultura em fazendas com sistema de troca de água diferente daquele usado no local deste estudo;
- Aplicar a Espectrometria de Reflectância no Infravermelho Próximo – NIRRR para determinação de metais em sedimento, com o auxílio de técnicas de calibração multivariada.

## 7. REFÊRENCIAS

ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M. O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea, *Environmental Pollution*, 113, 211-219, 2001.

ANJOS, A. E. S. Avaliação quimiométrica da influência da carcinicultura sobre a qualidade da água do Rio da Ribeira/Santa Rita/PB. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009, Dissertação de Mestrado, 63p.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington, American Public Health Association, 1998. 1085 pp.

ARANA, L.V. 2004. Princípios químicos de qualidade de água na Aquicultura: Uma revisão para peixes e camarões. Universidade Federal de Santa Catarina Editora. 231p.

BARROS, S. R. R. C. Estudo da partição de metais traço em uma linha d'água em um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita/PB. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006, Dissertação de Mestrado, 80p.

BEEBE K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B., *Chemometric: a practical guide*. New York , USA, John Wiley & Sons, 1998.

BEVILACQUA, J. E. et al. Extração Seletiva de Metais Pesados em Sedimentos de Fundo do Rio Tietê, São Paulo, *Química Nova*, 32 (1), 26-33, 2009.

BORGES, A. C. et al. Distribuição Espacial de Ferro, Cobre e Chumbo em Sedimentos de Manguezal em um Gradiente de Degradação na Baía de

Guanabara (Estado do Rio de Janeiro), *Química Nova*, 30 (1), 66-69, 2007.

BOUZA-DEANO, R. et al. Trend study and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain), *Journal of Hydrology*, 361, 227-239, 2008.

BOYD, C. E., *Bottom Soils, Sediment and pond aquaculture*. New York: Chapman e Hall, 1995.

COELHO JUNIOR, C.; NOVELLI, Y. S. Considerações teóricas e práticas sobre o impacto da carcinicultura nos ecossistemas costeiros brasileiros, com ênfase no ecossistema manguezal. Disponível em: <[http://arruda.rits.org.br/oeco/reading/oeco/reading/pdf/impacto\\_manguezal.pdf](http://arruda.rits.org.br/oeco/reading/oeco/reading/pdf/impacto_manguezal.pdf)> acesso em: 20 de novembro de 2009.

COTTA, J. A. O. et al. Avaliação do teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil, *Química Nova*, 29 (1), 40-45, 2006.

COTTA, J. A. Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do parque estadual turístico do Alto da Ribeira (PETAR). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química de São Carlos, 2003, Dissertação de Mestrado, 116p.

EINAX, J. W., ZWANZIGER, H. W., GEISS, S., *Chemometrics in environmental analysis*. Germany, Wiley company VCH.1997.

GONÇALVES, C. S. Qualidade da água numa microbacia hidrográfica de cabeceira situada em região produtora de fumo, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 9 (3), 391-399, 2005.

HORTELLANI, M. A. et al. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente, *Química Nova*, 31 (1), 10-19, 2008.

ISHIKAWA, D. N. et al. Avaliação do risco ambiental em sedimentos dos lagos do Riacho Cambe, em Londrina, pela distribuição de metais, *Química Nova*, 32 (7), 1744-1749, 2009.

JUNIOR, F.A. A Criação de Camarão em Cativeiro no Brasil. Disponível em: <<http://www.redmanglar.org/redmanglar.php> > acesso em: 06 de outubro de 2008.

KAZI, T.G. et al. Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 301-309, 2009.

LACERDA et al. Estudo das Áreas de Manguezais do Nordeste do Brasil, 2005. Disponível em: <http://www.abccam.com.br>. Acesso em: 06 de novembro de 2009.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*, Boca Raton, 7ª edição, CRC, 2000.

MARIANI, C. F. Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Sistemas Terrestres e Aquáticos da Universidade de São Paulo, 2006, Dissertação de Mestrado.

MEDEIROS, V. M. O uso de quimiometria em três estudos de dados ambientais multivariado envolvendo a temática qualidade de água. João

Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de Doutorado, 87p.

NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River Basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination*, 17, 269-278, 2008.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*, Campinas-SP, 3ª edição, Editora Unicamp, 2007.

OLIVEIRA, M. S. R. Estudo da Especificação de Metais Traço em Sedimentos de um Tanque de Cultivo de Camarão Marinho do Município de Santa Rita-PB. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. Dissertação de Mestrado. 2006.

PEIXOTO, S.; WASIELSKY, W.; CAVALLI, R. O.; SANTOS, M. H. S.; WASIELESKY, L. P. W.; SANTOS, M. H. S.; POERSCH, L. Diretrizes para o desenvolvimento responsável da carnicultura na região do estuário da lagoa dos patos, rio grande do sul, Brasil. *Revista Gestão Costeira Integrada*, 4, 2005.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos, *Química Nova*, 19 (3), 268-277, 1996.

PONTES, M. J. C. Algoritmo das Projeções Sucessivas para Seleção de Variáveis Espectrais em Problemas de Classificação. João Pessoa. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. Tese de Doutorado. 2009.

REID, M. K.; SPENCER, K. L. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment, *Environmental Pollution*, 157, 2275–2281, 2009.

ROCHA, J. C. et al. *Introdução à Química Ambiental*. Porto Alegre, Bookman, 2004.

SAKAN, S. M. et al. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments, *Journal of Environmental Management*, 90, 3382-3390, 2009.

SANTOS, J. S. et al. Estudo da Mobilização de Metais e Elementos Traços em Ambientes Aquáticos do Semi-Árido Brasileiro Aplicando Análises de Componentes Principais, *Química Nova*, 31 (5), 1107-1111, 2008.

SARAIVA, V. K. et al. Avaliação da qualidade de sedimentos – estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco, *Química Nova*, 32 (8), 1995-2002, 2009.

SCHENATO, R. B. et al. Dessorção de fósforo de sedimentos erodidos de solos de encostas sob diferentes condições de oxi-redução, *FertBio*, 2008.

SENA, M. M. et al. Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos, *Química Nova*, 23 (4), 547-556, 2000.

SIDDIQUE, A. et al. Heavy metal toxicity levels in the coastal sediments of the Arabian Sea along the urban Karachi (Pakistan) region, *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1406-1419, 2009.

SILVA, F. C. Manual de Análises Química de Solos, Plantas e Fertilizantes - EMBRAPA. Brasília-DF, 1999.

SILVA, H. K. P. Concentrações de Metais Pesados nos Sedimentos do Estuário do Rio Capibaribe, na Região Metropolitana do Recife (RMR) - Pernambuco, Brasil. Recife. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação de Mestrado. 2004.

SIPAÚBA-TAVARES, L. H. et al. Efeito do óxido de cálcio sobre variáveis limnológicas em viveiros de criação de *Piaractus mesopotamicus* (Pacu) e *Colossoma macropomum* (Tambaqui), *B. Inst. Pesca*, 32(2), 191-198, 2006.

SOJKA, M. et al. Application of multivariate statistical techniques to evaluation of water quality in the Mała Wełna River (Western Poland). *Environ Monit Assess*, 147, 159–170, 2008.

VEGA, F. A. et al. Enrichment of marsh soils with heavy metals by effect of anthropic pollution, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1056-1063, 2009.

WEINBERG, A. A.; ROCHA, I. P. Carcinicultura Brasileira: impactos econômicos e socioambientais, *Aquicultura e Pesca*, 38, 20-24, 2009.

ZIMMERMANN, C. M. et al. Avaliação da qualidade do corpo hídrico do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA), *Química Nova*, 31 (7), 1727-1732, 2008.