UFPB UEPB UERN UESC UFAL UFS UFRN UFS UFPI

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA / UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PROGRAMA REGIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E MEIO AMBIENTE

DIEGO PAIVA ZANETTI

A *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) é uma boa espécie indicadora da qualidade ambiental? Estudo de caso da Área de Proteção Ambiental do Rio Mamanguape – PB.

PRODEMA

João Pessoa-PB
2010

DIEGO PAIVA ZANETTI

A *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) é uma boa espécie indicadora da qualidade ambiental? Estudo de caso da Área de Proteção Ambiental do Rio Mamanguape – PB.

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Orientadora: Professora Dra. Ierecê de Lucena Rosa

João Pessoa – PB
2010

Z28c *Zanetti, Diego Paiva.*
A Crassostrea rhizophorae *(Guilding, 1828) é uma boa espécie indicadora da qualidade ambiental? Estudo de caso da área de proteção ambiental do Rio Mamanguape-PB / Diego Paiva Zanetti.-- João Pessoa, 2010.*
50f. : il.
Orientadora: Ierecê de Lucena Rosa
Dissertação (Mestrado) – UFPB/PRODEMA
1. Meio Ambiente. 2. APA – Área de Proteção Ambiental – Rio Mamanguape(PB). 3. Conservação ambiental. 4. Poluição.

UFPB/BC *CDU: 504(043)*

DIEGO PAIVA ZANETTI

A *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) é uma boa espécie indicadora da qualidade ambiental? Estudo de caso da Área de Proteção Ambiental do Rio Mamanguape – PB.

Dissertação apresentada ao Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente – PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção de grau de Mestre em Desenvolvimento e Meio Ambiente.

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

_____

Profa. Dra. Ierecê de Lucena Rosa - UFPB

Orientadora – Presidente

_____

Prof. Dr. Roberto Sassi – UFPB

Examinador

_____

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salada Toscano – UFPB

Examinadora

_____

Profa. Dra. Márcia Helena Pontieri - UFPB

Examinadora

Aos meus pais, Lorenzo e Vanilza pela oportunidade de ter sido educado por eles.

Aos meus irmãos de sangue e aos de consideração.

Aos meus filhos: Caio, Thiago e a pequena Gaia.

À minha mulher, Renata pelo seu amor e amizade.

Com amor,

Dedico

AGRADECIMENTOS

- À minha família, em especial aos meus pais, Lorenzo e Vanilza pelo amor, apoio e confiança;

- À minha mulher, Renata por TUDO;

- À professora Dra. Ierecê Lucena Rosa pela orientação, amizade e pela disposição;

- À professora Dra. Ilda Toscano por todas as contribuições para a realização deste trabalho e pela amizade;

- Aos amigos do antigo e presente PRODEMA pela amizade companheirismo e ajuda;

- Ao PRODEMA pela nova perspectiva de vida;

- Aos colegas Marília, Sara, Josias e Célio pela contribuição na realização do trabalho;

- Ao Sr. Arlindo de Mamanguape pela companhia, pelo direcionamento e principalmente pela amizade;

- Aos funcionários e responsáveis pela APA de Mamanguape pelo acolhimento e ajuda;

- Aos amigos do LAPEC e do LEQA , que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho;

- À Capes/UFPB pela bolsa concedida.

"Viver e não ter a vergonha de ser feliz

Cantar e cantar e cantar

a beleza de ser um eterno aprendiz

Eu sei que a vida deveria ser bem melhor

E será

Mas isso não impede que eu repita

É a vida é bonita e é bonita "

Gonzaguinha

RESUMO

As Áreas de Proteção Ambiental (APA) apresentam características que permitem atividades rurais, condicionadas pelas regras apresentadas em sua definição. O diagnóstico da emissão de poluentes é essencial onde existem tais atividades. O presente estudo tem como foco a APA da Barra do Rio Mamanguape, uma das áreas consideradas pelo Ministério do Meio Ambiente como prioritárias para conservação no Brasil. Na referida APA, concentram-se o esgotamento sanitário de algumas cidades da Paraíba, plantações de cana de açúcar e viveiros de camarões cujo processo de produção geram compostos químicos, dentre estes estão os metais pesados que quando carreados até os corpos d'água, podem comprometer a qualidade ambiental. Visando contribuir com informações técnicas e científicas sobre esse tópico na APA estudada, este trabalho teve como objetivo geral quantificar os teores de Cr, Pb e Ni sobre o sedimento e vísceras de ostras. Foram analisadas 72 amostras coletadas no período de Julho a Dezembro de 2009, englobando pontos de coleta do rio ao cordão recifal adjacente. Foram avaliados os parâmetros pH, oxigênio dissolvido, salinidade, temperatura e os teores dos metais Cr, Pb e Ni. A análise dos metais foi feita através da Espectrofotometria de Absorção Atômica de chama. A partir dos resultados e levando-se em conta as variáveis medidas, verificou-se que ha presença de traços dos vários metais estudados, porém em concentrações dentro dos limites estabelecidos pela Legislação brasileira em vigor. Os parâmetros ambientais estavam de acordo com a legislação, somente o Oxigênio Dissolvido que estava em não conformidade. Estudos adicionais se fazem necessários para melhor avaliar a ocorrência de metais pesados na área, utilizando outros organismos e ampliando o período amostral.

Palavras-chave: bioindicador, poluição, conservação ambiental, Área de Proteção Ambiental da barra do Rio Mamanguape - Paraíba

ABSTRACT

The Environmental Protection Areas (APA) has features that allow rural activities, conditioned by the rules presented in its definition. The diagnosis of emission of pollutants is essential where there are such activities. This study focuses on the APA Barra do Rio Mamanguape, one of the areas considered by the Ministry of Environment as priority for conservation in Brazil. In that APA concentrate the sewage of some cities in Paraíba, sugar cane plantations and shrimp farms whose production process generates chemical compounds, among these are heavy metals that when cars to water bodies can compromising environmental quality. To contribute to scientific and technical information about this topic in the APA study, this study aimed to quantify the overall levels of Cr, Pb and Ni on the guts of sediment and oysters. We analyzed 72 samples collected between Julys to December 2009, encompassing collection points to the line of the river adjacent reef. We evaluated the parameters pH, dissolved oxygen, salinity, temperature and levels of metals Cr, Pb and Ni. The metals analysis was performed by atomic absorption spectrometry and flame. From the results and taking into account the variables measured, it was found that there is presence of traces of various metals studied, but at concentrations within the limits established by Brazilian legislation in force. Environmental parameters were in accordance with the law, only dissolved oxygen that was not in compliance. Additional studies are needed to better evaluate the occurrence of heavy metals in the area, by other agencies and expanding the sample period.

Keywords: bioindicator, pollutions, environmental conservation, APA of Mamanguape River, Paraíba

SUMÁRIO

1. Introdução 4
2. Justificativa 7
3. Objetivos
   3.1 Objetivo geral 11
   3.2. Objetivos específicos 11
4. Fundamentação teórica 12
5. Aspectos metodológicos
   5.1 Área de estudo 19
   5.2 Espécie alvo 21
   5.3 Amostras de sedimentos e ostras 22
   5.4 Tratamento das amostras 24
   5.5 Tratamento estatístico 26
6. Resultado e discussão
   6.1 Resultados dados abióticos 28
   6.2 Resultados das analises de metais 31
7. Considerações finais 36

Bibliografia 37

LISTA DE FIGURAS

Páginas

Figura 1.	Potenciais vias para o movimento de agrotóxicos dentro e através de componentes do ciclo hidrológico. Fonte: Majewski e Capel (1995).	14
Figura 2.	Localização dos locais de amostra (acessado dia 09/04/2010)	21
Figura 3.	Vista parcial da Gamboa dos Tavares, APA da barra do rio Mamanguape PB. Foto: Diego Zanetti	23
Figura 4.	Vista parcial da Gamboa de Marcação, APA da barra do rio Mamanguape PB. Foto: Diego Zanetti	24
Figura 5.	Vista parcial da Gamboa do Brejinho, APA da barra do rio Mamanguape,PB. Foto: Diego Zanetti	24
Figura 6.	Vista parcial da Gamboa dos tanques, APA da barra do rio Mamanguape, PB. Foto Diego Zanetti	24
Figura 7.	Vista parcial do cordão recifal, APA da barra do rio Mamanguape, PB. Foto: Diego Zanetti	25
Figura 8.	Vista parcial do Recife de Coquerinhos, APA da barra do rio Mamanguape, PB. Foto: Diego Zanetti	25
Figura 9.	Gráfico de dispersão dos dados de salinidade e OD ao longo do gradiente de temperatura encontrado na APA Barra de Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009.	30
Figura 10.	Gráfico resultante da Análise de Correspondência realizada para o mês de coleta e dados abióticos (salinidade, temperatura, O.D. e pH), coletados na APA Barra do Rio Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009.	31
Figura 11.	Curva analítica do Cromo	32
Figura 12.	Curva analítica do Chumbo	32
Figura 13.	Curva analítica do Níquel	32

LISTA DE TABELA **Página**

Tabela 1.	Média e desvio padrão dos dados abióticos obtidos na APA da barra do rio Mamanguape, PB entre Julho e Dezembro de 2009	25
Tabela 2.	Matriz de Correlação de Spearman, calculada para os dados abióticos (mês de coleta, estação, salinidade, temperatura, oxig. , pH e pluviosidade) coletados na APA Barra do Rio Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009	29
Tabela 3.	Proposta de tolerância de metais pesados em solos e sedimentos (CONAMA proposta 02000.000917/2006-33)	33
Tabela 4.	Os limites de tolerância para moluscos bivalves indicados de acordo com Food and drink Administration (FDA) Guidance documente * e Associação Brasileira das indústrias de alimentos ABIA ** (Curtius et al . 2003)	34

LISTA DE SIGLAS

AAGISA	Agência de Águas, Irrigação, Saneamento do Estado da Paraíba
AAS	*Atomic Absorption Spectrometry*
ABIA	Associação Brasileira das indústrias de alimento
AESA	Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba
ANA	Agência Nacional das Águas
APA	Área de preservação Ambiental
CCMM	Conselho Canadense do ministério do
CETESP	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CERH	Comitê das Bacias Hidrográficas do Litoral
CONAMA	Conselho Nacioal de Meio Ambiente
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FDA	*Food and Drug Administration*
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
LACCQS	Laboratório de Compostos de Coordenação de Química de Superfície
LD	Limite de detecção
NEPREMAR	Núcleo de Estudos e Pesquisas dos Recursos do Mar
O.D.	Oxigênio Dissolvido
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
WHO	*World Health Organization*

1. Introdução

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, dentre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aqüicultura, a harmonia paisagística, entre outros. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos. (Sperling 1993).

As pressões sobre a demanda de água, em função do crescimento populacional e da redução da quantidade e da qualidade dos mananciais, exigem a necessidade de se criar uma gestão de precaução, racionalidade e parcimônia na utilização desse recurso, para que as necessidades dessa e das futuras gerações humanas e demais espécies do nosso planeta possam ser satisfeitas (Soares *et al*, 2004).

No Estado da Paraíba, estas pressões estão muito evidentes principalmente na faixa litorânea, onde a degradação da Mata Atlântica ocorrida ao longo do tempo deu lugar as plantações de cana-de-açúcar, a exploração madeireira, o crescimento imobiliário e mais recentemente o cultivo de camarões. Conforme mostrado por Tabarelli *et al* (2006), a Mata Atlântica na região está reduzida à pequenas ilhas bastante vulneráveis, que hoje, no conjunto, somam 656 Km² dentro de uma área total de 56.585 Km², significa 1,16 % da área total do Estado.

Dentro do universo de 1,16% remanescentes, encontra-se a Área de Preservação Ambiental (APA) do Rio Mamanguape, que possui 14.460 ha e foi criada pelo Decreto No. 924 de 10 de setembro de 1993. A referida APA está situada no litoral norte da Paraíba, a aproximadamente 50 km de João Pessoa, sendo formada pelos estuários dos rios Mamanguape, Miriri e Estivas, partes dos municípios de Rio Tinto, Marcação, Baía da Traição e Lucena, incluindo ainda alguns aglomerados e vilas dependentes da exploração dos recursos naturais locais e de atividades agropecuárias. (Alves *et al*, 2003).

As Áreas de Proteção Ambiental (APA) apresentam características que permitem atividades rurais, condicionadas pelas regras apresentadas em sua definição. Contudo, devem ser incorporados instrumentos que auxiliem a sociedade e os órgãos gestores a definirem estratégias voltadas à gestão das potencialidades do ambiente, das realidades econômicas e dos anseios sociais (Sachs, 1993).

A área da APA sofreu forte alteração nas formas de posse e uso de terra, associada à grande expansão da cana de açúcar, verificada nas décadas de 70 e 80, pós-crise do petróleo com a criação do *Pró-Àlcool*, programa que dentre outras coisas, produziu tecnologia para a

correção de solos, o que fez a monocultura de cana migrar dos fundos dos vales úmidos e férteis, para todo o litoral e brejos do Estado. Isso acarretou num incremento de área cultivada de aproximadamente 20.000 ha (em 1970) para 143.000 ha (fim dos anos 80), um aumento percentual em torno de 623 % e que continuou crescendo em uma escala menos agressiva até os tempos atuais, segundo o relatório final da caracterização ambiental e socioeconômica da região estuarina do Rio Mamanguape, realizado pelo Ibama em 1991 (Rodovalho, 2003).

Atualmente, o Brasil se encontra em um novo *boom* de crescimento da produção de cana-de-açúcar e seu beneficiamento, sendo a causa o aumento pela demanda de biocombustíveis. (Fonseca *et al*, 2008)

A porção estuarina da APA apresenta-se como um dos mais preservados do Estado, apesar da influencia antropica com a retirada de madeira pelos ribeirinhos, do cultivo da cana-de-açúcar e da recente implantação da carcinicultura (Alves *et al.* 2003). A contaminação gerada pelos produtos provenientes da agroindústria canavieira, associada ao desmatamento do manguezal, tem ocasionado transformações que se refletem na redução da produção pesqueira e no assoreamento do leito do rio. (Alves *et al*.,2005). As ilhas e "croas" (bancos areno-lodosos) também vêm sofrendo transformações em função do assoreamento do leito do rio, o qual se torna cada vez mais evidente (Nishida *et al*, 2008).

Não existem atividades industriais significativas na área, desde o fechamento da indústria de tecidos de Rio Tinto ocorrido em 1986.

Com a substituição das matas originais por monoculturas de cana-de-açúcar e seus processamento, o inchaço das cidades adjacentes a Bacia hidrográfica que deposita parte do seu esgoto sanitário *in natura* dentro dos corpos d'água e a presença dos viveiros de camarão na área, faz-se necessário uma avaliação da qualidade ambiental.

A análise de água e sedimentos é importante na avaliação da contaminação ambiental por metais pesados, mas não fornecem dados continuados, nem mesmo a sua ocorrência na teia alimentar. Tais análises tornam-se particularmente relevantes tendo em vista o crescimento alarmante no uso de agrotóxicos no Brasil, um aumento de 700% nos últimos anos, enquanto a área agrícola aumentou muito menos no mesmo período (Spadotto *et al*, 2004).

Para melhor embasar as análises, é necessário correlacionar os poluentes químicos, o ambiente em que estes poluentes se encontram e são liberados, bem como a biota presente no ecossistema, para ter uma idéia mais continuada da permanência destes poluentes no ambiente (Guimarães *et al*, 2008). O estudo de concentrações em animais é bastante indicado pela

bibliografia para este monitoramento, pois, são funcionais em medidas de metais pesados em ambientes aquáticos (Davis, 1995).

Em se tratando de ambientes aquáticos, um método muito utilizado e adequado é o estudo em indicadores biológicos, que são definidos como: "organismos que dão resposta a um contaminante ambiental ao nível individual, que podem ser medidos no organismo ou na matriz biológica, indicando um desvio do estado normal que não pode ser detectado no organismo intacto. Ou seja, são medidas de fluidos corporais, células, tecidos e organismo completo, que indicam, em termos bioquímicos, celulares, fisiológicos, comportamentais ou energéticos, a presença de substâncias contaminantes ou a magnitude da resposta do organismo alvo a presença destes poluentes." (Livingstone, 1993).

Animais bioindicadores são utilizados em pesquisas desenvolvidas em ambientes aquáticos de todo o mundo. Como exemplo, destacamos o trabalho realizado em Hong Kong com os tecidos moles e com as conchas do molusco *Pernas veridis* na identificação de metais pesados em áreas que recebem efluentes urbanos e industriais, mostrando a diferença de concentrações entre áreas impactadas e áreas de controle (Nicholson *et al*, 1992) e o estudo desenvolvido na Nigéria, utilizando o gastrópode *Tympanotonus fuscatus*, a água e o sedimento para verificação da concentração de metais pesados, que foram por sua vez constatadas em concentrações superiores a permitida pela legislação. (Davies *et al*, 2006).

No Brasil, existem trabalhos realizados em várias regiões, como por exemplo, o estudo realizado em Goiás que realizou o biomonitoramento da qualidade das águas utilizando macroinvertebrados bentônicos (Monteiro *et al*, 2007) e a pesquisa desenvolvida na região Nordeste, onde foi monitorada a contaminação por elementos traço em ostras comercializadas em Recife, Pernambuco, Brasil (Cavalcanti 2003).

Dada a importância dos ecossistemas abrangidos pela APA de Mamanguape e a relevância sócio-econômica da mesma, o presente trabalho busca contribuir com as iniciativas de gestão e manejo daquela área e tem como foco as seguintes perguntas: (1) ocorre ou não a presença ou não de metais pesados na área? (2) Caso sim, como se concentram no corpo d' água adjacente às lavouras de cana, ao longo do estuário e no cordão recifal localizado próximo à desembocadura do rio?

2. Justificativa

O diagnóstico da emissão de poluentes é essencial para todas as áreas onde existe a atividade humana, principalmente quando se trata de áreas sob proteção legal, como é o caso da Área de Proteção Ambiental (APA) da Barra do rio Mamanguape.

No presente estudo, a escolha da área deu-se devido à importância do mosaico constituído pelos seus diversos hábitats e da diversidade de espécies que abriga, fatos esses que levaram o Ministério do Meio Ambiente a considerá-la como uma das áreas prioritárias para conservação (Ministério do Meio Ambiente 2002). Além disso, conforme indicado por Nishida *et al.* (2008), na referida APA existem várias comunidades tradicionais e povos indígenas que subsistem dos recursos naturais.

Existem diversas maneiras de identificar e calcular impactos ocasionados em corpos d' água. Uma delas é a utilização de espécies animais como bioindicadoras da qualidade ambiental, porém, esta se diferencia por dar uma idéia prolongada e seqüencial desses impactos. Por essa razão, tem se difundido através de estudos realizados em todo o mundo (Davis, 1995).

As vantagens comparativas de utilizar indicadores biológicos de qualidade de água com relação aos parâmetros físicos e químicos segundo Callisto *et al*. em 2001 são: (1) os indicadores físicos e químicos de qualidade de água não terão nenhuma utilidade para determinar estressores imprevisíveis. Eles são altamente específicos, o que é uma desvantagem quando um estressor não pode ser identificado antecipadamente; (2) os indicadores biológicos são menos específicos que os indicadores físicos e químicos, e são suscetíveis a uma grande variedade de estressores; (3) os indicadores biológicos devem ser sempre utilizados quando se pretende proteger a função de um ecossistema, e também para monitoramento ambiental em grande escala; (4) as alterações físicas e químicas na qualidade da água afetam diretamente o equilíbrio biológico das comunidades constituintes desses ecossistemas, interferindo na abundância e na composição das espécies, na produtividade primária e na função do ecossistema; (5) o próprio processo de seleção natural das espécies requer que as mesmas se adaptem às condições ambientais locais, características dos diversos ecossistemas aquáticos regionais; (6) os indicadores biológicos de qualidade de água permitem a avaliação da qualidade da água *in loco* através do uso de organismos testes, como por exemplo, moluscos. Os moluscos são filtradores e acumulam o que está em solução na coluna d'água, incorporando em seus tecidos pesticidas, metais pesados, e patógenos, cujas

concentrações podem ser determinadas posteriormente através de análises laboratoriais; (7) rapidez e eficiência na obtenção de resultados; (8) exigem, em geral, um aparato de coleta relativamente barato, sendo que, ao mesmo tempo, podem fornecer resultados rápidos e precisos, facilitando o trabalho no campo e otimizando a relação custo/beneficio.

Não obstante, conforme assinalado por Goldberg *et al*. (2000), falhas no uso de espécies animais para detecção de metais pesados existem, a grande maioria delas relacionada a elementos antes não considerados como, por exemplo, a quantidade de hormônios de crescimento utilizados na agricultura.

No Brasil, a abordagem utilizando indicadores biológicos é bastante difundida, principalmente em bacias hidrográficas com a presença da ação do homem. Entre eles estão o estudo de determinação de elementos traço em amostras de água do mar e sedimento, mexilhão e ostras, na região costeira de Santa Catarina – SC (Seibert, 2002) e o trabalho voltado para a detecção de contaminantes em espécie bioindicadora *(Corbicula fluminea),* no Rio Ribeira de Iguape – SP (Guimarães *et al*., 2008).

Com relação à agricultura e, principalmente, à monocultura de cana de açúcar, é importante destacar que não apenas a parte da lavoura impacta o ambiente, mas também o beneficiamento. O aproveitamento agrícola dos resíduos da agroindústria sucroalcooleira no Brasil se constitui numa prática bastante generalizada, tanto no caso dos efluentes líquidos, principalmente a vinhaça, como também nos sólidos, como a torta de filtro (Polo *et al.,* 1988).

A utilização intensiva da vinhaça nos solos cultivados com cana-de-açúcar surgiu devido à produção de mais de 150 bilhões de litros desse resíduo por safra, ou seja, cerca de 1.000 L de efluentes líquidos por tonelada de cana-de-açúcar moída (Rodella *et al*, 1977), que anteriormente eram, em grande parte, despejados nos rios e lagoas nas redondezas das usinas e destilarias. Em relação à torta de filtro, este passou a substituir parcialmente a adubação mineral (Orlando *et al.,* 1983).

Em estudo sobre esse tópico, Ramalho *et al* (2001) registraram concentrações totais de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solos e constataram que estes não atingiram níveis críticos, correspondentes à faixa de concentração acima da qual a toxicidade é considerada possível. Com relação à vinhaça, utilizada em larga escala, relataram (Ramalho *et al*., *op. cit*.) que esta não alterou significativamente os teores de metais pesados nos solos, trazendo baixos riscos de contaminação.

E importante ressaltar que o Rio Mamanguape sofre o risco de contaminação por estes insumos, pois no seu percurso existem diversas áreas antropizadas . A nascente do Rio Mamanguape esta localizado a noroeste do município de Campina Grande, na localidade

conhecida como Lagoa Salgada, a mais de 500 metros de altitude. Em seu alto curso drena o Planalto da Borborema, onde corre aproximadamente na direção oeste-leste, até o município de Mulungu, a partir de onde se orienta em direção sudoeste-nordeste, até receber o rio Araçagi, seu mais importante afluente, a oeste da vila do mesmo nome. Para o mar toma novamente uma direção aproximadamente oeste-leste (Andrade, 1957). Recebe águas da região do Brejo e juntamente com seus afluentes, drena os municípios de Mamanguape, Guarabira, Serraria, Pilões, Areia, Alagoa Grande, Alagoa Nova, em quase toda a sua extensão, a parte meridional do Município de Bananeiras, e a porção Setentrional de Campina Grande (COSTA, 1986).

O curso do rio percorre parte do estado da Paraíba, que tem o índice de esgotamento sanitário, segundo pesquisa realizada pelo IBGE em 2008, de 20,2% das residências do estado são contempladas com o saneamento básico, isto significa que 79.80% do esgoto gerado pelas cidades são despejados *in natura* e chegam até os cursos d'água.

Não obstante, existe a necessidade de estudos adicionais e complementares sobre o assunto. Especificamente no caso da APA da barra de Mamanguape, novas informações devem ser buscadas, no sentido de auxilar na sua gestão. Destaca-se que inexistem estudos publicados sobre concentrações de metais pesados na área.

Informações como as que serão geradas no presente estudo devem também ser repassadas ao Conselho Gestor da bacia hidrográfica, no sentido de facilitar o gerenciamento ambiental da área (ver Remoundou *et al.*, 2009).

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Contribuir com a gestão da Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape, PB, através de estudo pioneiro acerca da concentração dos metais níquel, cromo e chumbo, utilizando o indicador biológico *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) e o sedimento como parâmetros de qualidade ambiental.

3.2 Objetivos específicos

- Verificar a presença de metais pesados nas ostras e no sedimento;
- Avaliar a concentração dos metais pesados; Cr, Pb e Ni em ostras e no sedimento;
- Comparar os dados obtidos com a legislação brasileira pertinente

4. Fundamentação teórica

A Área de Proteção da barra do rio Mamanguape tem sido objeto de vários trabalhos, englobando diversos temas. Entre estes, o mais completo e abrangente foi o "Estudo da biodiversidade da área de proteção ambiental Barra do Rio Mamanguape.". Tal projeto foi executado por uma equipe multidisciplinar de professores e estudantes da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), através do Núcleo de Estudos e Pesquisas dos Recursos do Mar (NEPREMAR) e dos departamentos de Sistemática e Ecologia e Geociências, a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), do IBAMA, do Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas (Zoologia) da UFPB e do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA), este último de caráter interinstitucional. (Rosa & Sassi 2002)

No referido projeto, foram estudados grupos selecionados da flora e da fauna (microplâncton e fitoplâncton, pteridófitas, macroalgas, invertebrados bentônicos, insetos, anfíbios, répteis, peixes e mamíferos), bem como as características físico-ambientais da APA, incluindo a climatologia, geologia/geomorfologia, hidrografia, estruturas e características fitossociológicas do bosque de mangue. Por sua abrangência e interdisciplinaridade, esse estudo tem relevância como documento essencial para ordenamento da ocupação e atividades humanas na sua área de domínio e para definir ações visando à conservação e o uso sustentado da sua biodiversidade.

Um passo importante para a APA de Mamanguape foi a criação do Comitê das Bacias Hidrográficas do Litoral Norte, justificada pela Lei no 9.433/97 da Política Nacional de Recursos Hídricos, que institui no seu artigo 1º, inciso VI: "*a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades*". Sendo assim, a criação do Comitê das Bacias Hidrográficas do Litoral Norte (tendo como área de atuação o somatório das áreas geográficas das bacias dos Rios Mamanguape, Camaratuba e Miriri), além de oportuna é uma exigência legal.

Esta exigência tem fundamento, entre outros aspectos, no fato da água ser considerada hoje limitada, exercer uma influência decisiva na qualidade de vida das populações e ser dotada de um valor econômico. Esta deve ser, portanto, gerenciada de forma racional para atender aos seus múltiplos usos. Neste contexto, o Comitê de bacia é um importante instrumento para a política de gestão participativa, na medida em que as ações direcionadas à

bacia ou grupo de bacias hidrográficas serão discutidas com os diversos setores da comunidade, através de suas representações nos Comitês.

Os Comitês das Bacias Hidrográficas assumiram um importante marco na história do uso das águas no Estado da Paraíba, em sintonia com o arcabouço legal e institucional desencadeado pela Constituição Federal de 1988; pela já comentada Lei nº 9.433/97; pela Lei nº 9.984/00, que criou a Agência Nacional das Águas – ANA e vários dispositivos legais criados pelo Estado da Paraíba, tais como: a Lei nº 6.308/96 (da Política Estadual de Recursos Hídricos); a Lei nº 6.544/97 que criou a Secretaria Extraordinária do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e Minerais – SEMARH; e a Lei nº 7.033/01 que criou a Agência de Águas, Irrigação, Saneamento do Estado da Paraíba – AAGISA; como também a Resolução Nº 05 de 2000 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos; e recentemente a Resolução N° 01 de 2003 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos da Paraíba.

Um importante trabalho confronta as perspectivas da sustentabilidade ambiental em relação à contaminação química da água e os desafios necessários para a adequação do padrão de potabilidade de água do país (Neto *et al*, 2007), onde se considera preocupante a presença de novos contaminantes orgânicos e inorgânicos nos mananciais (agroquímicos, metais pesados, disruptores endócrinos), podendo resultar em danos à saúde humana. Os referidos autores Neto *et al*, *op. cit*.) discutem os parâmetros normativos da água quanto à evolução do padrão brasileiro, o paradigma da sustentabilidade e a política nacional de recursos hídricos, além de contextualiza os impactos ao ambiente e riscos à saúde das populações, decorrentes da presença de contaminantes químicos nas águas, sobretudo naquelas utilizadas para consumo humano.

Para ilustrar estes possíveis impactos, Armas (2005) publicou informações sobre o histórico de utilização de pesticidas nas monoculturas de cana de açúcar, bem como os tipos de agrotóxicos utilizados neste cultivo e como estes compostos chegam até os recursos hídricos de maneira direta ou indireta.

Segundo aquele autor (Armas, 2005) os principais contaminantes de origem agrícola são os resíduos de fertilizantes e os agrotóxicos, que, quando aplicados sobre os campos de cultivo, podem atingir os corpos d'água (1) diretamente, através da água da chuva e da irrigação, ou indiretamente através da percolação no solo, chegando aos lençóis freáticos, ou (2) indiretamente, através da volatilização dos compostos aplicados nos cultivos e pela formação de poeira do solo contaminado e/ou da pulverização de pesticidas, que podem ser transportados por correntes aéreas e se depositarem no solo e na água, distante das áreas onde foram originalmente usados, como pode ser visto na Figura 01.

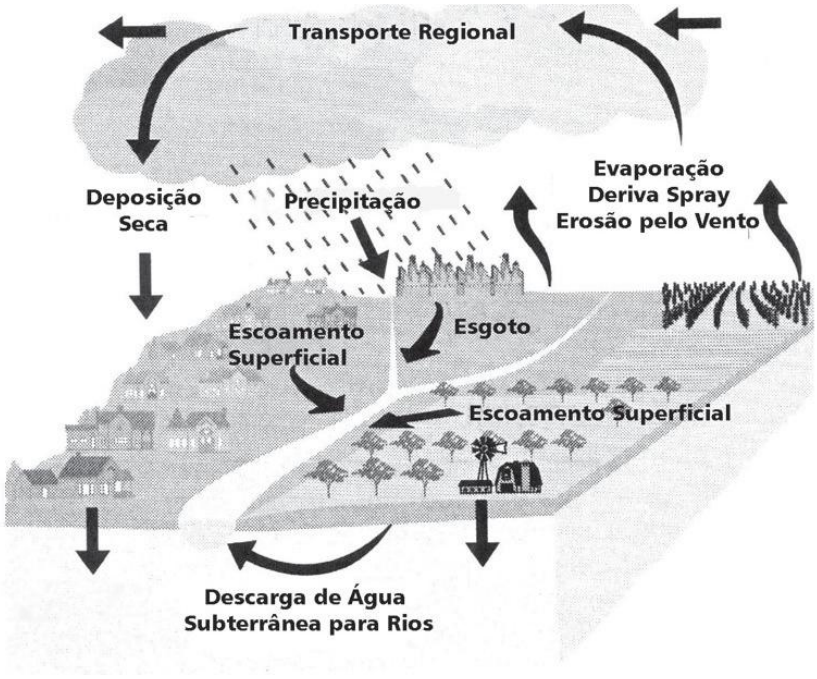

Figura 1. Potenciais vias para o movimento de agrotóxicos dentro e através de componentes do ciclo hidrológico. Fonte: Majewski & Capel (1995).

A principal atividade agrícola da APA da barra do rio Mamanguape consiste na monocultura da cana de açúcar, tendo ocorrido ao longo dos anos supressão da mata original. Tais aspectos podem desencadear sérios impactos nos recursos hídricos da área e, por conseqüência, nos recursos pesqueiros. (Nishida *et al*.2008).

Os organismos aquáticos podem incorporar vários tipos de contaminantes tais como agrotóxicos, bifenilas policloradas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros, transformando as espécies com a capacidade de tolerar altas concentrações destes poluentes em indicadoras biológicas. Tais impactos podem ser estudados através de filtradores resistentes à toxina, ou através da cadeia alimentar, por meio de um processo denominado biomagnificação, que implica no acúmulo crescente de substancias tóxica dos níveis mais baixos para os mais elevados da cadeia trófica, podendo atingir o ser humano (Goulart *et al*. 2003).

Na composição química de alguns agrotóxicos pode-se encontrar metais pesados sendo utilizados como transportadores da toxina para o interior dos organismos, isto acontece devido ao seu alto poder de lipossolubilidade. O excesso destes compostos, em geral, é carreado para os cursos de água (Goulart *et. al. op. cit*).

No caso dos metais pesados, algumas características intrínsecas são importantes para determinar a biodisponibilidade destes compostos e seu potencial de contaminação. Os metais

pesados de maior lipofilidade, por exemplo, apesar de serem facilmente bioacumulados, são pouco solúveis em água e uma vez lançados nos ecossistemas aquáticos tendem a ser depositados no sedimento. Os metais pesados mais lipofílicos também apresentam uma menor tendência de se moverem através do solo em direção às águas subterrâneas, pois, uma vez lançados no solo se ligam às partículas de matéria orgânica presentes no sedimento e dificilmente são re-mobilizados, esses tendem a se acumular no sedimento com uma quantidade de matéria orgânica relativamente alta (mais de 1%) (Silva *et al*. 2007).

A presença de agrotóxicos utilizados na agricultura de cana de açúcar nas mediações da APA de Mamanguape é citada pela primeira vez por Watanabe em 1994, o mesmo acontece nos relatórios realizados pela Embrapa dez anos depois e que cita o mesmo trabalho indicando a presença destes compostos na área (Frighetto *et al.* 2004).

A ação adversa dos compostos químicos é compartilhada por numerosos produtos químicos naturais/sintéticos e metais pesados, que afetam o sistema endócrino de invertebrados e vertebrados, prejudicando, entre outras coisas, a normalidade da função reprodutiva (Degen *et al*. 2000).

A toxicidade reprodutiva dos produtos denominados desorganizadores endócrinos, ou interferentes hormonais, ocorre em concentrações tão baixas quanto partes por bilhão (ppb) e partes por trilhão (ppt). Nestas concentrações são capazes de inibir a fertilidade, produzindo alterações morfológicas, fisiológicas e comportamentais, que se expressam como feminização, masculinização e hermafroditismo, e que são irreversíveis quando a exposição ao produto tóxico ocorre em períodos críticos, como o desenvolvimento pré-natal e no neonato (Myers, 2003).

Em relação à produção científica assuntando metais pesados é extensa e difundida em todo o mundo, não somente por causa da agricultura e do esgotamento sanitário, mas também por outras atividades antrópicas.

No trabalho de Ünlü S. *et al* (2007), os autores verificaram a presença de metais pesados (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) no Golfo da Turquia vindos de produções industriais, em grandes quantidades, e desta forma levando a possíveis danos a saúde humana e do ecossistema. Os autores identificam as concentrações, mas não descreveram os efeitos da toxidade por estes metais.

Em outra produção, a partir de dados coletados no Japão, foi desenvolvido um estudo acerca de mercúrio e outros metais pesados em vísceras e concha de *Mytilus edulis*. Nesta publicação os autores analisaram comparativamente uma área controle e uma impactada, e

concluíram existia diferença entre as duas áreas e que mesmo os locais sem interferência antrópica possuíam traços de metais (Szefer *et al.* 1999).

Em trabalho publicado em 2006 sobre invertebrados aquáticos como acumuladores de metais essenciais (quando absorvidos em pequenas quantidades) ou não essenciais (os quais têm o potencial de causar efeitos tóxicos mesmo em pequenas quantidades), o autor descreve que a parte do corpo dos animais estudados que possue maior capacidade de acumular metais pesados são as vísceras, que demonstraram grande variabilidade entre as taxas de metais. (Rainbow, 2006).

Os estudos de metais pesados podem ser feitos com diversos tipos de amostras, sendo mais comum em amostras de água, sedimento e amostras biológicas como peixes e alimentos. Atualmente existem trabalhos com ênfase na determinação de metais pesados, uma vez que despertam grande interesse devido aos impactos gerados (Bocalon, 2007).

Para a realização de um estudo mais completo sobre os impactos dos metais pesados em um ambiente é necessário trabalhos que envolvam amostras de ; água, sedimentos e animais indicadores, para se obter uma estimativa continuada da ação destes metais.

Em se tratando de ambientes aquáticos a utilização de bioindicadores é uma ferramenta fundamental para avaliar qualidade de água. Nessa direção, Goulart *et al*. (2003) classificam os invertebrados segundo à tolerância frente a adversidades ambientais, classificando os macroinvertebrados bentônicos em três grupos principais: organismos sensíveis ou intolerantes, organismos tolerantes e organismos resistentes.

Os organismos sensíveis atingem principalmente representantes das ordens de insetos aquáticos Ephemeroptera, Trichoptera e Plecoptera, e são caracterizados por organismos que possuem necessidade de elevadas concentrações de oxigênio dissolvido na água. Normalmente são habitantes de ambientes com alta diversidade de hábitats e microhábitats.

Os organismos tolerantes são formados por uma ampla variedade de insetos aquáticos e outros invertebrados, incluindo moluscos, bivalves, algumas famílias de Diptera, e principalmente por representantes das ordens Heteroptera, Odonata e Coleoptera, embora algumas espécies destes grupos sejam habitantes típicos de ambientes não poluídos.

Os organismos resistentes são formados por organismos extremamente tolerantes, por isso são chamados de resistentes. É formado principalmente por larvas de Chironomidae e

outros Diptera e por toda a classe Oligochaeta. Estes organismos são capazes de viver em condição de anóxia (depleção total de oxigênio) por várias horas, além de serem organismos detritívoros, se alimentando de matéria orgânica depositada no sedimento, o que favorece a sua adaptação aos mais diversos ambientes. Tanto os Oligochaeta quantos os Chironomidae são organismos que não possuem nenhum tipo de exigência quanto à hábitats e microhábitats. (Goulart *et al*,. 2003)

Muitos trabalhos tratam de temas da bioindicação. Por exemplo, Turecnk (2006) avaliou, ao longo de um ano, as concentrações de metais pesados em tecidos de ostras em 4 pontos da Baía da Babitonga, litoral Norte de Santa Catarina, em estruturas de cultivo. Nesse estudo, foram medidos os parâmetros físico-químicos da água, incluindo os metais arsênio, cádmio, cobre, níquel e zinco no sedimento, na água e no tecido das ostras. As concentrações encontradas no trabalho estavam a cima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira. `

Outras publicações objetivaram a determinação de metais pesados nos tecidos de moluscos bivalves (e.g., Goldeberg 1986; Callisto *et al*. 2003; Guimarães *et al.* 2008) e forneceram algumas informações a respeito dos níveis de contaminação do ambiente pesquisado, mostrando que tais organismos acumulam com eficiência em seus tecidos as substâncias tóxicas presentes no ambiente aquático.

De um modo mais geral, a EMBRAPA (2008) divulgou informações acerca do tópico "Organismos Bentônicos – biomonitoramento da qualidade da água"; para alguns tipos de estudo, este livro traz informações importantes dos tipos de animais a serem utilizados e as metodologias existentes.

Cada vez mais há uma necessidade de implementar banco de dados com informações referentes aos biomonitoramentos em diferentes partes do mundo que possam servir de base de comparação e histórico, para detectar a exposição destes organismos a compostos químicos e detectar os danos potenciais para todos na teia alimentar, incluindo os seres humanos.

5 Aspectos metodológicos

5.1 Área de estudo.

O presente estudo foi realizado no estuário do Rio Mamanguape e no ambiente recife adjacente. A área de influência do estuário do Rio Mamanguape constitui uma Área de Proteção Ambiental (APA) criada pelo Decreto Nº 924 de 10 de setembro de 1993. A área possui 14.460ha, e está situada no litoral norte da Paraíba, a aproximadamente 50 km de João Pessoa nas coordenadas 6º43'2" e 6º51'54" S e 34º54'4" e 35º7'46" W (Figura 1), sendo formada por uma vasta extensão de estuários, ilhas, croas (bancos areno-lodosos) e mais externamente, na foz, uma barreira de recifes, que se apresenta na forma de um extenso paredão. Fazem parte da APA os municípios de Rio Tinto, Marcação, Baía da Traição e Lucena, incluindo ainda alguns aglomerados e vilas dependentes da exploração dos recursos naturais locais e de atividades agropecuárias. (Alves *et al*, 2003, Alves *et al*., 2005)

O regime de chuvas e divido em dois momentos;

Estação seca que tem início em meados de setembro e estende-se até fevereiro, sendo outubro e novembro os meses mais secos, ocorrendo, nesta época, um pequeno aumento da temperatura, com a média em torno de 26ºC. Todavia, no período de dezembro a fevereiro, é onde se verificam as temperaturas mais altas, que atingem cerca de 28ºC

Estação chuvosa que normalmente inicia-se em março e vai até agosto, retornando as condições de seca a partir de setembro. A média das temperaturas mínimas no período de chuva fica em torno de 23ºC e possuem seu ápice entre os meses de julho e agosto.

A área possui também um dos maiores índices pluviométricos do Estado que no ano de 2009 foi de 1500 ml/ano (Governo do Estado da Paraíba, 2010).

Devido à importância do mosaico constituído pelos seus diversos hábitats e da diversidade de espécies que abriga, o Ministério do Meio Ambiente considerou a Barra do Rio Mamanguape como uma das áreas prioritárias para conservação (Ministério do Meio Ambiente, 2002).

A porção estuarina da APA, que corresponde à sua maior extensão, tem suas margens ocupadas por cerca de 6.000ha de mangue bastante preservado, representando a maior área de manguezal do Estado da Paraíba (Alves *et al.* , 2003; Alves *et al*, 2005).

Apesar da maior visibilidade ser do ecossistema manguezal, o sistema recifal constitui uma das mais importantes características da APA de Mamanguape, na medida em que faz uma barreira com aproximadamente 10 km de comprimento e 30 m de largura à frente da foz

do estuário. Esse sistema recifal permanece preservado e pouco explorado pelas comunidades locais (Diegues 2007).

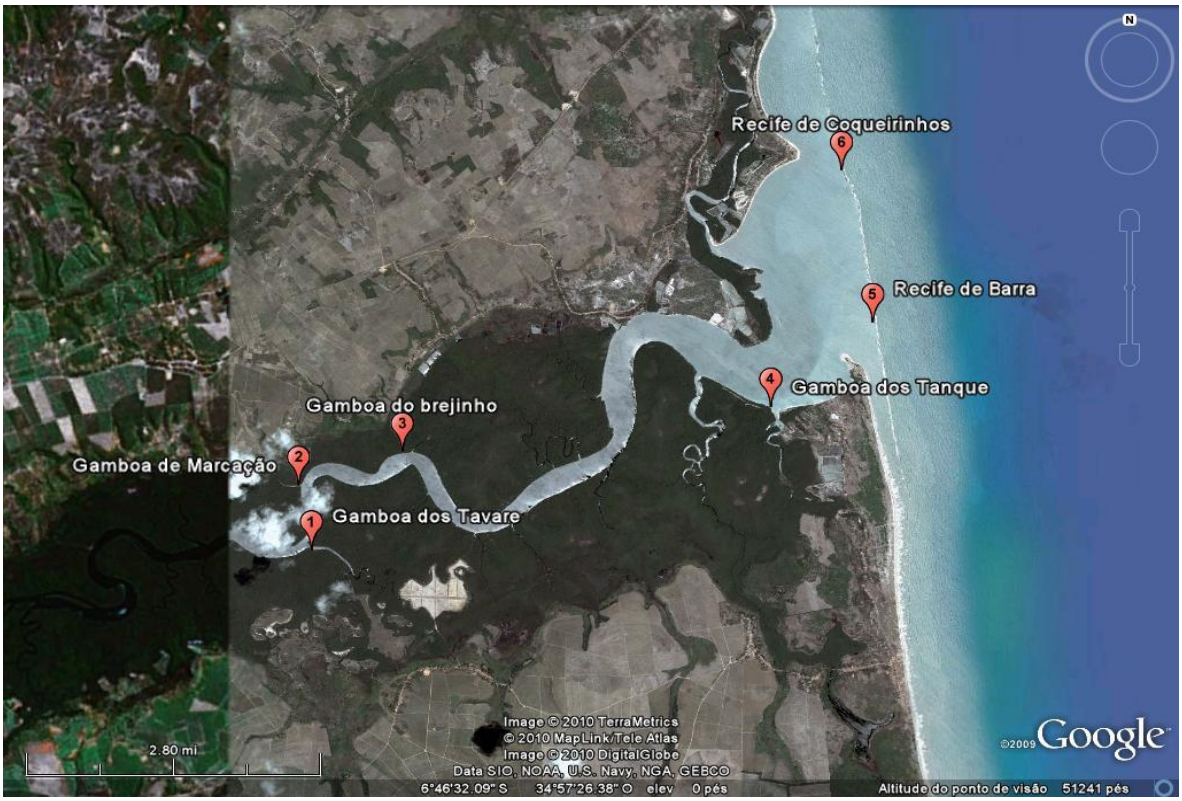

Figura 2 - Localização dos pontos amostrais, sobre mapa extraído do Googlewearth acessado dia 09/04/2010

5.2 Espécie Alvo

Crassostrea rhizophorae (Guilding 1828)

É um molusco bivalve da família Ostreidae, pode ser encontrado em regiões de clima temperado e tropical sendo uma espécie estuarina nativa da América do Sul com distribuição ao longo de toda a costa brasileira principalmente nos estados da região nordeste.

É um molusco classificado como eurialino e osmoconformista e apresenta uma coloração variando do branco até o cinza escuro, tendo uma das conchas fixa a substratos duros, que podem ser formações rochosas que ficam submersas na maré alta, no fundo do estuário, ancoradouro, pilar de ponte ou raízes de *Rhizophora mangle* (Gonçalves *et al*. 2007). É o bivalve que tem maior resistência à salinidade, o que permite uma distribuição bastante difusa em ambientes de diferentes salinidades como rio e recifes (Merino 1999).

Um fator que afeta diretamente a sua reprodução é o corte e a retirada da vegetação dos manguezais, pois este o local natural em que as ostras se fixam após a fase de larva. (Amaral, 2002).

Na área de estudo, as ostras, em relação ao preço de venda, é o molusco mais valorizado. A demanda é em geral maior durante o verão, quando ocorre um aumento acentuado de freqüentadores locais e de turistas na orla marítima, período em que os catadores têm a possibilidade de auferirem maiores preços aos produtos locais (Nishida *et al.* 2004).

5.3 Amostras de sedimentos e ostras.

As amostras de sedimento assim como os dados abióticos e as ostras foram coletados em 6 pontos identificados na figura 2 : Gamboa dos Tavares (Figura 3), Gamboa de Marcação (Figura 4), Gamboa do Brejinho (Figura 5), Gamboa dos Tanques (Figura 6), Recife de Barra (Figura 7) e Recife de Coqueirinho (Figura 8). A coleta de dados foi executada no período de Julho a Dezembro de 2009, sempre no período das marés de Sizígia entre 0.0m e 0.4 m (períodos mais secos da maré), pois dentre as características destes animais podemos citar que se fixam em raízes de *Rhizophora mangle* e no substrato, e durante o período seco ficam expostas.

A temperatura da água foi registrada por meio de termômetro simples, a salinidade na superfície através de refratômetro. O oxigênio dissolvido na superfície e o pH da água, foram medidos, respectivamente, através de oxímetro de campo e phgâmetro.

Figura 3. Vista parcial da Gamboa dos Tavares, APA da barra do rio Mamanguape, PB. Foto: Diego Zanetti

Figura 4. Vista parcial da Gamboa de Marcação, APA da barra do rio Mamanguape, PB.. Foto: Diego Zanetti

Figura 5. Vista parcial da Gamboa do Brejinho, APA da barra do rio Mamanguape, PB.. Foto: Diego Zanetti

Figura 6. Vista parcial da Gamboa dos tanques, APA da barra do rio Mamanguape, PB.. Foto Diego Zanetti

Figura 7. Vista parcial do cordão recifal, APA da barra do rio Mamanguape, PB. Foto: Diego Zanetti

Figura 8. Vista parcial do Recife de Coquerinhos, APA da barra do rio Mamanguape, PB.. Foto: Diego Zanetti

5.4 Tratamento das amostras

As amostras de ostras foram coletadas em campo acondicionadas em potes plásticos e congeladas para posterior analise em laboratório. O processo laboratorial iniciou com as amostras sendo lavadas em água corrente, e secas até apresentar peso constante, em estufa a 50ºC, sendo armazenadas em temperatura ambiente. Este procedimento foi feito para evitar a perda dos elementos por volatilização e manter os pesos das amostras condizentes com a umidade do ambiente. Após este procedimento, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, a fim de minimizar as contaminações pelo meio.

Para a realização da analise do material biológico (moluscos) foram selecionados somente os tecidos viscerais, onde o acumulo dos metais pesados é maior (Reeve 1994)

Em geral, a quantificação de metais em amostras biológicas implica em aquecimento da amostra na presença de um ácido oxidante. Desta maneira, torna-se possível oxidar completamente o material orgânico deixando os elementos a serem determinados em solução ácida, numa forma inorgânica simples e apropriada para a análise.

Os ácidos com propriedades oxidantes usados na decomposição das amostras biológicas são o nítrico, o sulfúrico e o perclórico. Estes ácidos podem ser utilizados sozinhos ou combinados uns com os outros sob temperatura ótima na oxidação dos constituintes da matriz biológica sem perda por volatilização.

No presente estudo, o ácido utilizado foi o nítrico, Merck, a uma temperatura de 95ºC controlada pela caixa digestora modelo TE – 008125 Tecnal , considerada totalmente adequada na oxidação dos constituintes da matriz biológica sem perda por volatilização.

O tempo de reação neste tipo de amostra é bastante variável. Por isto, o controle visual é muito importante, ou seja, enquanto houver a liberação de vapores de coloração amarronzada e amarelada a reação ainda estará ocorrendo.

O volume de ácido nítrico (65–69%) indicado para decomposição de amostras orgânicas é de 0,4 a 2,0 ml para cada 200 mg de amostra, dependendo da matriz. A massa apropriada de amostra orgânica é facilmente calculada com base em seu teor de carbono (Krug 2008), o teor de carbono em 100 mg de amostra de tecidos de ostras é de 46 mg de carbono puro.

Valendo-se desta informação foram necessários 500 mg de amostras de ostras, pesadas em balança analítica modelo FA2104 N, (este valor reflete aproximadamente 200 mg de carbono puro) para a decomposição com 10 ml de ácido nítrico (1:1) a uma temperatura de 95 ºC por aproximadamente 2 horas. Após este procedimento, foram adicionados 5 ml de peróxido de hidrogênio (Merck), e a mistura foi mantida a 95°C por mais ou menos uma hora.

Ao final desse procedimento, as amostras foram filtradas em filtro a vácuo para reter as partículas residuais, modelo 089 – crl FANEM, com papel Millipore 0,45 µm para reter partículas de grande porte que poderiam interferir na quantificação dos metais. Foram transferidas e aferidas em balão de 100 ml e armazenados até a determinação da concentração dos metais pesados (Pb, Cr e Ni)

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

As amostras de sedimento foram inicialmente secas em estufa a 50º C, trituradas em almofariz com auxílio de um pistilo de porcelana e peneiradas na fração menor que 75 μm, ficando prontas para serem digeridas de uma maneira mais uniforme e na parte analítica para a determinação de metais, pois estudos têm demonstrado que estes metais 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, 2008).

Para a determinação de metais pesados, as amostras foram submetidas à acidificação a quente (95ºC em caixa digestora) com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, por repetidas vezes; depois adicionou-se 10,0 mL de ácido clorídrico (Merck), sob aquecimento. Após esta etapa as amostras foram filtradas e aferidas com água deionizada em balão de 100 mL.

As soluções obtidas foram utilizadas para a determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica, fazendo uso de curvas de calibração relativas a cada elemento a partir dos valores de absorbâncias obtidos para um conjunto de padrões cujas concentrações foram previamente determinadas. O branco analítico foi feito com o mesmo método das ostras.

As medidas de metais pesados foram realizadas em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama modelo GBC 908 AA na Universidade Federal da Paraíba – UFPB no Laboratório de Compostos de Coordenação de Química de Superfície - LACCQS .

5.5. Tratamento estatísticos.

As variações nos dados abióticos (temperatura, salinidade, O.D. e pH) foram testadas através de correlação e análise de correspondência. Devido a não normalidade dos dados (teste de Shapiro-Wilks), utilizamos testes não-paramétricos. As variáveis foram analisadas com teste de correlação de Spearman e a semelhança nas suas variações foi explorada com Análise de Correspondência, que apresenta as proximidades e discrepâncias das variáveis num plano bi ou tridimensional. As análises estatísticas foram realizadas com 95% de confiança (resultados significativos quando $p<0,05$). Utilizou-se o Pacote Statistica 6.0 (StatSoft) para executar as análises.

6. Resultados e discussão

Para a identificação da bioconcentração de resíduos metálicos na APA de Mamanguape foi utilizado o molusco bivalve: *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) com alto valor comercial e bastante utilizado na alimentação das comunidades da APA (Rocha *et al* , 2008) e o sedimento.

A avaliação da contaminação química do ambiente por meio de bioindicadores requer a seleção de espécies capazes de acumular em seus tecidos os xenobióticos presentes na água, no sedimento e no alimento. A carga corpórea dessas espécies deve demonstrar uma correlação com as concentrações ambientais dos poluentes, indicando sua biodisponibilidade, mobilidade e trajetória, podendo ser assim utilizada em avaliações de risco ecológico para determinar a importância dos contaminantes químicos que afetam os ecossistemas aquáticos (Schletkat *et al*., 2002).

Quanto ao sedimento, por ser o reservatório final de poluentes, especialmente daqueles com elevado coeficiente de absorção, é o compartimento ecológico que, por meio de diferentes abordagens expressa o potencial tóxico do ambiente.

6.1 Resultados dos dados abióticos

Na tabela 1 são apresentados a média e o desvio padrão, por ponto amostral, dos resultados referentes aos dados abióticos.

Tabela 1. **Média e desvio padrão dos dados abióticos obtidos na APA da barra do rio Mamanguape, PB entre Julho e Dezembro de 2009**

	Temperatura ºC	salinidade	Oxigênio dissolvido em mg/L	pH
1 Gamboa Tavares	27,33 (0,753)	13,25 (7,860)	6,20 (1,634)	7,25 (0,612)
2 Gamboa Marcação	28,58 (0,917)	14,67 (5,391)	6,13 (1,165)	7,45 (0,502)
3 Gamboa Brejinho	28,08 (1,158)	12,50 (5,167)	5,92 (0,995)	7,47 (0,584)
4 Gamboa Tanques	29,08 (2,084)	30,17 (7,782)	5,69 (0,584)	7,85 (0,285)
5 Recife da Barra	24,41 (2,131)	32,17 (9,065)	5,51 (0,766)	8,13 (0,244)
6 Recife Coqueirinho	29,33 (1,472)	30,33 (10,443)	5,51 (0,469)	7,71 (0,300)

Dentro da legislação brasileira, a Resolução Conama nº 357 de 17 de março 2005, traz referências de classificação segundo a salinidade e a usabilidade da água. Para diferentes níveis de salinidade e usabilidade da água, existem valores máximos permitidos de pH e O.D. As classificações segundo a salinidade são: águas doces (0,5), salgadas (> 30) e salobras (0,5 a 30).

Com base nos resultados de salinidade obtidos neste estudo, a água nos pontos amostrais 1, 2 e 3 foi categorizada como salobra, e nos pontos 4, 5 e 6 como salgada. Com relação à usabilidade da água, conforme definido na referida Resolução do Conama, foi possível estabelecer os seguintes limites de tolerância para O.D.: maior que 5 mg/L em áreas salobras e maior que 6 mg/L em águas salgadas. Para o pH os limites definidos pelo Conama estão entre 6,5 e 8,5.

Conforme mostrado na Tabela 1, os valores obtidos de pH estão de acordo com a Resolução Conama supra citada, enquanto o Oxigênio dissolvido (O.D.) apresentou valores em não conformidade com os limites permitidos para áreas salinas, possivelmente devido às coletas terem sido realizadas nas marés de sizígia (0.0 – 0.4 m), período em que o movimento das águas ocorre do rio em direção ao ambiente recifal.

A diferença de salinidade entre as estações está relacionada à localização das mesmas, e esta diferença influencia também o pH, pois as águas marinhas possuem em sua composição a presença de, em média, 35 ppm de material dissolvido e dentre estas substancias estão os sais, responsáveis por 99,28% do total. Estes sais são oriundos da erosão e dissolução de rochas, além dos sais do magma que se acumularam nos oceanos primitivos. Embora a água tenha o pH neutro à presença de CO_2 e dos íons, sódio, potássio e cálcio altamente alcalinos, tendem a tornar a água do mar levemente alcalinas com valores entre 7,5 a 8,4 na escala pH (Pereira *et al*. 2002).

A tabela 2 apresenta a matriz de correlação de Spearman calculada para os dados abióticos coletados. Os números em vermelho indicam a existência de uma correlação significativa.

Tabela 2. **Matriz de Correlação de Spearman, calculada para os dados abióticos (estação, salinidade, temperatura, oxig. , pH e pluviosidade) coletados na APA Barra do Rio Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009.**

Variáveis	Estação	Temp.	Salinidade	ph	OD	Pluviosidade
Estação	1.000					
Temperatura	0.399	1.000				
Salinidade	0.623	0.592	1.000			
Ph	0.606	0.302	0.591	1.000		
OD	-0.291	-0.480	-0.479	-0.690	1.000	
Pluviosidade	0.000	-0.258	-0.524	-0.415	0.364	1.000

Destaca-se que, durante as coletas de dados, foi observada uma possível relação inversamente proporcional entre a salinidade e o tamanho das ostras, correlação esta que deve ser melhor investigada, dada suas implicações não apenas para estudos como o presente, mas também para a gestão e manejo de recursos na APA.

Sabe-se que a capacidade de solubilidade e a permanência na água do oxigênio e sua difusão entre a água e ar estão relacionadas com a temperatura e a concentração de sais: quanto maior a temperatura da água, com igual ou maior salinidade, menor será a taxa de solubilidade do gás oxigênio na água, portanto maior será a sua capacidade de difusão para o ar (Pádua *et al*. 1983). Tais correlações para a área de estudo são demonstradas através do gráfico a baixo (figura 9).

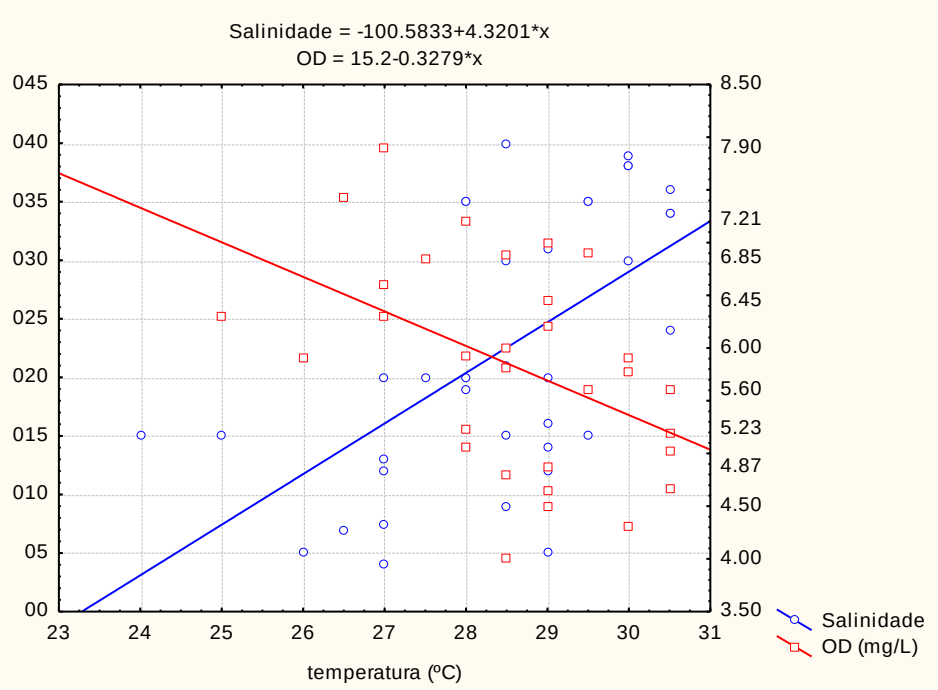

Figura 9. Gráfico de dispersão dos dados de salinidade e OD ao longo do gradiente de temperatura encontrado na APA Barra de Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009.

Conforme mostrado na figura 10, as variáveis; temperatura e ph, mostraram-se interdependentes, enquanto os parâmetros salinidade, OD e estação apresentaram maior independência dentre as variáveis.

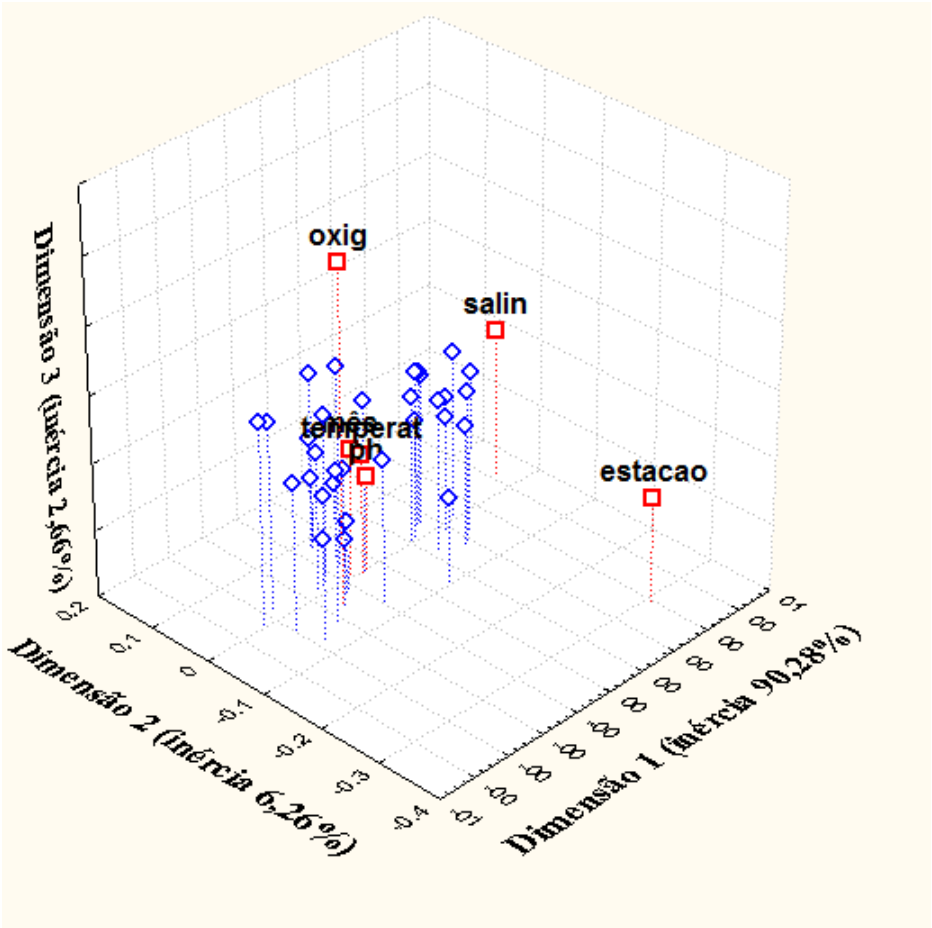

Figura 10. Gráfico resultante da Análise de Correspondência realizada para ; estação e dados abióticos (salinidade, temperatura, O.D. e pH), coletados na APA Barra do Rio Mamanguape, Paraíba, Brasil, durante o período de julho a dezembro de 2009.

6.2 Resultados das analises de metais pesados.

Para a análise no espectrofotômetro é necessário inicialmente construir uma curva analítica de parâmetro de leitura. Esta curva analítica foi construída a partir dos seis correspondentes pontos de concentração das soluções preparadas para este trabalho, como se segue: 2,5 - 4 - 7 - 9,5 - 12 – 15 µg para o Cromo (Cr); 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 8 µg para o Níquel (Ni) e 2,5 - 7 - 10 - 14 - 17 - 20 µg para o Chumbo (Pb). Estas soluções foram obtidas a partir da diluição de uma solução padrão de concentração 1000 µg · mL avolumados em balões de 100 ml .

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 absorbância. Os valores de R^2 encontrados no presente trabalho foram: para Cr 0,999 , para o Pb 0,991 e para Ni 0,997, indicando uma linearidade fortemente

significativa, com duas casas decimais de 9. As Figuras 11-13 mostram as curvas analíticas para cada elemento do estudo.

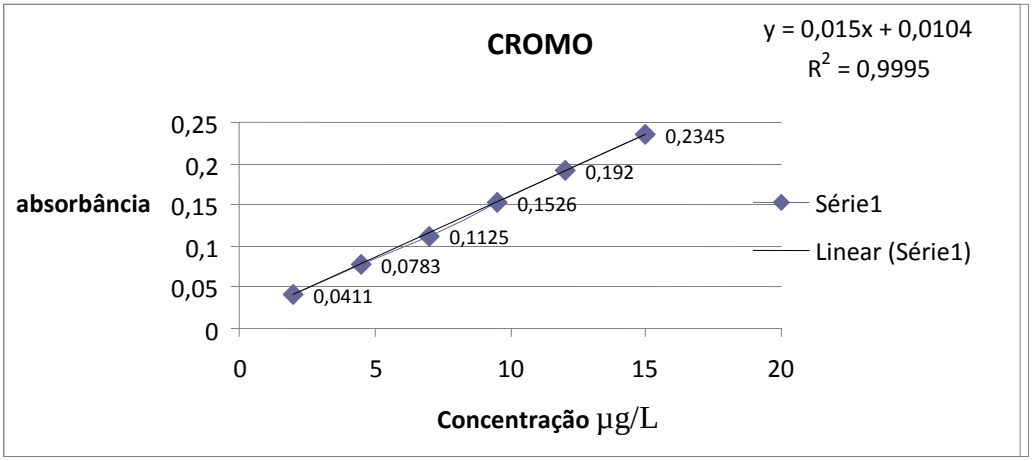

Figura 11. Curva analítica do Cromo

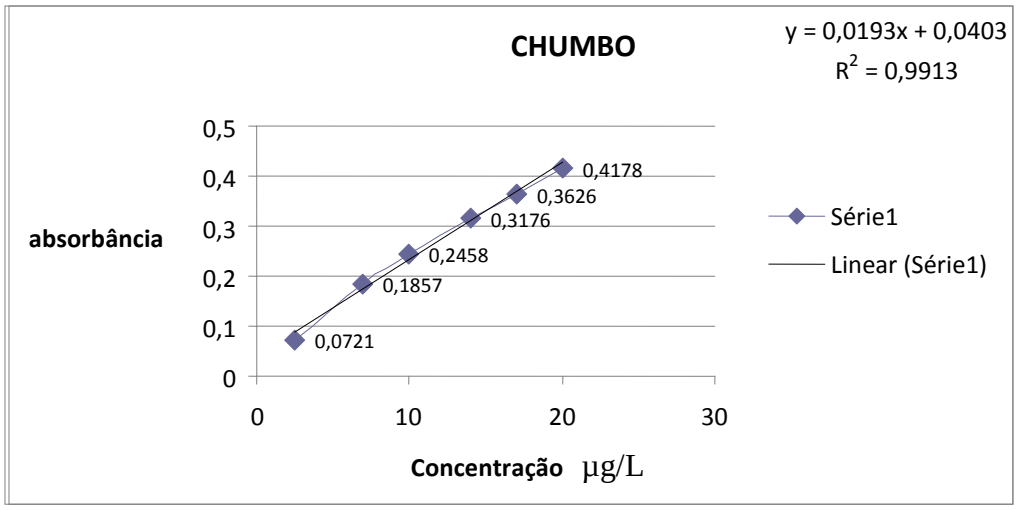

Figura 12 Curva analítica do Chumbo

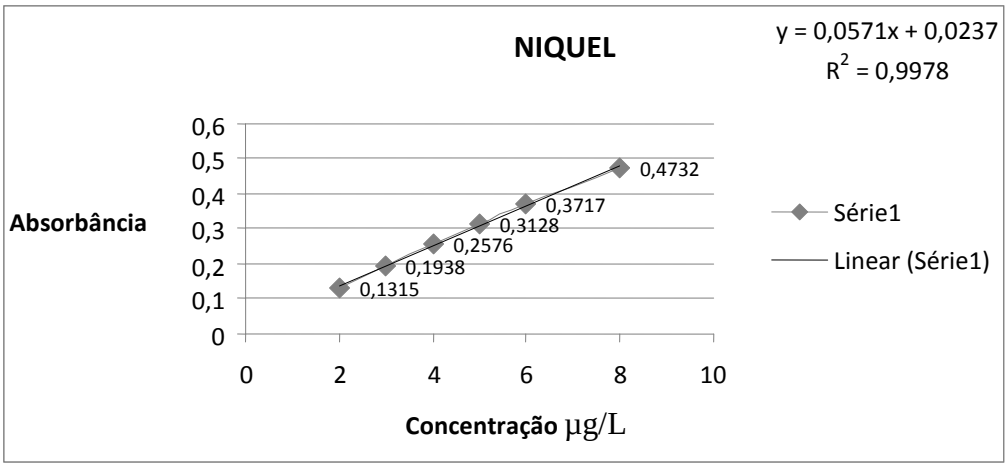

Figura 13 Curva analítica do Níquel

A Lei de Beer –Lambert estabelece uma relação linear entre a absorbância e a concentração da amostra, sendo portanto possível determinar a concentração de uma amostra através de sua curva analítica (absorbância x concentração). Portanto o menor valor da Curva de analítica indica o limite de detecção do aparelho em relação à absorbância dos metais. Para cada metal estudado foi estabelecido um LD, sendo 0,1315 mg/L para Ni, 0,0721 mg/L para Pb e 0,0411 mg/L para Cr. Abaixo dessas faixas de detecção, os resultados fornecidos pelo aparelho perdem exatidão. Este foi o caso dos resultados encontrados tanto para as ostras como para os sedimentos no presente estudo, onde as concentrações dos metais avaliados mostraram-se abaixo do limite de detecção (LD) do equipamento, sendo que os L.D estão acima dos mínimos estabelecidos pela legislação.

Os valores orientadores para as concentrações de metais pesados em solo foram inicialmente estabelecidas pela CETESP (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) com base em dados do protocolo para as derivações de diretrizes para sedimentos canadenses de qualidade para a proteção da vida aquática elaboradas pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCMM). A CETESP assim aprova os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em 2005, Decisão de Diretoria nº 014-01-E, de 26 de julho de 2001, e publicada no Diário Oficial do Estado, Empresarial, de 26 de outubro de 2001, continuando em vigor o Relatório "Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo", também aprovado pela Decisão de Diretoria nº 014-01-E. Os valores estabelecidos nesta decisão foram para o Ni, Cr e Pb em áreas com atividades agrícolas respectivamente 70 , 150 e 180 mg.kg-1 de peso seco (CETESP 2005).

Existe em trâmite uma proposta apresentada em Julho de 2009 na 52ª Reunião da Câmara Técnica de Assuntos Jurídicos na figura do CONAMA que propõe Critérios e Valores Orientadores de Qualidade do Solo e Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Neste documento foram selecionadas as concentrações de metais de interesse para este trabalho, como mostra a Tabela 6 a baixo (CONAMA 2009).Esta é uma informação, importante, dada a inexistência de parâmetros comparativos anteriores para o Brasil.

Tabela 3**. Proposta de tolerância de metais pesados em solos e sedimentos (CONAMA proposta 02000.000917/2006-33)**

Solo (mg.kg-¹ de peso seco)			
	Agrícola em produção máxima	Residencial	Industrial
Chumbo	180	300	900
Cromo	150	300	400
Níquel	70	100	130

A tabela 4 mostra os parâmetros estabelecidos para a concentração de metais pesados em moluscos. Os valores são referentes às concentrações encontradas em Santa Catarina RS - Brasil , nos EUA, na Groelândia, além dos limites de tolerância destes metais propostos pela AIA (Associação das Industrias de Alimento) e FDA (Food and Drink Administration). (Curtius et al. 2003).

Tabela 4. **Os limites de tolerância para moluscos bivalves indicados de acordo com Food and drink Administration (FDA) Guidance documente * e Associação Brasileira das indústrias de alimentos ABIA ** . Os valores observados estão expressos em mg.kg-¹ (Curtius et al . 2003)**

	Cotas USA	Groelândia	Ilha de Santa Catarina	Limite de tolerância
Cr	**-**	**0.93 - 1.96**	**0.6 - 5.0**	**5 **13***
Ni	**1.64 - 2.13**	**-**	**0.5 - 11.4**	**70***
Pb	**0.42 - 2.20**	**0.89 - 2.5**	**0.1 - 1.7**	**200** 1.7***

Outros valores orientadores estabelecidos pela ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária) através do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965, estabelece para produtos de alimentação consumidos *in natura*, que é o caso das ostras, valores máximos de 0,1 mg.kg-¹ para Cr, 2,0 mg.kg-¹ para Pb e 5,0 mg.kg-¹ para Ni. (ANVISA 1965).

As concentrações de metais encontradas neste trabalho para área não exprimem de forma direta a toxicidade para os organismos aquáticos, pois eles podem estar expostos apenas a uma fração das mesmas, que é aquela que representa a biodisponibilidade do metal (Chapman *et al*. 2001). Esta concentração é governada por um conjunto de fatores interativos, como as características físicas e químicas do sedimento, a especiação do metal e a capacidade dos organismos bentônicos presentes no sedimento de excretar e/ou bioacumular os contaminantes (Mason, 2002).

A interpretação de resultados acerca de metais pesados, portanto, exige cautela, uma vez que a aplicabilidade de padrões de probabilidade de risco para diferentes tipos de sedimento pode não ser inteiramente adequada, como ressaltadam Hyland *et al*. (1999), além da capacidade de depuração das ostras, havendo necessidade de estudos a longo prazo e com equipamentos mais sensíveis para estabelecer as concentrações dos metais com maior precisão.

Não obstante, os efeitos tóxicos desses metais em organismos são a grande preocupação de todos os estudos e legislações sobre o tema, sendo importante caracterizar seus efeitos toxicológicos.

O cromo hexavalente é um metal que ocorre naturalmente e pode formar uma grande variedade de compostos altamente tóxicos. A forma hexavalente é mais tóxica do que a

trivalente, podendo causar efeitos corrosivos no aparelho digestivo e nefrite. É considerada, também, um carcinogênico muito potente tendo sido associado ao aparecimento de tumores malignos e danos renais. (WHO, 1988)

O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), é usado como agente oxidante em análises e também para colorir o couro; Cromato de chumbo é amarelo e é usado como pigmento; outros compostos de cromo também são usados como fixadores de cor na indústria têxtil e para anodizar o alumínio. O cromo é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastias. Pode ocorrer como contaminante de águas sujeitas a lançamentos de efluentes de curtumes e de circulação de águas de refrigeração, onde é utilizado para o controle da corrosão. O padrão fixado pela Portaria 518/04 do Ministério da saúde é 0,05 mg/L (Ministério da saúde 2004)

O chumbo pode ser encontrado nas formas Pb^0, Pb^{2+} e Pb^{4+}, sendo a forma Pb^{2+} a que representa a maior causa de problemas biológicos. A maior parte do chumbo é incorporada ao tecido ósseo devido à semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e de cálcio. Mulheres grávidas, lactentes e crianças pequenas são mais sensíveis à exposição ambiental do chumbo. Como a placenta é permeável, os fetos podem nascer afetados por metais. O uso de chumbo em pigmentos tem sido muito importante, porém a sua utilização tem diminuído muito. O pigmento, que contém este elemento, é o branco de chumbo, $2PbCO_3 .Pb(OH)_2$; outros pigmentos importantes são o sulfato básico de chumbo e os cromatos de chumbo, que são amarelos. Constitui veneno cumulativo, provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste em efeito sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias (Carvalho *et al* 2001).

O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de 0,01 mg/L pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, mesmo valor adotado nos Estados Unidos. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Aos peixes, as doses fatais, no geral, variam de 0,1 a 0,4 mg/L, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg/L. A possível ação sobre os peixes é que, em soluções diluídas, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia.

O níquel corresponde a 0,01 % da crosta terrestre e trata-se de um metal branco-prateado, dúctil, maleável de peso específico 8,5 g/cm3, o Níquel não se altera ao ar (oxidação) e reage lentamente com ácidos diluídos, mas não é atacado por álcalis, possuindo grande resistência mecânica à corrosão (Patnaik, 2003).

Os minerais de níquel mais importantes são os sulfetos (milerita e pentlandita (FeNi9S8)), freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto, e a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído (Silva, 2001).

Dado os impactos que metais pesados podem exercer sobre corpos d´água, sobre a biota e sobre as populações humanas, sugere-se a continuidade dos estudos na Área de Proteção Ambiental do rio Mamanguape, tendo em vista a importância da mesma para a conservação da biodiversidade no nosso país.

Embora técnicas espectrométricas atômicas utilizadas para a determinação de elementos-traço, a espectrometria de absorção atômica (AAS) venham sendo utilizadas com sucesso nas amostras derivadas da indústria petroquímica em geral, em amostras ambientais e em fluidos biológicos, as metodologias analíticas são geralmente pouco sensíveis para analitos cuja concentração esteja na faixa de sub-μg g^{-1}. Neste sentido, sugere-se a utilização de técnicas complementares de análise, a fim de melhor avaliar os dados iniciais obtidos no presente estudo.

Especificamente, destacamos a importância, em estudos posteriores da utilização do equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica com forno em grafite para a quantificação mais precisa das concentrações dos metais em PPB (parte por bilhão); Para uma visão mais macro da situação uma analise em aparelhos de detecção de metais multielementar pode melhor identificar os elementos metálicos de maior concentração e maior incidência e, por fim, aumentar : o período de coleta, os locais amostrais, os compartimentos do ambiente estudado (a água por exemplo) e diversificar as amostras animais, assim como classificá-las por tamanho e sexo.

7. Considerações finais

Com base nos resultados obtidos no estudo acerca de metais pesados em ostras e sedimento e dados abióticos na Área de Proteção Ambiental de Mamanguape, foi possível concluir que:

1) Os parâmetros abióticos variaram segundo a época do ano e a localidade, mostrando uma correlação mais significativa entre a temperatura e o pH e maior independência de O.D, estação e salinidade;
2) Os metais Cromo, Níquel e Chumbo estiveram presentes como traços no ambiente, tendo ficado abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado;
3) As concentrações dos metais no sedimento e na ostra se mostraram dentro dos limites da legislação pertinente do CONAMA, CETESP, ANVISA e ABIA, porém sugere-se que essas análises iniciais sejam expandidas temporal e espacialmente e que sejam utilizadas técnicas complementares de análise, no sentido de melhor contextualizar os resultados obtidos no presente estudo.
4) As ostras são animais de fácil amostragem e com distribuição bastante difusa no contexto estudado, porém a sua capacidade de resiliência dificulta detectar acumulo de metais ao longo do tempo.

Referencias Bibliográficas

ALVES, R.N. & NISHIDA, A.K. Aspectos **socioeconômicos e formas de percepção ambiental do catadores de caranguejo-uçá *Ucides cordatus cordatus*** (L. 1763) (Decapoda, Brachyura) do estuário do Rio Mamanguape. Interciencia, v. 28, n. 1. p. 36-43, 2003.

ALVES, R.N.; NISHIDA, A.K.; HERNÁNDEZ, M.I.M. **Environmental perception of gatherers of the crab 'caranguejo-uçá' (*Ucides cordatus*, Decapoda, Brachyura) affecting their collection attitudes**. Journal of Ethnobiology and Ethonomedicine, 1:10, 2005.

AMARAL, M.C.R., **Estudo da acumulação e depuração de metais pesados através do experimento de transplante da ostra *Crassostrea rhizophorae***. Tese de Doutorado, UFRJ, 96p. , 2002.

ANDRADE M. C. 1957**. O Rio Mamanguape** *in:* ANDRADE, G. O. (coord.), ***Os rios-do açúcar do Nordeste Oriental*.**. Editora Universitária da UFPB e Conselho Estadual da Cultura, João Pessoa, 71p. Vol. 2, 1997

ARMAS E.D. **Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica**. *Quím. Nova* , vol.28, n.6, pp. 975-982. 2005

ARMITAGE, P. D.,. **Behaviour and ecology of adults. In: *The Chironomidae: Biology and Ecology of Non-Biting Midges*** (P. D. Armitage, P. S. Cranston & L. C. V. Pinder, ed.), pp. 194-224, London: Chapman & Hall. 1995

BAJARANO, A. C. E CHANDLER, G. T., **Reprodutive and developmental effects of Atrazine on the estuarine meiobenthic copepod *Amphiascus tenuiremis***. *Environ. Toxicol. Chem*. 22 (12): 3009-16. 2003

BARBOSA, F. A. R. (org.),. *Workshop:* ***Brazilian Programme on Conservation and Management of Inland Waters*. Acta Limnologica Brasiliensia** v. 5. Belo Horizonte: Fundação Biodiversitas/Sociedade Brasileira de Limnologia1994.

BARBOUR, M. T.; GERRITSEN, J.; SNYDER, B. D.; STRIBLING, J. D. **Rapid bioassessment protocols for use in streams and wadeable rivers Periphyton, benthic macroinvertebrates and fish**.2.ed. Washington:EPS 841-B-99-002. 339p. 1999

BRASIL. **Portaria SVS/MS nº. 685, de 27 de agosto de 1998**. Regulamento técnico de princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e seu anexo: limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 28 ago. 1998.

BOCALON. T. S. **Estudos De Sedimentos do Rio Passaúna, com Ênfase na Determinação de Metais Pesados.** Universidade Positivo, Tese – dissertação de mestrado, 2007

BURGER, J. & GOCHFELD, M. **Locational differences in heavy metals and metalloids in Pacific Blue Mussels *Mytilus [edulis] trossulus* from Adak Island in the Aleutian Chain, Alaska**. Science of the Total Environment nº368 . 2006

CALLISTO M. **Diversidade de macroinvertebrados bentônicos e sua utilização como indicadores de qualidade de água.** In: SBPC http:\\www.icb.ufmg.br/~limnos/bioindicadores.html. 2001

CARY, T. L., CHANDLER, G. T., VOLZ, D. C.; WALSE, S. S. E FERRY, J. H **Phenylpyrazole inseticide fipronil induces male infertility in estuarine meio-benthic crustacean *Amphiascus tenuiremis***. *Environ. Sci. Technol*. 38920: 522 - 8. 2004

CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETO, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C., CHAVES, C. E. R.;NASCIMENTO, L. D. E REIS, M. A. **A persistência de altos níveis de chumbo no sangue de crianças de 1a cinco anos de idade em Santo Amaro da Purificação**. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO-BA: Santo Amaro da Purificação - BA, Brasil. p. 37 – 51. 2001.

CAVALCANTI, A.D. **Monitoramento da contaminação por elementos-traço em ostras comercializadas em Recife**, Pernambuco, Brasil. *Cad. Saúde Pub*., 19: 1545-1551. 2003.

CHAPMAN, P. M. E WANG, F. **Assessing Sediment Contamination in Estuarines.** *Environ. Toxicol. Chem*. 20 (1):3 - 22. 2001

CRUZ, R. A. e VILLALOBOS, C. R. **Monthly changes in tissue weight and biochemical composition of the mussel *Mytella guyanensis* (Bivalvia: Mytilidae) in Costa Rica**. Rev. Biol. Trop, v. 41, n. 1, p. 93-96, 1993a.

CONAMA **Critérios e Valores Orientadores de Qualidade do Solo e Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 52ª Reunião da Câmara Técnica de Assuntos Jurídicos, Processo nº 02000.000917/2006-33 8 de julho de 2009

COSTA, W. J. E. M.,. **Description of two mew species of the genus *Rivulus* (Cyprinodontiformes: Rivulidae) from eastern South America costal plains.** *Revue Suisse Zool* 98 (3): 581-587. 1991

Curtius I, Adilson J.; Edson L. Seibert; Haidi D. Fiedler ; Ferreira J F.; Paulo H. F. Vieira. **Avaliação de metais traço ematividades de maricultura na região costeira de Santa Catarina, Brazil.** Quím. Nova vol.26 no.1 São Paulo. 2003

Davis, W. S. **Biological assessment and criteria: Building on the past**. In Davis, W. S. & T. P. Simon (eds), **Biological Assessment and Criteria: Tools for Water Resource Planning and Decision Making.** Lewis, Boca Raton, FL: 15–29. 1995

DAVIES J, ALLISON M.E, UYI H. S **Bioaccumulation of heavy metals in water, sediment and periwinkle (*Tympanotonus fuscatus var radula*) from the Elechi Creek, Niger Delta** African Journal of Biotechnology Vol. 5 (10), pp. 968-973, 2006

DEGEN, G. H. e Bolf, H., M., **Endocrine disruptors: update on xenoestrogens.** *Int. Arch. Occup. Eviron Health*. 73(7): 433 - 41. 2000

DIEGUES A.C , www.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-txt_importante/importante71.asp # 4, 2007. acessado em 26 de Outubro de 2009.

FONSECA M. B. , PAIXÃO M.C , MAIA S.F **Previsão de produção do etanol brasileiro para exportação: uma aplicação de vetores autoregressivos.** Sociedade brasileira de economia administração e sociologia rural. João Pessoa - PB – BRASIL, 2008.

FRIGHETTO R. T. S. & QUEIROZ R. F**. Gestão de Agroecossistemas e Qualidade das Águas. Em Avaliação de impactos ambientais para gestão da APA da Barra do Rio Mamanguape/PB** / editado por Geraldo Stachetti Rodrigues, Cláudio César de A. Buschinelli, Izilda Aparecida Rodrigues e Mary Carla Marcon Neves. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2005.

GESAMP. **Join Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. The state of the marine environment.** [s.l.]: UNEP,. (Regional Seas Reports and Studies, 115). 1990

GLEICK, P. H. **The world's water**. 2000-2001. Report on Freshwater Resources. Island Press, 2000. 315p.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F. E ALLINSON, G. **Impacts of atrazine in aquatic ecosystems**. *Environ. Int*. 26 (78): 483 - 95. 2001

GOLDBERG, E. D; BERTINE, K.K. **Beyond the Mussel Watch - new directions for monitoring marine pollution.** The Science of the Total Environment, 247 pp 165-174. 2000.

GONÇALVES R.S.L. FREIRE G.S.S & NETO V.A.N. **Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará.** Revista de Geologia, Vol. 20, nº 1, 57-63, 2007

GOUDIE, A.S. **The human impact: man´s role in environmental change.** Cambridge, MA.: Mit Press, 316 p. 1989.

GOULART, M. & CALLISTO, M. **Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental.** *Revista da FAPAM*, ano 2, nº 1 2003.

GOVERNO DO ESTADO DA PARAIBA**.. Atlas geográfico do estado da Paraíba**. Secretaria de Educação. João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, Grafes. 1985

GOVERNO DO ESTADO DA PARAÍBA. **Relatório da qualidade do meio ambiente. João Pessoa,** Secretaria das Minas, Energia e Meio Ambiente, vol. 1. 203p. 1986.

GUIMARÃES V. & SIGOLO J. B. Detecção **de contaminantes em espécie bioindicadora *(Corbicula fluminea)*** - Rio Ribeira de Iguape – SP. Química. Nova, vol. 31, n. 7, p. 1696-1698, 2008.

HIROKI, K. **Fisioecologia de invertebrados marinhos: resistência à anóxia**. B. Zool. Biol.Marinha, v. 28, p. 315-341, 1971.

HU, H.; KIM, N. K. **Drinking-Water Pollution and Human Health**. In: CHIVIAN, E. et al.(Ed.) Critical condition: human health and the environment. 2.ed. USA, 1994.

KRUG F.J. **Metodos de preparo de amostras ; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para analise elementar.** 1º Ed. Piracicaba , 2008

LIVINGSTONE DR. **Biotechnology and pollution monitoring: Use of molecular biomarkers in the aquatic environment.** *J. Chem. Tech. Biotechnol*; 57: 195-211. 1993

LINO C. F **Estudo do impacto do uso de madeira de manguezal pela população extrativista e da possibilidade de reflorestamento e manejo dos recursos madeireiros**. Caderno nº 16 - BARRA DE MAMANGUAPE – PB. Impressão**:** Ministério do Meio Ambiente. São Paulo, 1999.

MACHADO, W. T. V. **Acumulação de Metais Pesados em sedimentos de Ecossistemas de manguezal de Jardim Gramacho**, Baía de Guanabara. Niterói, R.J., 2000, 63 p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense.

MASON, R. P. **The Bioacumulation of Mercury, Methylmercury and Other Toxic Elements into Pelagic and Benthic Organisms.** in: Coastal and Estuarine Risk Assessment. Michael C. Newman, Morris H. Roberts Jr., Robert Hal Eds. Cap. 6. Lewis Publishers. 2002

MERINO, S.E. **A Aquacultura em Cabo Verde, as suas Perspectivas de Desenvolvimento (potencial impacto ambiental, genético, socio-económico, saúde).** Documento prévio da Reunião Ordinária do Conselho Científico do INDP, 8p., 1999.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria no 1.469 de dezembro de 2000**. *Diário Oficial*, Brasília, 10 de janeiro de 2001. Seção 1, p. 26-28.

Ministério do Meio Ambiente. **Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para conservação, utilização sustentável e repartição de benefícios da biodiversidade brasileira.** Brasília, MMA/SBF, 404p. 2002.

MILLS, L. J.; GUTJAHR-GOBEL, R. E.; BORSAY-HOROWITZ, D. E ZAROOGIAM, G. E- **Effects of atrazine on reprodutive sucess in the marine fish cunner (Tautogolabreus adspersus)**. Toxicologist 72 (51). 2003

MONTEIRO T.R. , OLIVEIRA L.G. , GODOY B.S. **Biomonitoramento da qualidade de água utilizando macroinvertebrados bentônicos : adaptação do índice biótico BMWP' à Bacia do Rio Meia Ponte - GO** *Oecol. Bras.*, 12 (3): 553-563, 2008

MYERS, J. P.; GUILLETE, L. J.; PALANZA, P.;PARMIGIANI, S.; SWAN, S. H. E SAAL, F. S. **Emerging Science of Endocrine Disruption.** ***International Seminar on*** **|Nuclear War and Planetary Emergencies**, 28th Session. Italy,A Zichich 2003

NETO M.L.F , FERREIRA A.P **Perspectiva da sustentabilidade ambiental diante da contaminação da água: desafios normativos.** Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente - v.2, n.4, Seção 1, São Paulo – SP 2007

NICHOLSON S. & SZEFER P. **Accumulation of metals in the soft tissues, byssus and shell of the mytilid mussel *Perna viridis* (Bivalvia: Mytilidae) from polluted and uncontaminated locations in Hong Kong coastal waters.** Marine Pollution Bulletin, vol. 46 , pags 1040 – 1043. 2003

NISHIDA , A; NORDI, N & ALVES R.R.N. **Embarcações utilizadas por pescadores estuarinos da Paraíba, Nordeste Brasil.** Biofar. V. 3 , Numero 1 , pags. 45-52, 2008.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. **Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar.** Scientia Agricola, v.58, p.581-593, 2001.

ORLANDO FILHO, J.; SILVA, G.M.A.& LEME, E.J.A. **Utilização agrícola dos resíduos da agroindústria canavieira. In: coord. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil.** Piracicaba:*IAA/PLANALSUCAR*, 1983. p.229- 264.

PÁDUA, H.B. et al. **Qualidade das águas do Estado de São Paulo para o desenvolvimento e preservação de peixes.** S. Paulo, CETESB, p. 1-37 , 1983

PATNAIK, Pradyot. **Guia geral: Propriedades nocivas das substâncias químicas**. Tradução de Ricardo Maurício Soares Baptista. Belo Horizonte: Ergo, 2003.

PEREIRA RC, A SOARES-GOMES, **Biologia marinha.** Rio de Janeiro, Interciência. 2002

RAINBOW P. S. **Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity** Environment International, Volume 33, Pags 576-582. 2007

RAMALHO J.F , SOBRINHO M.N, **Metais pesados em solos cultivados com cana de açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais.** Floresta e Ambiente , Rio de Janeiro V. 8, n.1, p.120 - 129, 2001

REMOUNDOU, K., Koundouri, P., Areti Kontogianni, A., Nunes, P.A.L.D.& Skourtos, M. **Valuation of natural marine ecosystems: an economic perspective**. Environ. Sci. Policy (2009, no prelo), doi:10.1016/j.envsci.2009.06.006. 2009

REEVE, R. **Environmental Analysis: Analytical Chemistry by Open Learning**. Chi Chester; University of Greenwich, 1994.

RIOS, E. **Seashells of Brasil**. Rio Grande: FURG (Universidade Federal do Rio Grande),1994. 492 p.

ROCHA M. S. P.; MOURÃO J.R.; SOUTO W.M.S.; BARBOZA R.R.D. & ALVES R.R.N. **O uso dos recursos pesqueiros no estuário do Rio Mamanguape,** Estado da Paraíba, Brasil. Interciência vol.33 , n 12, 2008.

RODELLA, A.A.& FERRARI, S.E. A **composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilizante na cana-de-açúcar**. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro, v.90, n.1, p.380-389, 1977.

RODOVALHO, R. B. **Turismo de Reforma: Proposta de Viabilização para a APA da Barra do Rio Mamanguape – Paraíba**. Recife, PE. Núcleo de Hotelaria e Turismo, UFPE, Recife, 53p, 2003.

RODRIGUES FILHO, S. *et al.* **Evolução temporal da poluição por metais pesados em sedimentos do Rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 34 p 2002.

ROGERS, P. P. et al. **Water crisis: myth or reality**? London: Fundación Marcelino Botín, Taylor & Francis, 2006. 331p.

ROSA R. S , SASSI R. **Estudo da biodiversidade da área de proteção ambiental Barra do Rio Mamanguape.** Relatório Final do Projeto apresentado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. João Pessoa – PB 2002

ROSEMBER, D.M. & RESH, V.H. Use **of aquatic insects in biomonitoring**. In*:* Merritt, R.W. & Cummins, K.W. (eds.). *An Introdution to the Aquatic Insects of North America*. 3rd ed., chapter 7, Dubuque – Iowa, USA, Kendall/Hunt Publishing Company.xiii + 862p. (1996).

SACHS, W. **Global Ecology and the Shadow of Development**. Global Ecology. A New Arena of Political Conflict. Zed Books, London and New Jersey, 3-21, 1993.

SANTOS, J. S.. Estudo **da Mobilização de Metais e Elementos Traços em Ambientes Aquáticos do Semi-Árido Brasileiro Aplicando Análises de Componentes Principais**. *Química Nova*, nº31 (5), pags. 1107-1111, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLY, Y. Alguns **aspectos ecológicos e análise da população de *Anomalocardia brasiliana* (Gmelin, 1791) Mollusca-Bivalvia, na praia do Saco da Ribeira, Ubatuba, Estado de São Paulo**. Tese de doutorado -Instituto de Biociências - Universidade de São Paulo. 119 p, São Paulo, 1976

SCHLEKAT, C. E., LEE, B. G., E LUOMA, S. N., 2002 - **Dietary Exposure and Toxicity to Aquatic rganisms: Implications for Ecological Risk Assessment. *IN*: in Coastal and Estuarine Risk Assessment .** Chapter 7, Michael C. Newmann, Morris H. Rabuls, Jr. ew Robert C.Hall eds: Lewis Publishers.

SEIBERT E.L. **Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhão e ostras, da região costeira da Ilha de Santa Catarina – SC. Por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.** Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Curso de Pós-Graduação em Química. 166p , Florianópolis 2002

SINON T.P. **Biological assessment and criteria: tools for water planning and decision making. Boca Raton** , FL, Lewis Publishers. 1995

SILVA J.M & SANTOS J.R. **Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos.** Oecol. Bras. V. 11 , p. 565 – 573, 2007.

SILVA, Cristina Socorro da. **Balanço mineral brasileiro 2001**. Disponível em : http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf Consultado em 06/04/2010.

SOARES, B. E. C.; FERREIRA, A. P. **Desenvolvimento sustentável e biodiversidade: gestão racional e ecológica dos recursos ambientais**. Revista biotecnologia, ciência e desenvolvimento, v.33, p.72-5, 2004.

SOMLYODY, L; VARIS, **O. Freshwater under pressure**. International Review for Environmental Strategies, v.6, n.2, p.181-204, 2006.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p.

SPERLING EV. **Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos**. *Bio*;2(3):53-6. 1993.

SZEFER, P. *et al.* **Distribution and association of trace metals in soft tissue and byssus of*Mytella strigata* and other benthal organisms from Mazatlan Harbour, mangrove lagoon of the northwest coast of Mexico**. Environment International, v. 24, n. 3, p. 359-374, 1998.

SZEFER P, IKUTA K, FRELEK K, ZDROJEWSKA I, NABRZYSKI M. **Mercury and other trace metals (Ag, Cr, Co, and Ni) in soft tissue and byssus of *Mytilus edulis* from the east coast of Kyushu Island, Japan** The Science of The Total Environment Volume 229, Pags 227-234 , 1999.

TABARELLI, M.; M. D. V. C. Melo & O. C. Lira. **Mata Atlântica: Uma rede pela floresta.** Brasília, Rede de ONGs da Mata Atlântica (RMA), 332 p. 2006

UNESCO. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. The international mussel watch. Aglobal assessment of environmental levels of chemical contaminants**. [s.l.]: IOC, 1992.

ÜNLÜ S , TOPÇUOĞLU S , BEDRI ALPAR B ,KIRBAŞOĞLU Ç, YILMAZ Y. Z . **Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik.** Environ Monit Assess nº144, pag.169–178. 2008

USEPA. **Environmental Protection Agency. Monitoring guidance for the National Estuary Program.Washington,**. (EPA 842-B-92-004). 1992

WATANABE, T. ET all. **Evidências de contaminação decorrente da atividade canavieira em corpos d'água do Estado da Paraíba**. In: Acta Limnológica Brasiliensia, 1994.

World Health Organization. **Chromium: environmental health Criteria 61**. International Programme on Chemical Safety. Geneva. 1988. Disponível em: http://inchem.org/documents/ehc.