

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Avaliação da distribuição de elementos químicos em
sedimento marinho, água do mar e material particulado
atmosférico da Região Metropolitana da Grande Vitória**

**Evaluation of the distribution of chemical elements in marine sediment, sea
water and atmospheric particulate matter at Great Vitória Metropolitan Region**

Bruna Miurim Dalfior

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2022**

Bruna Miurim Dalfior

Avaliação da distribuição de elementos químicos em sedimento marinho, água do mar e material particulado atmosférico da Região Metropolitana da Grande Vitória

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química, na área de Química de Química Analítica.

Orientador(a): Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Co-orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto

**VITÓRIA
2022**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

D136a Dalfior, Bruna Miurim, 1991-
Avaliação da distribuição de elementos químicos em sedimento
marinho, água do mar e material particulado atmosférico da
Região Metropolitana da Grande Vitória / Bruna Miurim Dalfior.
2022.
185 f. : il.

Orientadora: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde.
Coorientador: Renato Rodrigues Neto.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Monitoramento ambiental. 2. Espectrometria atômica. 3.
Baía do Espírito Santo. 4. Material particulado. 5. Sedimento
marinho. 6. Água do mar. I. Athayde, Geisamanda Pedrini
Brandão. II. Rodrigues Neto, Renato. III. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Avaliação da distribuição de elementos químicos em sedimento marinho,
água do mar e material particulado atmosférico da Região Metropolitana
da Grande Vitória

Bruna Miurim Dalfior

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovada em 25/02/2022 por:

Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Fabian Sá
Universidade Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima
Universidade Federal do Espírito Santo





Documentos defesa de tese Bruna Miurim Dalfior - UFES 02-2022

Data e Hora de Criação: 03/03/2022 às 18:19:54

Documentos que originaram esse envelope:

- Anexo C - Defesa da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Ata da defesa da Tese - Aprovado.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)
- Registro de Julgamento da Tese.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: aa17e1332fd69b6443426164e680d88dc25296904d16bf45672cab6978d7602a

[SHA512]: 8ee015a763917ab4832b131ee632084d7b1ffecdd5db4db1efee9254a6dacfc12c43a40a2d0059a5fe9e09df47ff8c7381c217529a5e38397698e9884341b5a7

Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



ASSINADO - Geisamanda Pedrini Brandao Athayde (geisamanda.athayde@ufes.br)

Data/Hora: 03/03/2022 - 18:48:46, IP: 164.163.204.228, Geolocalização: [-20.341198, -40.284343]

[SHA256]: 35ece75a3b6359dd1cff49258d5fe5d5769a8375e20fcb4a05a7f06f163adb36



ASSINADO - Renato Rodrigues Neto (renato.neto@ufes.br)

Data/Hora: 04/03/2022 - 08:55:52, IP: 189.14.206.232, Geolocalização: [-20.185182, -40.228292]

[SHA256]: e5f1a6e92bd6d86936444e926719ebab4dfd1f8f77f1e2d4d5c15471b21f4576



ASSINADO - Daniel Lazaro Gallindo Borges (daniel.borges@ufsc.br)

Data/Hora: 04/03/2022 - 09:02:48, IP: 150.162.238.40

[SHA256]: e136bd72189afb564f83730fcdf23d1f77fde386b141025a47780f933a6896c6



ASSINADO - Wladiana Oliveira Matos (wladianamatos@ufc.br)

Data/Hora: 04/03/2022 - 09:17:43, IP: 177.37.255.196, Geolocalização: [-3.7341283, -38.553369]

[SHA256]: 053975b98f20cbd9765dc36f5c0e04a417053742239acfc85d4f9743e143d2a2



ASSINADO - Fabian Sá (fabian.sa@ufes.br)

Data/Hora: 04/03/2022 - 11:55:11, IP: 187.36.164.20, Geolocalização: [-20.289945, -40.307916]

[SHA256]: 83e5a8605674f901b5a536ee4b3d9e4c69fe0345fda7dccb7ed30c8e42da02b9



ASSINADO - Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima (maria.t.lima@ufes.br)

Data/Hora: 04/03/2022 - 15:55:02, IP: 179.217.51.62

[SHA256]: c8ccd70b066562ee3108d5e3a10136740c1878bf92f24a7f76a3b431fa7318d3

MARIA TEREZA DIAS CARNEIRO LIMA

Histórico de eventos registrados neste envelope

- 04/03/2022 15:55:02 - Envelope finalizado por maria.t.lima@ufes.br, IP 179.217.51.62
- 04/03/2022 15:55:02 - Assinatura realizada por maria.t.lima@ufes.br, IP 179.217.51.62
- 04/03/2022 15:48:33 - Envelope visualizado por maria.t.lima@ufes.br, IP 179.217.51.62
- 04/03/2022 11:55:11 - Assinatura realizada por fabian.sa@ufes.br, IP 187.36.164.20
- 04/03/2022 11:54:43 - Envelope visualizado por fabian.sa@ufes.br, IP 187.36.164.20
- 04/03/2022 09:17:43 - Assinatura realizada por wladianamatos@ufc.br, IP 177.37.255.196
- 04/03/2022 09:17:28 - Envelope visualizado por wladianamatos@ufc.br, IP 177.37.255.196
- 04/03/2022 09:02:48 - Assinatura realizada por daniel.borges@ufsc.br, IP 150.162.238.40
- 04/03/2022 08:55:52 - Assinatura realizada por renato.neto@ufes.br, IP 189.14.206.232
- 04/03/2022 08:55:38 - Envelope visualizado por renato.neto@ufes.br, IP 189.14.206.232
- 03/03/2022 18:48:46 - Assinatura realizada por geisamanda.athayde@ufes.br, IP 164.163.204.228
- 03/03/2022 18:48:23 - Envelope visualizado por geisamanda.athayde@ufes.br, IP 164.163.204.228
- 03/03/2022 18:47:48 - Envelope registrado na Blockchain por geisamanda.athayde@ufes.br, IP 164.163.204.228
- 03/03/2022 18:47:46 - Envelope encaminhado para assinaturas por geisamanda.athayde@ufes.br, IP 164.163.204.228

AGRADECIMENTOS

Descrever a minha gratidão a todas as pessoas que passaram pelo meu caminho nessa trajetória de 5 anos se tornou tão desafiador quanto o caminho para escrever essa Tese de doutorado. Muitos foram os obstáculos enfrentados até aqui, como o desafio de manter-se financeiramente enquanto não havia disponibilidade de bolsa de estudo, o desafio de enfrentar a pandemia da covid-19 algo novo, ainda pouco conhecido e que tirou a vida de milhares de pessoas em todo o mundo, a descoberta e o início de uma jornada de luta contra um câncer da minha mãe e ao final dessa jornada fui presenteada por Deus com a concepção de um filho, o Bento que vem como um girassol trazendo toda a felicidade, vitalidade e um novo fôlego de vida.

Gratidão a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por terem me dado força e sabedoria para conseguir concluir esse caminho que por muitas vezes se mostrou difícil e árduo, mas que também trouxe muitas alegrias para a minha vida.

À minha família por todo o suporte e encorajamento. Aos meus pais, Rose e João, por terem possibilitado e primado pela minha educação, sou muita grata a Deus por ter me dado vocês. Os melhores pais que eu poderia ter. Ao Alexandre, meu esposo, companheiro e amigo que em todo o tempo esteve ao meu lado de maneira incondicional, me encorajando e dando força para que eu não desistisse e acordando às 03 da manhã em dias de coleta. À minha irmã, Brenda, por todos os momentos de descontração, pela ajuda nos momentos de aperto, muitas vezes me salvando com suas aptidões artísticas. Aos meus queridos avós que estão sempre prontos e dispostos a ajudar, não medindo esforços para me ver bem.

Agradeço de maneira muito afetuosa a minha orientadora, professora Geisamanda, que foi fundamental no meu processo de crescimento pessoal e profissional. Obrigada por lá em 2013 ter acreditado em mim e possibilitado que a nossa parceria acontecesse, foram bons anos de parceria, de partilha de vida e de conhecimentos. A sua amizade e a parceria de trabalhos futuros é uma das certezas das quais quero para o meu futuro. Obrigada por ser esse presente em minha vida!

Ao professor Renato, meu coorientador, que aceitou participar conosco do desenvolvimento desse trabalho. Obrigada pela colaboração, pelos ensinamentos e pela parceria!

Agradeço também a professora Maria Tereza, com quem pude aprender

durantes esses anos no Laboratório de Espectrometria Atômica, obrigada por compartilhar comigo todo o seu conhecimento.

As tantas amizades e relações de trabalho que pude construir nesses quase nove anos de Laboratório de Espectrometria Atômica, lembro com carinho de todos eles, porém citarei os que estão presentes hoje no laboratório: Ana Kelly, Bruna Correa, Matheus Rasch, Jefferson, Tiago, Luiza, Maiara, Guilherme, Taimon, Poliana, Ian, Madeline.

De maneira especial e muito carinhosa quero agradecer aos amigos, Rafael, Eldis, Melina, Sonara, Raysa e Suellen que foram meu apoio e ajuda constante. Havia dias em que passávamos mais de 12 horas embarcados, dias em que íamos para a praia e a chave do carro ficava trancada dentro dele, dias em que o trabalho prático no laboratório parecia não ter fim, mas a amizade, a leveza e a parceria de vocês me davam força para continuar.

Não poderia deixar de agradecer a minha grande companheira nessa jornada, Carol, obrigada por ter aceitado entrar literalmente nesse barco comigo, certamente crescemos juntas nesse período e pudemos partilhar além dos conhecimentos, nossas angústias, medos, incertezas e muitas alegrias e vitórias. Obrigada!!

Aos queridos amigos Roberta, Vitor e Igor que passaram pelo LEA e são presentes em minha vida. Com vocês posso dividir a insana aventura de viver a vida na sua mais bela forma.

Aos meninos da oceanografia que atendiam sempre com prontidão e carinho o meu pedido de ajuda para as coletas e não mediam esforços para que pudéssemos realizar da melhor maneira as coletas. Vocês foram essenciais nos embarques. Ao Gil e a Geane que conduziram o barco em todas as coletas e que nos momentos em que achávamos que não ia dar eles se pronunciavam e davam a força e o empurrão necessário para que conseguíssemos concluir, muitas vezes doando a sua força para puxar a draga quando já não tínhamos mais força alguma.

Estendo meus agradecimentos aos professores membros da banca examinadora, que com carinho e disponibilidade aceitaram contribuir na correção desse trabalho e compartilhar comigo seus conhecimentos. Certamente a contribuição de cada um de vocês enriquece o trabalho e contribui para a construção da ciência.

Aos técnicos Paulinho, Emanuel e Guto pela colaboração e por sempre estarem disponíveis para ajudar.

Ao professor Dr. Levy de Carvalho Gomes da Universidade de Vila Velha (UVV)

que coordena e gerencia o projeto do qual este trabalho faz parte e a todos os alunos e técnicos do Laboratório de Ictiologia Aplicada da Universidade Vila Velha.

Ao Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA) na pessoa do servidor Alex Barcellos Vieira que orientou o processo para obtenção das amostras de material particulado.

Agradeço ao Alex que trabalhou durante quase toda a minha passagem pela UFES na secretaria do PPGQUI por todo apoio e por sempre atender de forma solícita as minhas necessidades.

Ao LabPetro, pela infraestrutura na qual foi possível a realização das análises. E aos órgãos de fomento pelo incentivo a pesquisa e apoio financeiro, este trabalho é uma contribuição da Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo, FAPES (processo de projeto Edital FAPES / VALE / FAPERJ Nº 01/2015 - PELOTIZAÇÃO, MEIO AMBIENTE E LOGÍSTICA) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para a pesquisa por meio do Edital 01/2019 em parceria com a empresa Vale S.A.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho a minha gratidão.

Toda a minha gratidão!

O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”

Guimarães Rosa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa com a localização geográfica do município de Vitória, onde se localiza a Baía do Espírito Santo. (Fonte: <i>Google Earth</i>)	32
Figura 2. Dinâmica do transporte e biogeoquímica de poluentes metálicos em corpos hídricos. Onde FBI é a interface água doce - água salobra e os compartimentos de metal são: metal dissolvido (M_d), partículas em suspensão (M_p), sedimento (M_s), água intersticial (M_i) e particulado biogênico (M_b). Traduzido e adaptado de MILLWARD; TURNER; HE, 2018.	34
Figura 3. Tamanho de partículas transportadas pelo ar atmosférico desde a fração ultrafina que se relaciona a problemas de saúde, frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} e demais frações que possuem relação com os principais componentes da poeira. Adaptado de WORD HEALTH ORGANIZATION (2006).....	40
Figura 4. Região estudada e localização dos pontos amostrais na Baía do Espírito Santo, nas proximidades do Porto de Tubarão e na Praia de Manguinhos.....	55
Figura 5. Procedimento de coleta das amostras de sedimento marinho, sendo (a) coleta das amostras da face da praia e (b) coleta das amostras submersas nas isóbatas de 3,5 a 28 m.	57
Figura 6. Caracterização granulométrica média das amostras sedimento coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.	62
Figura 7. Distribuição do teor de $CaCO_3$ das amostras sedimento coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.	63
Figura 8. Distribuição do teor de matéria orgânica das amostras sedimento coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.	64
Figura 9. Distribuição média do pH das amostras sedimento em água ultrapura, sendo (a) as amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras coletadas na Praia de Manguinhos.....	65
Figura 10. Espectros de fluorescência de raio x das amostras sedimento, sendo (a) espectro na condição experimental 1, (b) espectro na condição experimental 2 e (c) espectro na condição experimental 3. Condições experimentais descritas na Tabela	

14.	66
Figura 11. Difratogramas obtidos nas análises das amostras (a) PC 3.2 (b) PC 4.1 (c) PC 5.3 (d) PM 1.1 e (e) PT 2.3 coletadas na campanha 4.	69
Figura 12. Distribuição da concentração dos elementos onde (a, c, e, g, i, k, m, o, q e s) corresponde as concentrações na Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão no Grupo A e Grupo B e (b, d, f, h, j, l, n, p, r e t) corresponde as concentrações nos pontos coletados na Praia de Manguinhos.	76
Figura 13. Balanço hídrico divulgado pelo IEMA para as campanhas amostrais (a) 2C, (b) 4C e (c) 5C. Fonte: https://meteorologia.incaper.es.gov.br/BH	77
Figura 14. Balanço hídrico divulgado pelo IEMA para as campanhas amostrais (a) 1C e (b) 3C. Fonte: https://meteorologia.incaper.es.gov.br/BH	77
Figura 15. Dados da medição mensal de poeira sedimentável na Rede de Monitoramento de Poeira Sedimentável da Região da Grande Vitória do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) do Estado do Espírito Santo – 2019/2020.	78
Figura 16. Variação da concentração de Fe nas amostras de sedimentos coletadas nos diferentes pontos e campanhas.	80
Figura 17. Procedimento de coleta das amostras de água do mar, sendo (a) coleta das amostras na antepraia rasa e (b) coleta das amostras nas isóbatas de 3,5 a 28 m.	90
Figura 18. Coluna de vidro preenchida com a massa da resina Chelex-100® para realização do procedimento de pré-concentração dos analitos presentes nas amostras de água do mar.	91
Figura 19. Gráficos de distribuição da concentração de Cd, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos. Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.	96
Figura 20. Gráficos de distribuição da concentração de V, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos. Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.	96
Figura 21. Gráficos de distribuição da concentração de Ni, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e	

(c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: (–) Limite Classe 1 no valor de $8,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.....97

Figura 22. Gráficos de distribuição da concentração de Co, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: (–) Limite Crônico no valor de $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (BUCHMAN, 2008), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.....97

Figura 23. Gráficos de distribuição da concentração de Pb, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: (–) Limite Classe 1 no valor de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido..... 100

Figura 24. Gráficos de distribuição da concentração de Mn, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido..... 100

Figura 25. Gráficos de distribuição da concentração de Zn, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: (–) Limite Classe 1 no valor de $90 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido..... 101

Figura 26. Gráficos de distribuição da concentração de Fe, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguinhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguinhos.
Legenda: (–) Limite Classe 1 no valor de $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido..... 101

Figura 27. Gráficos de distribuição do coeficiente de partição, onde (a) corresponde a

razão entre a concentração do elemento no sedimento e na fração dissolvida na água coletada no fundo e (b) corresponde a razão entre a concentração do elemento no sedimento e na fração dissolvida na água coletada na superfície.	110
Figura 28. Gráfico de escores (a) e loadings (b) do modelo de PCA das amostras avaliadas como possíveis fontes de material particulado e os materiais considerados possíveis fontes utilizando as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Al, Cu, Mg, Mn e Zn.	118
Figura 29. Gráfico de escores do modelo de PCA das amostras de material particulado e possíveis fontes de contribuição.	119
Figura 30. Gráfico de escores (a) e <i>loadings</i> (b) do modelo de PCA das amostras de material particulado e as possíveis fontes de contribuição utilizando os elementos terras raras.	121
Figura 31. Gráfico de escores do modelo de PCA das amostras de material particulado e possíveis fontes de contribuição utilizando os elementos terras raras.	122
Figura 32. Gráfico de escores (a) e <i>loadings</i> (b) do modelo de PCA das amostras de material particulado e as possíveis fontes de contribuição com a utilização de todos os elementos estudados.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limite máximo de alguns elementos inorgânicos em água, peixes e moluscos bivalves e possíveis sistemas ou órgãos humanos que podem ser afetados.	36
Tabela 2. Limite de quantificação obtidos em duas diferentes metodologias de preparo de amostras de água do mar para determinação de elementos por ICP-MS.....	43
Tabela 3. Valores estabelecidos pelo <i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i> para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com limites abaixo do qual há menor possibilidade de efeito adverso à biota (TEL) e acima do qual há maior probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (PEL).	44
Tabela 4. Valores estabelecidos pelo CONAMA para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com os limites abaixo do qual não há efeitos adversos à biota (nível 1) e acima do qual há efeitos na biota (nível 2).	45
Tabela 5. Equações utilizadas para calcular índice de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (FE), fator de contaminação (FC), (PER).....	46
Tabela 6. Interpretação dos índices de poluição: índice de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (FE), fator de contaminação (FC) e risco ecológico potencial (PER) (GOPAL <i>et al.</i> , 2019; GUO <i>et al.</i> , 2010; JAHAN; STREZOV, 2019)	46
Tabela 7. Limites das concentrações totais e dissolvidas dos elementos permitidos para cada tipo de classe de água conforme descrito na Resolução CONAMA nº 357 e na Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA).....	47
Tabela 8. Padrões de qualidade de ar previstos na Resolução CONAMA nº 491.	49
Tabela 9. Padrões de qualidade do ar descrito pelo Decreto nº 3463-R de 2013 do Governo do Estado do Espírito Santo.	50
Tabela 10. Coordenadas geográficas dos pontos amostrais na Baía do Espírito Santo, nas proximidades do Porto de Tubarão e na Praia de Manguinhos.	56
Tabela 11. Condições operacionais utilizada no ICP-MS para determinação da concentração de As, Cr, Pb, Cd, Ni, Co, Mo, V e Zn.	58
Tabela 12. Condições operacionais e linhas espectrais utilizadas na determinação da concentração de Fe, Mn e Al por F AAS.	58
Tabela 13. Condições operacionais e linhas espectrais utilizadas na determinação da concentração de Fe, Mn e Al por ICP OES.	59

Tabela 14. Parâmetros de medida utilizados para as medidas utilizando o instrumento Nex Qc ⁺	60
Tabela 15. Valores estabelecidos pelo CONAMA para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com os limites abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (nível 1) e acima do qual há maior probabilidade de efeitos à biota (nível 2).....	61
Tabela 16. Valores de qualidade de sedimento conforme estabelecido pelo <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i> (NOAA) (BUCHMAN, 2008).	61
Tabela 17. Classificação do sedimento conforme tamanho do diâmetro médio do grão.	62
Tabela 18. Faixa de trabalho, coeficiente angular e de determinação para a curva de calibração do ICP-MS.	70
Tabela 19. Faixa de trabalho, coeficiente angular e de determinação para a curva de calibração do ICP OES e F AAS.	70
Tabela 20. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra quando utilizada a técnica de ICP-MS.....	71
Tabela 21. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra quando utilizada as técnicas de ICP OES e F AAS.....	71
Tabela 22. Valores de média e desvio padrão das concentrações determinadas e certificadas para o MRC NIST 2702 de sedimento marinho (n=3).	71
Tabela 23. Comparação da faixa de concentração de Fe em sedimento marinho encontrada nesse estudo com as já reportadas na literatura.....	81
Tabela 24. Comparação da faixa de concentração em mg·kg ⁻¹ dos elementos determinados nesse estudo e os reportados na literatura para diferentes regiões. ...	83
Tabela 25. Valores de Igeo determinados para todos os elementos com o UC descrito por WEDEPOHL (1995).	85
Tabela 26. Valores de FE determinados para todos os elementos com a UC reportada por WEDEPOHL (1995).	85
Tabela 27. Valores de PLI e PER determinados para todos os elementos com a UC reportada por WEDEPOHL (1995).	86
Tabela 28. Faixa de trabalho, coeficientes angulares e de determinação dos elementos determinados por ICP-MS e ICP OES.....	93
Tabela 29. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra.	93

Tabela 30. Recuperação de analito para as adições de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no procedimento de preparo e durante a análise nas amostras de água do mar.	94
Tabela 31. Faixa de concentração dos elementos Cd, V, Ni e Co determinados nas amostras de água do mar coletadas nas diferentes campanhas (1C a 5C) no fundo e superfície fração total e dissolvida da Praia de Camburi (PC), Porto de Tubarão (PT) e Praia de Manguinhos; e limites estabelecidos nas resoluções do CONAMA nº 357 e do NOAA.	98
Tabela 32. Faixa de concentração dos elementos Pb, Mn, Zn e Fe determinados nas amostras de água do mar coletadas nas diferentes campanhas (1C a 5C) no fundo e superfície fração total e dissolvida da Praia de Camburi (PC), Porto de Tubarão (PT) e Praia de Manguinhos; e limites estabelecidos nas resoluções do CONAMA nº 357 e do NOAA.	102
Tabela 33. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 1C.	106
Tabela 34. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 2C.	106
Tabela 35. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 3C.	106
Tabela 36. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 4C.	106
Tabela 37. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 5C.	107
Tabela 38. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 1C.	107
Tabela 39. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 2C.	107
Tabela 40. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas	

amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 3C.....	107
Tabela 41. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 4C.....	108
Tabela 42. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 5C.....	108
Tabela 43. Pontos amostrais da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAR) e Rede Manual de Monitoramento de Poeira Sedimentável (RMPS) do IEMA.	112
Tabela 44. Condições operacionais utilizada no ICP-MS para determinação da concentração dos elementos.....	114
Tabela 45. Condições operacionais do ICP OES.	114
Tabela 46. Valores de linearidade, recuperação, LD do método e LQ na amostra para a determinação dos elementos nas amostras estudadas.	116
Tabela 47. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos elementos nas matrizes estudadas consideradas potenciais fontes de material particulado.	117
Tabela 48. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos ETR's nas matrizes estudadas consideradas potenciais fontes de material particulado.	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)
- AOAC – Associação Oficial dos Químicos Analíticos (do inglês, *Association of Official Analytical Chemists*)
- BEC – Concentração equivalente do fundo (do inglês, *background equivalent concentration*)
- CCME – Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (do inglês, *Canadian Council of Ministers of the Environment*)
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- DPR – Desvio padrão relativo
- DRC – Célula de reação dinâmica (do inglês, *dynamic reaction cell*)
- ERL – Faixa de efeito baixo (do inglês, *Effects Range Low*)
- ERM – Faixa de efeito médio (do inglês, *Effects Range Median*)
- F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- IRMM – Instituto de Materiais de Referência e Medidas (do inglês, *Institute for Reference Materials and Measurements*)
- LD – Limite de detecção
- LQ – Limite de quantificação
- MRC – Material de referência certificado
- MW – Micro-ondas (do inglês, *microwave*)
- NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*)
- NOAA – Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (do inglês, *National Oceanic*

and Atmospheric Administration)

NC – não coletado

PEL – Faixa de efeito provável (do inglês, *Probable Effects Level*)

PI – Padrão interno

PC – Praia de Camburi

PM – Praia de Manguinhos

PT – Porto de Tubarão

SQG – Guias de Qualidade de Sedimento (do inglês, *sediment quality guidelines*)

TEL – Faixa de efeito limite (do inglês, *Threshold effect level*)

LISTA DE SÍMBOLOS

z – Carga

cm – Centímetro

R^2 – Coeficiente de Determinação

r – Coeficiente de Correlação de Pearson

°C – Graus Celsius

h – Hora

L – Litro

m – Massa

MΩ – Megaohm

μg – Micrograma

μm – Micrometro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

min – Minuto

ng – Nanograma

% – Porcentagem

kg – Quilograma

s – Segundo

v – Volume

W – Watt

RESUMO

O crescimento urbano e industrial em torno da Região Metropolitana da Grande Vitória despertou a necessidade de monitoramento da área a fim de investigar os possíveis impactos ao meio ambiente. Com esse intuito neste trabalho foi determinado a concentração de elementos químicos em amostras de sedimento marinho e água do mar da Baía do Espírito Santo e em amostras de material particulado atmosférico da Região da Grande Vitória e proximidades. As amostras de sedimento marinho e água do mar foram coletadas em 23 pontos amostrais (5 campanhas trimestrais). As amostras de material particulado atmosférico (MP) de 16 pontos amostrais foram cedidas pelo Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA). Foi observado para as amostras de sedimento uma diminuição na concentração dos elementos nas campanhas 2C e 5C que pode ter ocorrido devido as condições climáticas com grande volume de precipitação e eventos de alta energia. Dentre os elementos determinados nas amostras de sedimentos, destacam-se as concentrações de As, Cd, Zn, V e Mn uma vez que foram maiores que o recomendado nos guias de qualidade pelo cálculo de índices de contaminação, podendo estar relacionado a um aporte natural advindo do Grupo Barreiras, bem como a fontes antrópicas, como a mineração. Para as amostras de água do mar observou-se maiores concentrações de Pb, Mn, Zn e, sobretudo, Fe, com algumas amostras apresentando valores maiores que os recomendados para água com fins de recreação de contato primário. Comportamento semelhante ao dos sedimentos foi observado para as amostras de água das campanhas 2C e 5C, que apresentaram as menores concentrações. Através do tratamento dos dados de concentração das amostras de sedimentos e de água (fração dissolvida) utilizando a correlação de Pearson foi possível observar baixas correlações, porém, em sua maioria, negativa, sugerindo uma pequena transferência dos elementos entre as matrizes. Com a finalidade de avaliar melhor a distribuição dos elementos na matriz sedimentar e na fração dissolvida na água, o coeficiente de partição foi calculado para todos os pontos amostrais. Foi observado para a maioria dos elementos valores de $\log K_d$ maiores que 0, indicando maior associação com a matriz sedimentar, destacando Mn e Fe; porém se comportaram de maneira oposta o Ni e o Zn, indicando-os com maior disponibilidade e presença apreciável na fração dissolvida da água. Para o estudo do material particulado atmosférico foram determinados, além dos elementos previamente determinados nos sedimentos, os elementos terras raras (ETR's) em amostras de MP e de algumas possíveis fontes de incremento para esse material. Os resultados encontrados apontam que para cada uma das fontes analisadas seria possível utilizar um grupo de ETR's para serem utilizados como marcador químico. Observou-se também que as amostras de material particulado apresentaram maiores similaridades com as amostras de areia e minério de ferro com e sem resina supressora do que com as amostras de cimento e asfalto. Como não estão previstas nos guias de qualidade ambiental concentrações para a maioria dos elementos estudados na matriz material particulado não foi possível inferir sobre a qualidade do ar da Região da Grande Vitória. Diante dos resultados apresentados verifica-se a importância de monitorar essa região visto as atividades que acontecem no entorno dessas áreas ambientais.

Palavras-chave: Baía do Espírito Santo. Sedimento marinho. Água do mar. Material Particulado. Elementos químicos. Espectrometria atômica.

ABSTRACT

The urban and industrial growth around the Greater Vitória Metropolitan Region has awakened the need to monitor the area in order to investigate the impacts on the environment. For this work purpose, the concentration of chemical elements in a sample of marine sediment and in a sample of atmospheric material from the Region of Grande Vitória do Espírito Santo and a sample of atmospheric material from the Region of Grande Vitória and apparent is determined. Marine sediment and seawater samples were collected at 23 sampling points (5 quarterly campaigns). As a sample of atmospheric particulate matter (PM) from 16 sampling points, they were provided by the State Institute for the Environment (IEMA). A decrease in the concentration of elements in the 2C and 5C campaigns was observed for the sediment samples, which may have occurred due to climatic conditions with large volume of precipitation and high energy events. Among the elements determined in the sediment samples, the concentrations of As, Cd, Zn, V and Mn stand out, since they were higher than recommended in the quality guides by calculating contamination indices, which may be related to a natural contribution from the Barreiras Group, as well as anthropic sources, such as mining. For seawater samples, higher concentrations of Pb, Mn, Zn and, above all, Fe were observed, with some samples showing values higher than those recommended for water intended for primary contact recreation. Similar behavior to that of the sediments was observed for the water samples from the 2C and 5C campaigns, which presented the lowest concentrations. Through the treatment of the concentration data of the sediment and water samples (dissolved fraction) using Pearson's correlation, it was possible to observe low correlations, however, mostly negative, suggesting a small transfer of the elements between the matrices. In order to better evaluate the distribution of elements in the sedimentary matrix and in the fraction dissolved in the water, the partition coefficient was calculated for all sampling points. Log K_d values greater than 0 were observed for most elements, indicating greater association with the sedimentary matrix, highlighting Mn and Fe; however, Ni and Zn behaved in opposite ways, indicating them with greater availability and appreciable presence in the dissolved fraction of water. For the study of atmospheric particulate matter, in addition to the elements previously determined in the sediments, rare earth elements (REEs) in PM samples and some possible sources of increment for this material were determined. The results found indicate that for each of the analyzed sources it would be possible to use a group of REEs to be used as chemical markers. It was also observed that the particulate material samples showed greater similarities with the sand and iron ore samples with and without suppressor resin than with the cement and asphalt samples. As concentrations for most of the elements studied in the particulate material matrix are not foreseen in the environmental quality guides, it was not possible to infer about the air quality of the Greater Vitória Region. In view of the results presented, the importance of monitoring this region is verified, considering the activities that take place in the surroundings of these environmental areas.

Keyword: Espírito Santo Bay. Marine sediment. Sea water. Particulate matter. Chemical elements. Atomic spectrometry.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	27
<i>i)</i> Contextualização do problema.....	27
<i>ii)</i> Justificativa.....	28
<i>iii)</i> Objetivo geral	28
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
1.1. O crescimento econômico e a poluição ambiental	29
1.2. Região Metropolitana da Grande Vitória/ES	30
1.2.1. Baía do Espírito Santo - Área de Proteção Ambiental.....	31
1.3. Elementos no meio ambiente.....	33
1.3.1. Sedimento	37
1.3.2. Água.....	38
1.3.3. Material Particulado Atmosférico	39
1.3.4. Metodologias de preparo de amostra para determinação de elementos	41
1.4. Legislações e índices de qualidade ambiental	44
1.4.1. Sedimento	44
1.4.2. Água.....	47
1.4.3. Material Particulado.....	48
CAPÍTULO 2: MATERIAIS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÕES	51
2.1. Materiais e reagentes.....	51
2.2. Instrumentação	52
CAPÍTULO 3: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO	54
3.1. Objetivos Específicos	54
3.2. Procedimento Experimental	55
3.2.1. Coleta das Amostras	55

3.2.2.	Preparo das Amostras de Sedimento Marinho	57
3.2.3.	Determinação da concentração dos elementos	58
3.2.4.	Caracterização físico-química das amostras de sedimento	59
3.2.5.	Índices de contaminação e poluição	60
3.3.	Resultados e Discussão.....	62
3.3.1.	Características físico-químicas do sedimento marinho	62
3.3.2.	Características de desempenho analítico da metodologia para determinação elementar	69
3.3.3.	Avaliação da distribuição dos elementos	72
3.3.4.	Avaliação das concentrações determinadas a partir dos índices de qualidade ambiental.....	84
3.4.	Conclusão	87
CAPÍTULO 4: DETERMINAÇÃO DO TEOR DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO.....		89
4.1.	Objetivos Específicos.....	89
4.2.	Procedimento Experimental	89
4.2.1.	Coleta das Amostras	89
4.2.2.	Preparo das amostras de água do mar para determinação elementar	91
4.2.3.	Determinação da concentração dos elementos nas amostras de água do mar	92
4.3.	Resultados e Discussão.....	92
4.3.1.	Características de desempenho analítico da metodologia	92
4.3.2.	Avaliação da distribuição dos elementos	94
4.4.	Conclusão	103
CAPÍTULO 5: INTEGRAÇÃO DOS DADOS DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO E NA ÁGUA DO MAR DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO		104
5.1.	Objetivos Específicos.....	104

5.2. Procedimento Experimental	104
5.2.1. Análise estatística	104
5.3. Resultados e Discussão.....	105
5.4. Conclusão	110
CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA E SUAS POSSÍVEIS FONTES	111
6.1. Objetivos Específicos.....	111
6.2. Procedimento Experimental	111
6.2.1. Coleta das amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes 111	
6.2.2. Preparo das amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes.....	113
6.2.3. Determinação da concentração dos elementos nas amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes	113
6.2.4. Análise estatística	115
6.3. Resultados e Discussão.....	115
6.3.1. Verificação das características de desempenho analítico.....	115
6.3.2. Avaliação da concentração dos elementos nas amostras de material particulado e demais materiais	116
6.4. Conclusão	124
CONCLUSÃO GERAL.....	125
REFERÊNCIAS.....	127
APÊNDICE A: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO.....	137
APÊNDICE B: CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AVALIAR A RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS COM TEOR DE FINOS, DE MATÉRIA ORGÂNICA, DE CARBONATO E pH PRESENTE NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO DOS GRUPOS A E B.....	149

APÊNDICE C: MEDIDAS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA DO MAR COLETADA DURANTE AS CAMPANHAS AMOSTRAIS	159
APÊNDICE D: PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR...	164
APÊNDICE E: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR.....	166
APÊNDICE F: COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DETERMINADAS DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA COM OS VALORES REPORTADOS NOS GUIAS DE QUALIDADE.....	184
APÊNDICE G: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO CEDIDAS PELO IEMA.	186

INTRODUÇÃO

i) Contextualização do problema

Atualmente, existe uma grande preocupação da comunidade científica, órgãos de controle ambiental e da sociedade civil organizada em relação à preservação do meio ambiente, bem como à recuperação e o monitoramento de áreas degradadas ou expostas a intensas atividades antrópicas. Esta preocupação ocorre sobretudo nas regiões costeiras por apresentarem extrema importância dos pontos de vista cultural, ecológico e econômico.

A capital do Espírito Santo, Vitória, é um exemplo desta região uma vez que compreende um dos mais importantes complexos portuários da América Latina, o Porto de Tubarão. Além disso, a cidade possui muitas unidades industriais de beneficiamento de aço e minério de ferro, o que impacta tanto positivamente, do ponto de vista econômico e do desenvolvimento da cidade, quanto negativamente quando se observa do ponto de vista ambiental.

A preocupação com a poluição ambiental tem sido evidenciada em estudos que discorrem sobre a ocorrência de elementos químicos em diferentes ecossistemas e micro-organismos. Apesar desses elementos poderem estar presentes de forma natural no ambiente e, apesar de alguns deles apresentarem funções essenciais ao metabolismo dos seres humanos e de outros seres vivos, quando em excesso, esses elementos podem apresentar uma toxicidade associada, além de denotarem persistência e não degradabilidade no meio ambiente.

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos em regiões costeiras devido a posição estratégica dessas áreas que proporcionam uma alta exposição a diferentes tipos de contaminação podendo afetar a qualidade da água do mar e do sedimento além da biota marinha e o do ecossistema aquático.

Considerando a interação dinâmica entre os compartimentos água e sedimento se faz importante estudá-los para compreender toda a complexidade do sistema aquático em questão, reservando a cada um deles sua importância e característica.

Além disso, a composição das partículas presentes no ar atmosférico pode influenciar e proporcionar um incremento na concentração dos elementos no ecossistema aquático devido ao processo de deposição. Sendo assim, torna-se importante também conhecer a composição do material particulado (MP) e, se

possível, identificar as possíveis fontes que contribuem para a emissão desse material.

Dessa forma, o monitoramento da concentração de elementos nos ambientes costeiros se faz necessário para avaliação dos impactos do crescimento populacional e industrial no entorno da região da Baía do Espírito Santo. Além de analisar matrizes marinhas de água e sedimento, a avaliação da composição do material particulado atmosférico buscando identificar e distinguir as fontes de emissão desse material gera importantes informações.

ii) Justificativa

O presente trabalho visa determinar as concentrações de elementos químicos em água do mar e sedimento marinho a fim de monitorar, diagnosticar, estudar e compreender os possíveis impactos causados pelas diferentes atividades que são desenvolvidas no entorno da Baía do Espírito Santo, principalmente as atividades industriais e de desenvolvimento urbano, trazendo à tona a problemática relacionada aos impactos ambientais causados pela ação humana. Este monitoramento torna-se ainda mais relevante visto que a Baía do Espírito Santo se tornou em 2018 uma área de proteção ambiental (APA), sendo assim servirá como base para futuros estudos com o intuito de estimular o controle e a preservação dessa área.

Além disso, este estudo tem também por objetivo estudar a composição química de amostras de material particulado atmosférico (MP_{2,5}, MP₁₀, PTS e PS) de diferentes pontos da Região Metropolitana da Grande Vitória – ES e proximidades a fim de buscar marcadores químicos e sugerir uma possível associação desses materiais com as diferentes fontes de emissão de particulado. Corroborando assim na discussão sobre o impacto das diferentes atividades humanas tanto para o ar atmosférico como para o ecossistema aquático visto os processos de deposição que ocorrem diariamente.

iii) Objetivo geral

Determinar a concentração de elementos químicos em amostras de sedimento e água do mar da Baía do Espírito Santo e em amostras de material particulado atmosférico (MP) de regiões amostrais monitoradas pelo Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA).

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. O crescimento econômico e a poluição ambiental

O modelo de desenvolvimento econômico vigente a partir do século XX no Brasil, de forma especial, no Espírito Santo, contribuiu e continua a colaborar de maneira significativa para a intensificação da poluição, visto que evidencia a lucratividade e se volta a corresponder às necessidades e exigências do mercado, em detrimento, muitas vezes, da devastação e desgaste do meio ambiente (WRIGHT *et al.*, 2011).

Dessa forma, as atividades humanas modificaram grande parte dos ecossistemas do mundo, como é relatado por SATAPATHY e PANDA (2018), cuja sugestão é que a contaminação de sedimentos por elementos tóxicos na região costeira da Índia advém principalmente de fontes antrópicas. Em outro estudo, foram discutidas a contaminação e a distribuição por elementos em sedimento, água do mar e moluscos na Província de Guangdong, Sul da China. Os autores verificaram que a concentração dos elementos tinha relação com o desenvolvimento econômico e urbanístico local, principalmente devido a estrutura industrial da região (ZHANG, LING *et al.*, 2016). Outro trabalho que descreve o impacto de atividades antrópicas no enriquecimento da concentração de elementos no ambiente é de SIUDEK (2021) que descreve o impacto de atividades como tráfego rodoviário, aquecimento domésticos e indústria de metais na emissão de MP10 na Polônia.

A América Latina é detentora de muitas riquezas ambientais e, por isso, se destaca quando comparada às outras regiões do mundo por abarcar grande parte das florestas tropicais do mundo, reservas minerais, reservas de água doce, além de possuir uma vasta área de terra (DE CASTRO; HOGENBOOM; BAUD, 2011). Os países que compõem a América Latina têm um passado marcado pela colonização de exploração dos recursos ambientais, tendo suas economias voltadas para o mercado de exportação (ARSEL; HOGENBOOM; PELLEGRINI, 2016).

Devido às características desses países e os mecanismos de crescimento econômico, houve um aumento nos investimentos estrangeiros direto (IED) que ao mesmo passo que contribui para o desenvolvimento econômico, modernização e geração de empregos corrobora com o aumento dos índices de poluição.

De acordo com o relatório da Organização das Nações Unidas (ONU), publicado em 2017, pode-se definir poluição como sendo “a introdução de substâncias

ou energia no meio ambiente que gerem impactos e colocam em risco a saúde do homem, os recursos naturais e todos os ecossistemas”. No Brasil, esta definição pode ser reforçada pelo Artigo 3º, inciso III da Lei 6.938/81 do Ministério do Meio Ambiente que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação.

Nos países em desenvolvimento as legislações e regulamentos ambientais tem se mostrado um tanto quanto permissivas (SAPKOTA; BASTOLA, 2017), apesar de serem detentores da maior parte das riquezas naturais do mundo. Dentre esses países, o Brasil destaca-se por possuir boa parte das reservas naturais, além de uma economia em ascensão, atraindo investidores de todo o mundo para a instalação de novas unidades industriais.

Muitos estudos envolvendo diferentes ecossistemas brasileiros evidenciam os impactos ambientais, assim como efeitos na saúde humana decorrentes das diferentes atividades ou ações antrópicas. NIENCHESKI e colaboradores (2014) em seus estudos avaliaram a contaminação de peixes, ostras e cracas coletados na costa do Brasil (Pernambuco, Espírito Santo, Paraná e Rio Grande do Sul) por elementos traço. Os autores verificaram que as concentrações se encontraram acima do limite máximo estabelecido na legislação brasileira de alimentos para consumo humano. FAJERSZTAJN e colaboradores (2019) avaliaram os impactos da poluição na população residente próximo a área de atividades aeroportuárias em Guarulhos, São Paulo. Os autores verificaram que residir próximo a esses locais aumenta a probabilidade de desenvolvimento de doenças. AYOTTE e colaboradores (2011) avaliaram poços de abastecimento de água de diferentes locais nos Estados Unidos da América e ficou evidenciado nos resultados obtidos que atividades humanas influenciam e afetam de maneira adversa a qualidade da água.

1.2. Região Metropolitana da Grande Vitória/ES

Localizado na região sudeste do Brasil, o Estado do Espírito Santo ocupa uma área de 46.074,444 km², possui uma população estimada de 4.018.650 habitantes com base no censo feito pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), e ocupa a 7ª posição no ranking de melhores índices de Desenvolvimento Humano (IDH) quando comparado a outros estados brasileiros (IBGE, 2020).

A economia do Estado se caracteriza por ser bastante diversificada, abrangendo diferentes setores produtivos e tipos de negócios com destaque para os

setores de siderurgia e mineração, petróleo e gás, celulose, café e fruticultura (ARRIVABENE *et al.*, 2015). É na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV), composta pelos municípios de Cariacica, Fundão, Guarapari, Viana, Serra, Vila Velha e a capital Vitória, que foram realizados os maiores investimentos e uma maior instalação de atividades produtivas, o que levou essa região a um rápido crescimento industrial, populacional e de urbanização.

Entre o final da década de 70 e início dos anos 80 houve um incentivo do Governo Federal para a expansão dos setores produtivos de bens intermediários que são utilizados no processo de produção de bens de consumo, como é o caso do aço, da celulose, do minério de ferro, entre outros. Esse incentivo resultou no crescimento e na expansão de indústrias como a Vale S.A. (Cia. Vale do Rio Doce) e ArcelorMittal Tubarão (Cia. Siderúrgica de Tubarão).

1.2.1. Baía do Espírito Santo - Área de Proteção Ambiental

Historicamente, o desenvolvimento da cidade de Vitória deu-se a partir do crescimento do complexo portuário. Neste cenário ganha destaque o bairro de Jardim Camburi, o mais populoso do Estado, limitado pela Praia de Camburi e que abriga em seus arredores uma reserva ambiental, o aeroporto de Vitória e grandes indústrias do ramo siderúrgico (MACHADO *et al.*, 2018). A concretização e expansão dessas indústrias conferiu ao Estado um perfil de produção voltado a atender às demandas do comércio exterior conferindo assim um caráter exportador à economia (SEIXAS, 2019). É na capital Vitória que se localiza um dos mais importantes complexos portuários da América Latina, o Porto de Tubarão. De todo o complexo portuário do estado, este é o que mais movimentava cargas, sendo o segundo maior porto de exportação de minério de ferro do Brasil.

O Porto de Tubarão localiza-se na Baía do Espírito Santo, que compõe o sistema estuarino da Ilha de Vitória juntamente com o Canal da Passagem e a Baía de Vitória e fazem parte dessa região costeira as praias da Curva da Jurema e Praia de Camburi (Figura 1). Com uma extensão de 5 km, a Baía do Espírito Santo possui uma morfologia geográfica caracterizada por afloramentos de rochas cristalinas, falésias, terraços de abrasão da Formação Barreiras e planícies sedimentares (MACHADO *et al.*, 2018).

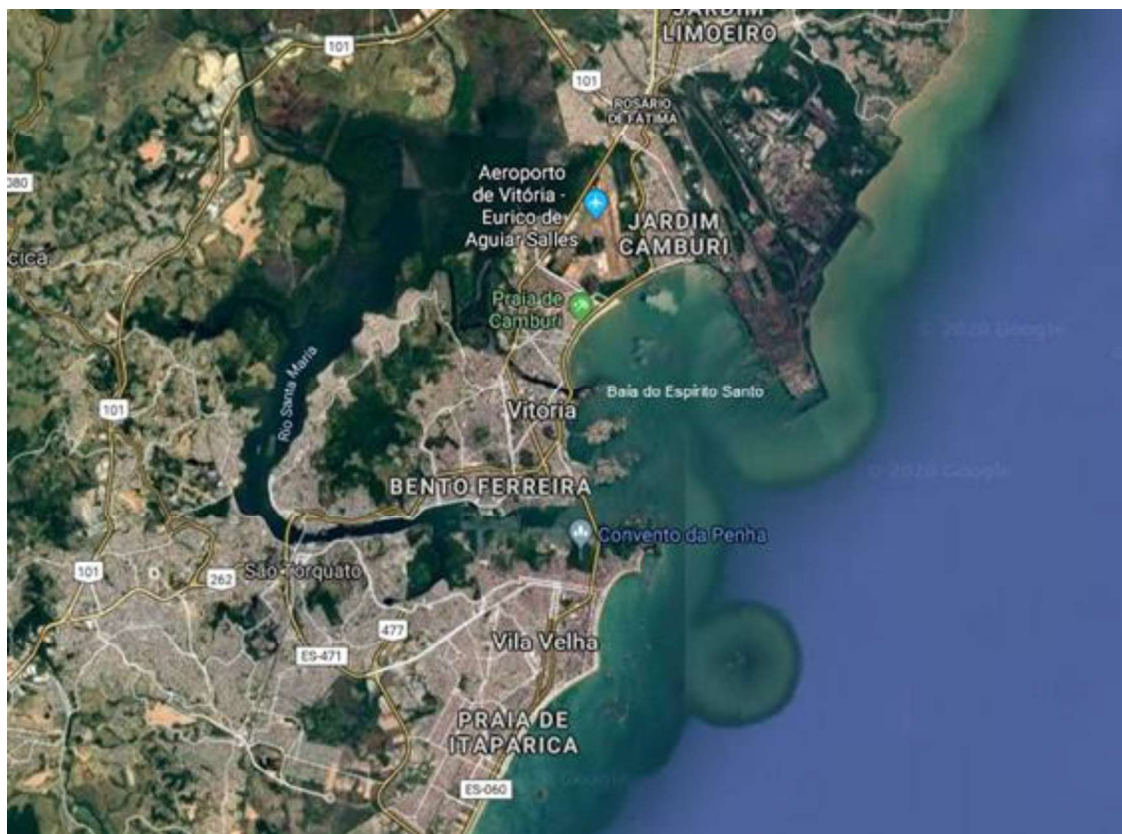


Figura 1. Mapa com a localização geográfica do município de Vitória, onde se localiza a Baía do Espírito Santo. (Fonte: *Google Earth*)

Pesquisas evidenciam a necessidade de se estudar e monitorar ambientes costeiros que possuam atividades portuárias, uma vez que os impactos vão desde a alteração na morfologia geográfica até a contaminação dos corpos hídricos, sedimento e ar (CHRISTOPHORIDIS *et al.*, 2019). Por exemplo, na praia de Camburi, a grande expansão urbana e industrial contribuiu de maneira significativa em desequilíbrios sedimentares. A praia teve seu padrão de ondas alterado e, por consequência, sofre com problemas de erosão, tendo que passar por adaptações morfológicas, alterando assim a mobilidade do sedimento (ALBINO; GIRARDI; NASCIMENTO, 2006).

Outro impacto já constatado é relatado em uma reportagem publicada em 2016 no Jornal A Gazeta, em que a partir de dados do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), verifica-se que os níveis de material particulado em Vitória têm ultrapassado o limite que assegura a qualidade do ar. Na época da reportagem, a SEMMAN (Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Vitória) relatou que algumas empresas como a Vale, a ArcelorMittal Tubarão e órgãos públicos como

as prefeituras e o Departamento de Trânsito (Detran), além do Sindicato da Construção Civil, estavam sendo fiscalizados e monitorados (FERNANDES, 2016).

Além disso, alguns trabalhos estudaram a qualidade das praias do Espírito Santo. SOUSA (2015) avaliou a contaminação por Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Fe e Mn de areias da Praia de Camburi, Praia da Costa, Praia de Setiba e Praia do Morro. O autor relata que alguns desses elementos apresentam-se em altas concentrações sugerindo contaminação química proveniente de fontes externas à praia.

DE JESUS e colaboradores (2004) avaliaram as concentrações dos elementos em sedimentos do sistema estuarino de Vitória, onde foram amostradas quatro diferentes regiões: o Canal da Passagem, Canal do Porto de Vitória, Baía de Vitória e uma pequena porção da Baía do Espírito Santo. Os autores avaliaram que as concentrações encontradas estão associadas à geologia local e à contribuição antrópica sendo provenientes do descarte de efluentes domésticos e industriais. Outro trabalho desenvolvido nessa mesma área de estudo avaliou a concentração de elementos traço em espécies de mexilhão, água, sedimentos e partículas em suspensão. Foi observado que a concentração dos elementos no mexilhão não excedeu o estabelecido nas normas internacionais. Para as outras matrizes, observou-se que a concentração dos elementos pode estar associada a rejeitos de indústrias de mineração e resíduos domésticos (KUMAR *et al.*, 2015).

Apesar dos trabalhos apresentados, ainda há poucos dados na literatura no que diz respeito ao monitoramento de elementos químicos abrangendo uma maior quantidade de pontos amostrais na região da Baía do Espírito Santo, dessa forma, evidencia-se a necessidade de mais estudos.

1.3. Elementos no meio ambiente

Os elementos estão presentes naturalmente no ambiente, seja pela formação geológica, pelo intemperismo que as rochas sofrem ao longo do tempo, pelo transporte fluvial ou eólico. Porém, as concentrações desses elementos químicos podem ser alteradas significativamente pelo desenvolvimento urbano e pelo acelerado crescimento das atividades antropogênicas (SAVIGNAN *et al.*, 2021; TAATI *et al.*, 2020).

Muitos elementos como, por exemplo, Fe, Cu, Zn e Mn apresentam-se de forma natural no meio ambiente aquático e são considerados elementos essenciais uma vez que desenvolvem funções relacionadas ao sistema biológico. Entretanto alguns

elementos como Hg, Pb e Cd, são considerados não essenciais e podem ser tóxicos mesmo em baixas concentrações. Embora, alguns elementos sejam essenciais à vida, é importante destacar que a essencialidade é dependente da concentração em que se encontra e o seu excesso também pode produzir efeitos tóxicos (TÜZEN, 2003; XING *et al.*, 2017).

Os contaminantes elementares entram no ambiente marinho através de diversas fontes diretas ou indiretas como a descarga de resíduos, efluentes industriais ou esgoto doméstico e a deposição atmosférica. Esses elementos quando presentes no ecossistema aquático podem sofrer processos de disponibilização a depender de aspectos físicos, químicos e biológicos do meio (SRICHANDAN *et al.*, 2016).

Ocorre nesse ecossistema uma inter-relação dos diferentes compartimentos através de processos que podem alterar a disponibilidade dos elementos, como podem ser observados nos ciclos biogeoquímicos (Figura 2). Esses ciclos se caracterizam como ações naturais que, por diversos processos, reciclam os elementos em suas diferentes formas químicas, possibilitando uma dinâmica de transporte entre os compartimentos, bem como a interconversão das formas químicas a depender das características do ambiente (MILLWARD; TURNER; HE, 2018).

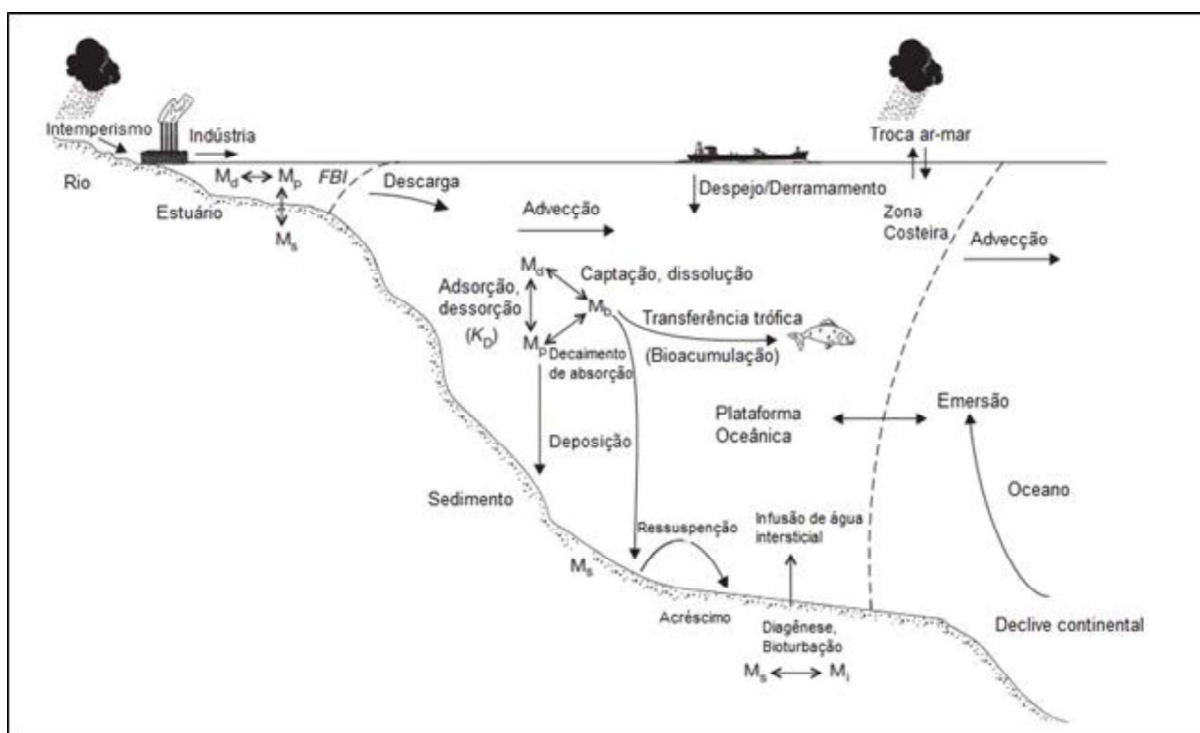


Figura 2. Dinâmica do transporte e biogeoquímica de poluentes metálicos em corpos hídricos. Onde FBI é a interface água doce - água salobra e os compartimentos de metal são: metal dissolvido (M_d), partículas em suspensão (M_p), sedimento (M_s), água intersticial (M_i) e particulado biogênico (M_b). Traduzido e adaptado de MILLWARD; TURNER; HE, 2018.

Esse aporte dos elementos em ambientes aquáticos pode se tornar um problema grave para a vida, já que muitos poluentes podem ser bioacumulados e sofrer biomagnificação, perpetuando toda a cadeia alimentar e, conseqüentemente, podendo retornar ao homem (TÜZEN, 2003).

Um trabalho de biomonitoramento da exposição à elementos traço em cordão umbilical, sangue e urina de mulheres grávidas residentes em uma região da Espanha, apontou que a ingestão de alimentos como legumes, frutas cítricas e peixes frescos contribuem para o aumento dos níveis de Pb nessas matrizes, já o consumo de frutos do mar e peixes enlatados corroborou para um incremento de As, Hg, Cu e Se (BOCCA *et al.*, 2020).

Estudos realizados em espécies de peixe, como o desenvolvido por NIENCHESKI e colaboradores (2014) que avaliaram a bioacumulação de metais em peixes, ostras e cracas coletados em sistemas estuarinos de importância social e econômica dos estados de Pernambuco, Espírito Santo, Paraná e Rio Grande do Sul. Os autores observaram que todos apresentaram concentrações de elementos traço acima do que é recomendado pela legislação brasileira para alimentos de consumo humano, sugerindo assim que a poluição existente nos locais afeta diretamente a qualidade da biota.

Os poluentes presentes nos sedimentos a depender das condições físico-químicas podem ser disponibilizados para o ambiente contaminando, conseqüentemente, a água e os animais que ali habitam. Cada elemento se acumula de diferentes formas e em diferentes concentrações em peixes e moluscos sendo essa concentração, muitas vezes, divergente daquela encontrada na água onde eles vivem. Tendo em vista que peixes e frutos do mar fazem parte da dieta dos seres humanos, os contaminantes são ingeridos indiretamente, causando sua intoxicação. Na Tabela 1 estão descritos os limites máximos de alguns contaminantes em água, peixes e moluscos bivalves, bem como a relação de possíveis órgãos que podem sofrer algum dano pela presença e toxicidade desse elemento.

Tabela 1. Limite máximo de alguns elementos inorgânicos em água, peixes e moluscos bivalves e possíveis sistemas ou órgãos humanos que podem ser afetados.

Elemento	Concentração máxima			Órgãos e sistemas afetados dos seres humanos ^c
	Água Doce Classe 1 (mg·L ⁻¹) ^a	Peixes (mg·kg ⁻¹) ^b	Moluscos bivalves (mg·kg ⁻¹) ^b	
As	0,01	1,00	1,00	Sistemas nervoso e endócrino, fígado, pulmão, sangue, pele e aparelho gastrointestinal
Cd	0,001	0,05	2,00	Sistema nervoso e imunológico, aparelho cardiovascular e gastrointestinal, rim, pulmão
Cr	NR	NR	NR	Aparelho gastrointestinal, sistema imunológico, rim, pulmão e pele.
Co	NR	NR	NR	Sistema nervoso, aparelho cardiovascular e gastrointestinal, sistema endócrino, sistema imunológico, pulmão e pele.
Fe	0,3	NR	NR	Sistema nervoso, aparelho gastrointestinal, fígado e pulmão.
Mn	0,1	NR	NR	Sistema nervoso, endócrino, imunológico e pulmão.
Hg	0,0002	0,5	0,5	Sistema nervoso, aparelho gastrointestinal, rim e pulmão.
Ni	0,025	NR	NR	Sistema imunológico, pulmão e pele.
Pb	0,01	0,3	1,5	Sistema nervoso, aparelho cardiovascular e gastrointestinal, sistema endócrino, imunológico, rim, sangue e pele.
Cu	0,009	NR	NR	Sistema nervoso, aparelho gastrointestinal.
Zn	0,18	NR	NR	Aparelho gastrointestinal e sangue.

^aCONAMA nº 357 (CONAMA, 2005); ^bANVISA – Resolução nº 42 (ANVISA, 2021); (APOSTOLI, 2002); NR: Não regulamentado pelas legislações consultadas.

Devido à toxicidade desses elementos para os seres humanos, a fauna e a flora, bem como a bioacumulação e biomagnificação dos mesmos nos diferentes compartimentos e organismos, é evidenciada a necessidade de estudos de monitoramento ambiental a fim de certificar e alertar sobre a contaminação e possíveis riscos, e para isso matrizes como plantas bioindicadoras, água, sedimentos e ar atmosférico são utilizados (MARKERT, 2007).

SAUSSAYE e colaboradores (2016) reforçam a importância do monitoramento ambiental em sedimentos marinhos uma vez que mudanças nas condições ambientais, como pH, podem favorecer a disponibilização dos elementos para o meio. Os autores verificaram que a estabilização a curto prazo é eficiente apenas para o Ni enquanto os outros elementos, como As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, são mobilizados com extração variando o pH do meio.

Estudos realizados na Baía de Quintero no Chile tiveram como objetivo avaliar os níveis de poluição em sedimentos marinhos. Os autores sugerem que há um aporte

antrópico de Cu, Se, Mo, As, Sb e Pb. Foi realizado um estudo sobre as características mineralógicas e morfológicas do material por meio de difração de raio-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e observou-se por meio dos resultados a presença de partículas metálicas pesadas como Cu, Zn, As e Pb as quais os autores sugerem associação com as atividades de fundição de cobre (PARRA *et al.*, 2015), corroborando com a importância do monitoramento ambiental utilizando sedimentos marinhos.

1.3.1. Sedimento

Sedimentos são originados de um material derivado do intemperismo e erosão de rochas e solos e até mesmo provenientes de processos degradativos de animais e plantas. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2020) “pode-se definir sedimentos como sendo o conjunto de partículas de areia, argila, silte, cascalho, conchas, entre outros materiais que se depositam no fundo de um corpo d’água”.

O sedimento apresenta-se como uma matriz muito utilizada em estudos de monitoramento ambiental, uma vez que possui a capacidade de refletir a qualidade do ambiente, tal propriedade é conferida ao sedimento por sua capacidade de armazenar, acumular e disponibilizar contaminantes (CARVALHO, 2014; ORANI *et al.*, 2018).

Diante das características descritas é importante destacar que propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos sedimentos como pH, potencial de oxirredução, matéria orgânica, granulometria, entre outros, podem influenciar na mobilidade dos elementos. Tais características dos sedimentos também podem influenciar nos processos biogeoquímicos dos elementos, uma vez que esses podem ocorrer de diferentes maneiras, reciclando os elementos em suas diferentes formas químicas do meio ambiente para os organismos, ou vice-versa (MILLWARD; TURNER; HE, 2018).

Como já dito, o pH é um dos fatores que afetam a disponibilidade do metal, sendo que ambientes mais ácidos contribuem para a solubilidade dos metais. Essa característica deve-se ao fato de ocorrer uma mudança na carga superficial e conseqüentemente na adsorção (GUPTA *et al.*, 2019). PIT e colaboradores (2017) descrevem que há um aumento na adsorção dos cátions de Pb, Cu e Cd quando em ambientes com condições de pH neutro ou levemente alcalino e exemplifica como tais fatores, sejam eles químicos, físicos ou mineralógicos podem afetar a forma, bem como a disponibilidade do metal.

Outro fator importante é o tamanho dos grãos que compõem o sedimento estudado, uma vez que a maior concentração de elementos traço encontram-se na fração mais fina que compreende areia fina, areia muito fina, silte e argila que possuem partículas entre 0,25 e 0,0002 mm, devido a maior presença de espaços porosos e conseqüentemente maior superfície de contato (CONAMA, 2012; GUPTA *et al.*, 2019).

Dessa forma, o sedimento é uma matriz importante em estudos que investigam a distribuição dos elementos nos ecossistemas costeiros e marinhos a fim de avaliar possíveis impactos ambientais derivados de ações humanas, fornecendo informações úteis para o gerenciamento ambiental.

1.3.2. Água

Embora baixas concentrações elementares sejam encontradas nas amostras de água do mar, quando comparada as concentrações no sedimento, bem como a grande variabilidade existente em um curto espaço de tempo, visto a sua dinâmica e tempo de residência no sistema hídrico, a avaliação da sua qualidade é um aspecto importante a ser determinado e monitorado. Suas características físico-químicas contribuem para processos de transferência de poluentes entre o sedimento e a coluna d'água proporcionando processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica podendo ser letal a fauna e flora local (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2021; EL ZRELLI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2017).

XU e colaboradores (2021) avaliaram as concentrações dos elementos em amostras de água do mar e em uma espécie de alga marinha (*Saccharina japonica*) utilizada para alimentação. Foram realizadas coletas em 2016, 2017 e 2018 em seis diferentes sítios em um transecto que vai da plataforma para a área offshore dentro da Baía de Ailian no norte da China. Nesse estudo os autores não verificaram variações na distribuição da concentração dos elementos nas amostras de alga, sendo que em nenhuma delas os teores excederam os valores que são considerados seguros quanto a ingestão, sendo assim indicado para consumo humano. Já para as amostras de água os autores observaram uma maior variabilidade dos dados, porém em todas as amostragens os valores de concentração determinados estavam abaixo dos estabelecidos nas diretrizes de padrão de qualidade de água para água do mar.

ZHANG e colaboradores (2017) avaliaram a contaminação da água do mar do norte da Baía de Liaodong na China, sendo as amostras coletadas nas quatro

diferentes estações do ano de 2009. Os autores observaram grande variabilidade sazonal nas concentrações dos elementos nas amostras de água do mar, com exceção de Cd. De maneira geral, os autores apontam que Pb, Cd e Hg seriam os elementos que mais indicam a poluição nessa região, apesar dos riscos ecológicos apresentados serem baixos.

A interação entre os compartimentos sedimento/água no ecossistema aquático faz com que o estudo e o monitoramento de ambas as matrizes sejam importantes para se determinar a qualidade do ambiente.

1.3.3. Material Particulado Atmosférico

A poluição atmosférica é um fenômeno decorrente principalmente das atividades desenvolvidas pelo homem, essas contribuem de forma significativa para a deterioração da qualidade natural da atmosfera (SOARES, 2011). Essa temática vem cada vez sendo mais abordada devido aos seus provados impactos na saúde humana, como exemplificado por MARK R. JURY (2020), causando doenças respiratórias e aumentando as entradas em hospitais por esse motivo principalmente em épocas mais secas do ano. Tais poluentes, contudo, não se limitam a gases inorgânicos como O₃ e CO, mas também incluem material particulado (MP) (BAI *et al.*, 2020).

Os poluentes atmosféricos incluem material em fase sólida e/ou líquida suspensos na atmosfera. Essas partículas são subdivididas em relação ao tamanho desse particulado como pode ser observado na Figura 3.

Partículas finas com diâmetro <2,5 µm podem permanecer na atmosfera por um período considerável, no entanto grande parte das partículas tem uma curta existência tendendo a sofrer processos de impactação por gravidade e vento. Dessa forma, ecossistemas aquáticos podem sofrer impactos através da introdução de poluentes via material particulado provenientes da atmosfera.

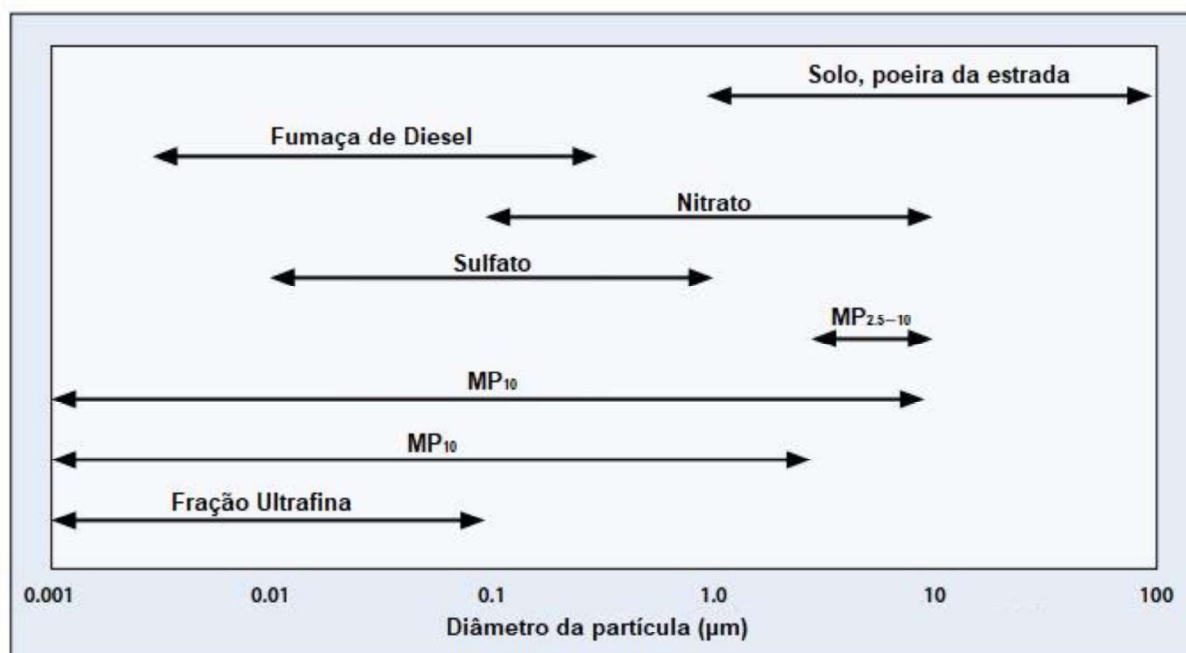


Figura 3. Tamanho de partículas transportadas pelo ar atmosférico desde a fração ultrafina que se relaciona a problemas de saúde, frações MP_{2,5} e MP₁₀ e demais frações que possuem relação com os principais componentes da poeira. Adaptado de WORD HEALTH ORGANIZATION (2006).

Diversos estudos sobre o impacto da poluição atmosférica têm sido desenvolvidos. Em uma pesquisa sobre o impacto de uma fábrica de cloro-álcalis localizada na margem do rio Ebro na Espanha, GACIA e colaboradores (2021) avaliaram uma espécie de junco (*Phragmites australis*) como bioindicador para a poluição atmosférica. Os pesquisadores observaram que panículas e raízes coletadas próximo a fábrica apresentam concentrações maiores de elementos químicos, sendo que Hg, Cu e Ni apresentaram concentrações significativamente maiores nas panículas e que Cd, Zn e Mn apresentaram maiores concentrações nas raízes. Os autores concluíram que o junco pode ser utilizado no monitoramento da poluição atmosférica recente e que a contaminação das raízes indica um transporte dos resíduos na linha costeira da fábrica para o rio.

SOUZA e colaboradores (2021) investigaram a composição, estabilidade, tamanho e dispersão do material particulado sedimentável em um sistema aquoso. As amostras foram coletadas na Ilha do Boi em Vitória-ES a 14 km do Complexo Portuário de Tubarão. Os resultados encontrados pelos autores indicam que o material particulado pode impactar os ecossistemas aquáticos, uma vez que após sedimentação podem sofrer dispersão na água.

Além dos elementos comumente utilizados em estudos de monitoramento, os elementos terras raras (ETR) têm ganhado destaque uma vez que podem ser

utilizados como possíveis indicadores de aportes de poluição antrópica. A aplicação dos ETR tem sido cada vez mais ampliada, já sendo utilizados em processos industriais, na agricultura, silvicultura e pecuária gerando assim um aumento na emissão dos mesmos para a atmosfera (WANG, C. *et al.*, 2017; WANG, L. *et al.*, 2017).

Dessa forma monitorar o material particulado se faz necessário, além de conhecer a sua composição química, que pode apresentar-se bastante diversa de acordo com as atividades desenvolvidas no local de amostragem. Sugere-se que essa composição possa estar altamente correlacionada com a sua fonte, seja ela de origem natural ou antrópica. Sendo assim, muitos pesquisadores buscam alinhar as fontes poluidoras a presença do material particulado nas cidades.

1.3.4. Metodologias de preparo de amostra para determinação de elementos

A maioria das técnicas analíticas utilizadas para determinação e quantificação dos elementos em matrizes ambientais, como sedimento e material particulado, exigem que as amostras estejam na forma de solução aquosa para que assim sejam introduzidas nos equipamentos (BIZZI *et al.*, 2017).

Para isso muitos estudos envolvendo preparo de amostras tem sido desenvolvido, uma vez que essa é uma etapa crítica dentro das operações analíticas. Muitas dessas pesquisas vem utilizando radiação micro-ondas para decomposição de amostras em sistema fechado. Vários fatores são relevantes para o procedimento de decomposição utilizando radiação micro-ondas em sistema fechado, dentre eles podem-se destacar a massa da amostra, o tempo de decomposição, o tipo de ácido utilizado, bem como sua concentração e volume, além de menores riscos de contaminação e perda dos analitos de interesse (BIZZI *et al.*, 2017; KRUG, 2019).

Diversos estudos propõem metodologias para o preparo de amostras de sedimento como SATHEESWARAN e colaboradores (2019) onde foram utilizados 5 mL de HNO₃ e um aquecimento por radiação micro-ondas a 140 °C, os autores descrevem bons resultados de concordância quando utilizada a metodologia para preparo do material de referência certificado NIST CRM048.

ORANI e colaboradores (2018) utilizou para preparo do sedimento 5 mL de HNO₃, 2 mL de H₂O₂ e 2 mL de HF, as amostras foram aquecidas até 190 °C por 15 min e mantido a essa temperatura por um período de 15 min. Segundo os autores a metodologia foi validada sendo adequada para determinação dos elementos nas amostras de sedimento.

Para as amostras de material particulado pode-se encontrar na literatura algumas metodologias propostas, como por ARI e colaboradores (2020). Os autores utilizaram como reagentes 5 mL de HNO₃, 1 mL de HCl e 0,5 mL de HF e um programa de aquecimento que consistiu em rampa até 180 °C por 5 min e permanência nessa temperatura por 10 min. Outros autores como SUZUKI (2006) propõe o uso apenas de 5 mL de HNO₃ concentrado sendo a mistura deixada em repouso por 2 h e posteriormente submetida a um programa de aquecimento de 30 min a uma potência de 1200 W.

Já para as amostras de água do mar, apesar de encontrarem-se na forma aquosa, algumas problemáticas como as baixas concentrações dos elementos nessa matriz e a complexidade da amostra devido à sua alta composição salina (~3,5%) faz com que seja necessário um preparo dessas amostras (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2021; SORIANO; PASTOR; DE LA GUARDIA, 2020). Sendo assim, foi necessária a investigação de estratégias para minimizar as interferências dessa matriz salina, bem como pré-concentrar os elementos para assim determiná-los com melhores limites de quantificação.

Diversas metodologias têm sido investigadas e utilizadas no preparo dessas amostras de água do mar, como a coprecipitação e a utilização de resinas quelantes em metodologias de extração em fase (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2021; ITOH *et al.*, 2020; SORIANO; PASTOR; DE LA GUARDIA, 2020). ITOH e colaboradores (2020) realizaram um monitoramento da concentração de elementos químicos em amostras de água do mar em pontos próximos a recifes de coral na Ilha Sesoko, Japão. Para o preparo foi utilizado um procedimento de extração em fase sólida utilizando resina quelante e determinação por ICP-MS. Os autores determinaram a concentração dos elementos Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Co e Pb e, graças a existência de dados pretéritos, observaram o aumento das concentrações nessa região com o passar do tempo, o que pode causar aumento da transferência dos elementos para os corais, anêmonas e mariscos.

DA CONCEIÇÃO e colaboradores (2021) avaliaram a aplicação de um procedimento de coprecipitação utilizando Mg(OH)₂ em amostras de água do mar para posterior determinação de As, Co, Cr, Cu, Mn e Pb por ICP-MS. Os autores avaliaram que bons resultados foram obtidos, sendo apresentados baixos limites de detecção e um bom fator de pré-concentração.

SORIANO, PASTOR e DE LA GUARDIA (2020) aplicaram um procedimento de

coprecipitação $\text{Al}(\text{OH})_3$ em amostras de água do mar. Os autores avaliaram o procedimento para a determinação de V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb e U por $\text{NH}_3\text{-DRC-ICP-MS}$. Os autores avaliaram o método como uma boa alternativa, sendo uma metodologia simples para determinação desses elementos na matriz água do mar.

SØNDERGAARD, ASMUND e LARSEN (2015) avaliaram o uso da resina Chelex-100 para pré-concentração online dos elementos em amostras de água do mar. Segundos os autores, a metodologia proposta apresenta como vantagem a análise simples e a possibilidade de determinar com precisão a concentração dos elementos V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb

Buscando a melhor alternativa para o preparo de amostras pode-se observar na Tabela 2 que as metodologias apresentadas apontam características satisfatórias para a determinação dos elementos estudados em água do mar.

Uma vez que estudos de monitoramento ambiental visam acompanhar ao longo do tempo um grande número de contaminantes, o uso das resinas quelantes nos procedimentos de pré-concentração e minimização da matriz salina das amostras de água do mar apresentam-se como uma alternativa viável visto a gama de elementos já avaliados em diversos estudos.

Tabela 2. Limite de quantificação obtidos em duas diferentes metodologias de preparo de amostras de água do mar para determinação de elementos por ICP-MS.

Metodologia	Limite de Quantificação ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	Extração em fase sólida	Coprecipitação	Coprecipitação	Extração em fase sólida
Elementos	Itoh <i>et al.</i> , 2020	Da Conceição <i>et al.</i> , 2020	Soriano <i>et al.</i> , 2020	Søndergaard <i>et al.</i> , 2015
As	ND	1,05	20	345
Co	0,16	0,02	3	6
Cr	ND	3,71	20	ND
Cu	0,28	0,14	20	36
Mn	0,32	0,11	10	5
Pb	0,14	0,07	5	17
V	4,7	ND	8	71
Fe	0,17	ND	ND	ND
Ni	0,26	ND	40	89
Zn	0,49	ND	200	159
Mo	2,9	ND	10	ND
Cd	0,12	ND	10	5

*ND – Não determinado no estudo.

1.4. Legislações e índices de qualidade ambiental

1.4.1. Sedimento

Garantir a qualidade dos sedimentos coloca-se como um fator importante na conservação e proteção de ambientes marinhos (BIRCH, 2018). A determinação e o monitoramento da concentração de elementos químicos em sedimentos costeiros tornam-se ainda mais necessária sabendo-se que pode haver uma variação ao longo dos pontos de coleta, bem como ao longo do tempo, além de ser dependente da fração granulométrica (TAN; ASLAN, 2020).

Diversos órgãos e países desenvolveram guias de qualidade do sedimento, assim como normas e legislações ambientais que orientam valores máximos de concentração para elementos no sedimento, os quais são estabelecidos levando em consideração a toxicidade e o efeito adverso do elemento à saúde do ecossistema (BIRCH, 2018). Dentre os documentos mais utilizados para nortear a avaliação dos sedimentos destacam-se os desenvolvidos pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME).

A Tabela 3 apresenta dois valores-guia estabelecidos pelo documento canadense para sedimentos oriundos de água doce e de água salobra: TEL (*Threshold Effect Concentration*), concentração abaixo da qual há menor possibilidade de efeito adverso à biota; e, PEL (*Probable Effect Level*), nível de concentração acima do qual há maior probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (CCME, 2001).

Tabela 3. Valores estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com limites abaixo do qual há menor possibilidade de efeito adverso à biota (TEL) e acima do qual há maior probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (PEL).

Elementos	Concentração em sedimento (mg·kg ⁻¹)						
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
TEL	7,24	0,7	52,3	18,7	0,13	302	124
PEL	41,6	4,2	160	0,108	0,7	112	271

Baseando-se nas publicações canadense, norte-americana e europeia, o Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil implementou a Resolução nº 454/2012, que regulamenta sobre a qualidade do sedimento a ser dragado que classifica a concentração dos elementos em nível 1 e 2, sendo que eles representam, respectivamente, o limite abaixo do qual não há efeitos adversos à biota e ao nível acima do qual há efeitos na biota (Tabela 4) (CONAMA, 2012).

Tabela 4. Valores estabelecidos pelo CONAMA para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com os limites abaixo do qual não há efeitos adversos à biota (nível 1) e acima do qual há efeitos na biota (nível 2).

Elementos	Concentração em sedimento (mg·kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Nível 1	19	1,2	81	34	0,3	46,7	20,9	150
Nível 2	41,6	7,2	370	270	1,0	218	51,6	410

Além dos elementos descritos nos guias acima citados, muitos trabalhos também avaliam a concentração de outros elementos, como V, Fe e Mn. Para avaliar a contribuição antropogênica muitos estudos utilizam cálculos de índices de contaminação e de risco ecológico, dentre eles podemos citar: índice de geoacumulação (Igeo); fator de enriquecimento (FE) e fator de contaminação (FC) (TAN; ASLAN, 2020), índice de carga de poluição (PLI) e risco ecológico potencial (PER) (JAHAN; STREZOV, 2019).

Os índices citados auxiliam na identificação e diferenciação de fontes antrópicas e naturais de contaminação dos sedimentos. Eles podem ser calculados conforme Equações 1 a 4 descritas na Tabela 5. Nestas equações, a concentração determinada do elemento é representada por M e o valor da concentração de referência do elemento é descrito por UC. O valor de referência a ser utilizado deve ser a concentração de base/natural do elemento em questão, sendo importante buscar estudos que descrevam valores de base para a região em estudo. Porém, quando o valor de base/natural da região não é conhecido para um determinado elemento, é possível utilizar os valores de concentrações na crosta terrestre, como apresentado no estudo de (WEDEPOHL, 1995).

Além disso, para o cálculo do FE é necessário utilizar a concentração de normalizadores geoquímicos (NG) da amostra a fim de minimizar efeitos de heterogeneidade da mesma. Elementos como Fe, Li e Al são bastante utilizados em diversos estudos devido a sua alta abundância na crosta terrestre.

Pode-se observar também na equação do Igeo um valor constante de 1,5 que corresponde a pequenas variações na concentração do elemento, seja por questões ambientais ou influências antrópicas pequenas.

No cálculo de PLI, FC representa o fator de contaminação de cada elemento determinado, calculado como M/UC e n representa o total de elementos determinados. Já para o cálculo de PER utiliza-se um fator de resposta tóxica que leva em consideração o grau de toxicidade de cada elemento determinado, onde T representa o fator de resposta tóxica de um elemento individual, que é determinado para As = 10,

Cr = 2, Cd = 30, Pb = Co = 5 e Zn = Mn = 1 (CAO; HONG; LIU, 2015; JAHAN; STREZOV, 2019).

Tabela 5. Equações utilizadas para calcular índice de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (FE), fator de contaminação (FC), (PER).

Índice	Equação	
Igeo	$I_{geo} = \frac{\log_2 M}{1,5 \times UC}$	Equação 1
FE	$FE = \frac{\left(\frac{M}{NG}\right)_{amostra}}{\left(\frac{M}{NG}\right)_{UC}}$	Equação 2
PLI	$PLI = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \dots FC_n)^{1/n}$	Equação 3
PER	$PER = \sum(T_i FC_i).$	Equação 4

Para interpretação dos dados obtidos dos índices de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (FE) e risco ecológico potencial (PER) os níveis de poluição estabelecidos estão descritos na Tabela 6. O PLI foi estabelecido como área poluída para valor de $PLI > 1$ e área não poluída para valor de $PLI < 1$ (JAHAN; STREZOV, 2019).

Tabela 6. Interpretação dos índices de poluição: índice de geoacumulação (Igeo), fator de enriquecimento (FE), fator de contaminação (FC) e risco ecológico potencial (PER) (GOPAL *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2010; JAHAN; STREZOV, 2019)

Faixas dos valores calculados dos índices e suas interpretações					
Igeo		FE		PER	
>5	Extremamente Contaminado	>50	Enriquecimento extremamente grave	>600	Sério
4-5	Fortemente a extremamente contaminado	25-50	Enriquecimento muito grave	300-600	Severo
3-4	Fortemente contaminado	10-25	Enriquecimento grave	150-300	Moderado
2-3	Moderadamente a fortemente contaminado	5-10	Enriquecimento moderadamente grave	<150	Baixo
1-2	Moderadamente contaminado	3-5	Enriquecimento moderado		
0-1	Não contaminado a moderadamente contaminado	1-3	Enriquecimento baixo		
<0	Não contaminado	<1	Não enriquecido		

1.4.2. Água

Os elementos traço encontrados na água do mar desempenham um importante papel no ciclo biológico e geoquímico da água. Devido às grandes fontes de poluição destes elementos traço advindas do rápido desenvolvimento das cidades, o monitoramento desse ambiente marinho se torna cada vez mais necessário e importante (SMRZKA *et al.*, 2019).

Segundo a Resolução 357 do CONAMA, além da água doce, a água pode ser dividida entre salobra, quando possui uma salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%; e salina, quando possui salinidade igual ou superior a 30% (CONAMA, 2005).

Além disso, o CONAMA classifica as águas salinas e salobras entre classe 1, 2, 3 e especial, a depender de alguns fatores presentes nesse ambiente e quanto ao seu uso predominante. As águas salobras e salinas de classe 1, por exemplo, são destinadas à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas, à agricultura e à atividade de pesca. Já as águas de classe 3, são destinadas somente à navegação e à harmonia paisagística, devido aos altos índices de poluentes.

A Tabela 7 apresenta os limites estipulados das concentrações totais e dissolvidas de alguns elementos traço permitidos para cada classe (Resolução 357 da CONAMA) e os valores estipulados pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA) (BUCHMAN, 2008).

Tabela 7. Limites das concentrações totais e dissolvidas dos elementos permitidos para cada tipo de classe de água conforme descrito na Resolução CONAMA nº 357 e na Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA).

Referência	Classe	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)								
		Pb	Cd	Cu	Ni	Co	V	Zn	Mn	Fe
CONAMA nº 357	1	10	5	5 ^a	25	-	-	90	100	300 ^a
	2	210	40	7,8 ^a	74	-	-	120	-	-
NOAA	Agudo	210	40	4,8	74	-	-	90	-	300
	Crônico	8,1	8,8	3,1	8,2	1	50	81	100	50

^aElemento dissolvido

Verifica-se que as concentrações de elementos traço na classe 2 são muito maiores quando comparadas com as de classe 1, motivo pela qual a água de classe 1 pode ser utilizada como de contato primário, ao contrário da classe 2, por exemplo. Assim, realizar um monitoramento regularmente é de extrema importância, tendo em vista a necessidade de avaliar a devida finalidade de cada água salobra e salina, para que não coloque em risco à saúde humana e a biota.

A CONAMA não estipula um limite de elementos traço para a classe 3 da água

salina. Neste caso, são observados outros fatores, tais como materiais flutuantes, óleos e graxas, substâncias que produzem odor e turbidez entre outros.

Já os valores propostos pela NOAA se assemelham aos descritos na Resolução CONAMA nº 357.

1.4.3. Material Particulado

Avaliar e monitorar a qualidade do ar se torna importante tanto em termos de avaliação dos danos gerados a saúde, fauna e flora, bem como devido a inconveniência gerada a população pela presença como por exemplo de poeira sedimentável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) organizou junto aos países diretrizes que propõem políticas públicas de qualidade do ar nas quais os governos precisam averiguar a adequabilidade das condições do país para assim optarem por adotar os valores propostos como padrões nacionais.

É importante destacar que são poucos elementos que constam nos guias orientativos de qualidade do ar, sendo principalmente monitorado a quantidade de material particulado, partículas totais em suspensão, poeira sedimentável, dióxido de enxofre, ozônio e monóxido de carbono.

No Brasil o CONAMA, por meio da resolução nº 491 de 19 de novembro de 2018, regulamenta como poluente atmosférico toda e qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características que tornem o ar impróprio ou nocivo à saúde, que cause danos a fauna e flora, inconveniente ao bem-estar público e a segurança (CONAMA, 2018).

Na Tabela 8 estão apresentados os padrões de qualidade de ar para o Brasil orientados pela resolução nº 491 do CONAMA. Sendo padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas (PI) e valores guias definidos pela OMS (PF) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

No âmbito estadual vigora o Decreto nº 3463-R de 2013 do Governo do Estado do Espírito Santo, sendo os padrões de qualidade de ar estabelecidos apresentados na Tabela 9.

Tabela 8. Padrões de qualidade de ar previstos na Resolução CONAMA nº 491.

Poluentes	Tempo de Amostragem	PI-1 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PI-2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PI-3 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PF ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ppm
Partículas Sedimentáveis (PS)	30 dias	14 ⁵	-	-	-	-
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas MGA ²	-	-	-	240 80	-
Material Particulado (PM₁₀)	24 horas MAA ³	120 40	100 35	75 30	25 10	-
Material Particulado (PM_{2,5})	24 horas MAA ³	60 20	50 17	37 15	25 10	-
Fumaça	24 horas MAA ³	120 40	100 35	75 30	50 20	-
Dióxido de enxofre	24 horas MAA ³	125 40	50 30	30 20	20 -	-
Dióxido de nitrogênio	1 horas ¹ MAA ³	260 60	240 50	220 45	200 40	-
Monóxido de carbono	8 horas ⁴	-	-	-	-	9
Ozônio	8 horas ⁴	140	130	120	100	-
Chumbo	MGA ²	-	-	-	0,5	-

¹Média horária

²Média geométrica anual

³Média aritmética anual

⁴Máxima média móvel obtida no dia

⁵Concentração em $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$

No que tange os valores orientativos previstos para concentração de elementos traço a resolução CONAMA nº 491 de 2018 prevê apenas valores para Pb enquanto no Decreto nº 3463-R de 2013 do Estado do Espírito Santo (Tabela 9) não estão previstos valores para nenhum componente inorgânico.

O que se encontra disponível atualmente enquanto valores orientativos para alguns contaminantes inorgânicos está relatado na Diretiva 2004/107/CE proposto pelo Parlamento Europeu e pelo Conselho da União Europeia. Neste documento consta as concentrações para As, Cd e Ni em PM₁₀ em média ao longo de um ano que são 6, 5 e 20 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente.

A ausência de regulamentações e normas que visam garantir a qualidade do ar no que tange o seu conteúdo químico impulsiona estudos que visem monitorar ou estudar a composição desse material sobretudo as possíveis fontes de incremento desses contaminantes nas partículas provenientes do ar atmosférico.

Tabela 9. Padrões de qualidade do ar descrito pelo Decreto nº 3463-R de 2013 do Governo do Estado do Espírito Santo.

Poluente Atmosférico	Curta Exposição ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)				Período de Referência	Longa Exposição ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)				Período de Referência
	MI1	MI2	MI3	PF		MI1	MI2	MI3	PF	
Material Particulado (MP2,5)	-	50	37	25	24 h	-3	201	151	101	Anos
Material Particulado (MP10)	120	80	60	50	24 h	451	331	251	201	Anos
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	180	170	160	150	24 h	652	632	622	602	Anos
Dióxido de Enxofre	60	170	160	150	24 h	401	301	201	-	Anos
Dióxido de Nitrogênio	240	40	30	20	1 h	501	451	421	401	Anos
Ozônio	140	220	210	200	8 h	-	-	-	-	
Monóxido de Carbono	-	120	110	10000 30000	8 h 1h	-	-	-	-	
Poeira Sedimentável (PS)	14	-	-	-	30 dias	-	-	-	-	

¹Média Aritmética Anual.

²Média Geométrica Anual.

³Para concentrações médias aritméticas anuais após 4 (quatro) anos de medição.

Período de Referência: Tempo de média considerado para o cálculo da concentração do poluente.

CAPÍTULO 2: MATERIAIS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÕES

2.1. Materiais e reagentes

Todos os materiais e vidrarias utilizados nos procedimentos foram previamente descontaminados conforme processo padrão do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) que consistiu em lavar as vidrarias e materiais com detergente neutro e mantê-las submersas em uma solução de HNO_3 15% v·v⁻¹ por um período mínimo de 24 h, sendo posteriormente lavadas com água ultrapura.

Em todas as etapas e processos do trabalho foi utilizada água ultrapura com resistividade de 18,2 M Ω ·cm, purificada em sistema PURELAB Ultra (Elga, Reino Unido).

Para preparo das amostras e soluções foram utilizados HNO_3 68% m·m⁻¹ P.A (Neon Comercial Ltda., Brasil), HCl 37% m·m⁻¹ (Vetec, Brasil) e HF 48% m·m⁻¹ P.A, todos previamente purificados no sistema *Subboiling Distilacid* BSB-939-IR (Berghof, Alemanha), além de H_2O_2 30% m·m⁻¹ (SIGMAALDRICH, Brasil). Nas decomposições que utilizaram HF, após o processo foi adicionado H_3BO_3 99,5% m·m⁻¹ P.A (Neon, Brasil) para neutralizar o fluoreto remanescente pela formação do ácido tetrafluorbórico.

As soluções padrão utilizadas na elaboração das curvas de calibração, fortificações e soluções de checagem foram preparados a partir da solução estoque multielementar na concentração de 100 mg·L⁻¹ contendo As, Cr, Cd, Pb, Mo, V, Co, Zn, Fe e Mn (PlasmaCAL QC Standart 3 140-102-051, SPC Science, Canadá); solução estoque multielementar na concentração de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ contendo Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd (Multielementar Standart ETR - AQ0-155-731, SPC Science, Canadá); solução estoque multielementar na concentração de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ contendo Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb (Multielementar Standart ETR - AQ0-156-122, SPC Science, Canadá) e solução monoelementar de Al 1000 mg·L⁻¹ (SPC Science, Canadá). Como padrão interno foi utilizado Rh (5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) preparado a partir de um padrão multielementar de concentração 100 mg·L⁻¹ (SPC Science, Canadá). Todas as soluções padrão foram preparadas em meio HNO_3 2% v·v⁻¹.

A exatidão dos procedimentos analíticos propostos para a determinação dos elementos nas amostras foi verificada realizando testes de adição (antes da decomposição e antes das análises) e recuperação de analito. Para o sedimento marinho também foi avaliada utilizando o Material de Referência Certificado (MRC)

Nist 2702 – sedimento Marinho - *Inorganics In Marine Sediment do National Institute of Standards & Technology* (NIST, USA).

Para obtenção das frações menores que 250 µm das amostras de sedimento foi utilizada tela de Nylon® de 250 µm.

2.2. Instrumentação

Para o preparo das amostras de sedimento foi utilizado o sistema de decomposição por radiação micro-ondas com rotor maxi-44 *easy TEMP ETHOS EASY* (MILESTONE, Itália); já para as amostras de material particulado, foi utilizado o sistema de decomposição por radiação micro-ondas *Multiwave GO* (Anton Paar, Alemanha).

As concentrações dos elementos foram determinadas utilizando o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (*Nexlon 300D*, PERKIN ELMER, USA), espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (*Optima 7000DV*, PERKIN ELMER, USA) e espectrômetro de absorção atômica por chama (F AAS) (*ZEE nit 700*, ANALYTIC JENA, Alemanha), dependendo do elemento e de sua faixa de concentração.

Foi utilizado para geração e manutenção do plasma do ICP-MS e ICP OES e como gás auxiliar argônio com pureza de 99,9992% (*AIR PRODUCTS BRASIL LTDA*, São Paulo). A purga do sistema óptico do ICP OES foi realizada utilizando nitrogênio *premier*, com pureza de 99,9992% (*AIR PRODUCTS BRASIL LTDA*, São Paulo), e como *shear gas* foi utilizado ar comprimido (*SHULZ S/A*, Santa Catarina), pré-tratado com unidade secadora (*HB AR COMPRIMIDO*, São Paulo).

Para a composição da chama do F AAS foi utilizado acetileno, com pureza de 99,5% (*AIR PRODUCTS BRASIL LTDA*, São Paulo), e ar comprimido para a determinação de Fe e Mn; para Al foi utilizado chama acetileno e óxido nitroso com pureza de 99,0% (*WHITE MARTINS*, Rio de Janeiro). Foram utilizadas lâmpadas de catodo oco de Fe, Mn e Al (*ANALYTIC JENA*, Alemanha).

Para a realização das medidas dos parâmetros físico-químicos nos locais de amostragem foi utilizado uma sonda multiparâmetro U-50 (*HORIBA*, Japão); para a caracterização granulométrica do sedimento foi utilizado o agitador de peneiras eletromecânico (*SOLOTEST*, Brasil); para a medida de pH em laboratório foi utilizado pHmetro MPA–210 (*MS TECNOPON*, Brasil) e para o procedimento de determinação da matéria orgânica foi utilizada mufla LF0612 (*JUNG*, Brasil). Para medição da

turbidez das amostras de água após coleta foi utilizado turbidímetro TB-1000 (MS TECNOPON, Brasil).

Para caracterização mineralógica foi utilizando um difratômetro de raios-X (DRX) modelo *Advance* (BRUKER, USA). A faixa de varredura empregada foi de 20° a 80° 2 θ , com varredura escalonada de 0,02° 2 θ . Também foi utilizado para caracterização da composição majoritária o analisador de fluorescência de raios X dispersivos de energia NEX QC⁺ (RIGAKU, Japão)

Todos os procedimentos de pesagem foram realizados em balança analítica EDS 2245 (SARTORIUS WEIGHING TECHNOLOGY GOETTINGEN, Alemanha) com precisão de $\pm 0,0001$ g.

CAPÍTULO 3: DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO

3.1. Objetivos Específicos

- Estabelecer as características de desempenho dos métodos analíticos para a determinação dos elementos nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo, Vitória - ES;
- Determinar a concentração dos elementos As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de sedimento marinho coletadas na Área de Proteção Ambiental da Baía do Espírito Santo, utilizando técnicas de espectrometria atômica;
- Determinar a concentração do elemento Al nas amostras de sedimento marinho para utilizar como normalizador geoquímico;
- Caracterizar as amostras de sedimento marinho quanto a sua granulometria, pH, teor de matéria orgânica e teor de carbonato;
- Caracterizar amostras de sedimento marinho quanto a sua estrutura mineralógica utilizando a técnica de Difração de Raio X (DRX) e quanto a sua composição majoritária utilizando Fluorescência de Raio X (EDXRF);
- Estudar a distribuição dos elementos nos diferentes compartimentos amostrados (face, antepraia rasa e isóbatas de 3,5 a 28 m) e propor correlação com as diferentes atividades antrópicas desenvolvidas no entorno da área de coleta;
- Avaliar a condição ambiental do local estudado através da comparação da concentração dos elementos nas amostras de sedimento marinho com os valores referenciados nos guias de qualidade ambiental nacional e internacional;
- Avaliar a contribuição antropogênica dos elementos determinados nas amostras de sedimento e seus possíveis impactos ambientais utilizando cálculos de índices de contaminação e de risco ecológico: índice de geoacumulação (Igeo), fator de contaminação (FC) fator de enriquecimento (FE), índice de carga de poluição (PLI) e risco ecológico potencial (PER).

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Coleta das Amostras

As coletas das amostras de sedimento marinho e água do mar ocorreram na área da Baía do Espírito Santo, uma Área de Proteção Ambiental e na plataforma continental adjacente na cidade de Vitória, capital do Estado do Espírito Santo - Brasil.

Foram realizadas coletas em transectos perpendiculares às praias de Camburi (PC) que compreende a Baía do Espírito Santo, um transecto próximo ao Porto de Tubarão (PT) e um transecto na Praia de Manguinhos (PM) buscando esse último como possível controle, visto que é mais afastado das atividades que circundam a Baía do Espírito Santo. Ao total foram coletadas amostras em 18 diferentes pontos e subfeições (face, antepraia rasa e isóbatas de 3,5 a 28 m) como pode ser visto na Figura 4. As coordenadas geográficas dos pontos amostrais estão apresentadas na Tabela 10.

As amostragens ocorreram trimestralmente nos anos de 2019 e 2020, sendo realizadas cinco campanhas amostrais (fevereiro/2019 (1C), maio/2019 (2C), agosto/2019 (3C), novembro/2019 (4C) e fevereiro/2020 (5C)).



Figura 4. Região estudada e localização dos pontos amostrais na Baía do Espírito Santo, nas proximidades do Porto de Tubarão e na Praia de Manguinhos.

Tabela 10. Coordenadas geográficas dos pontos amostrais na Baía do Espírito Santo, nas proximidades do Porto de Tubarão e na Praia de Manguinhos.

Ponto Amostral	Latitude	Longitude
PM 1.0	20°11'53,92"	40°11'30,91"
PM 1.1	20°11'55,62"	40°11'4,10"
PM 1.2	20°11'58,32"	40°10'30,65"
PM 1.3	20°12'1,41"	40°9'52,00"
PM 1.4	20°12'4,50"	40°9'16,91"
PT 2.1	20°16'0,82"	40°13'13,20"
PT 2.2	20°16'23,82"	40°12'39,36"
PT 2.3	20°16'49,75"	40°12'8,32"
PC 3.0	20°16'7,39"	40°15'52,80"
PC 3.1	20°16'48,13"	40°15'34,40"
PC 3.2	20°17'48,90"	40°15'0,35"
PC 3.3	20°18'34,20"	40°14'30,80"
PC 3.4	20°19'22,66"	40°13'58,83"
PC 4.0	20°16'35,64"	40°16'47,45"
PC 4.1	20°17'19,22"	40°16'16,50"
PC 4.2	20°18'10,97"	40°15'38,63"
PC 4.3	20°18'59,21"	40°15'4,05"
PC 4.4	20°19'43,94"	40°14'31,46"
PC 5.0	20°17'25,27"	40°17'21,46"
PC 5.1	20°17'48,68"	40°16'53,58"
PC 5.2	20°18'33,13"	40°16'17,93"
PC 5.3	20°19'26,12"	40°15'41,99"
PC 5.4	20°20'6,69"	40°15'11,93"

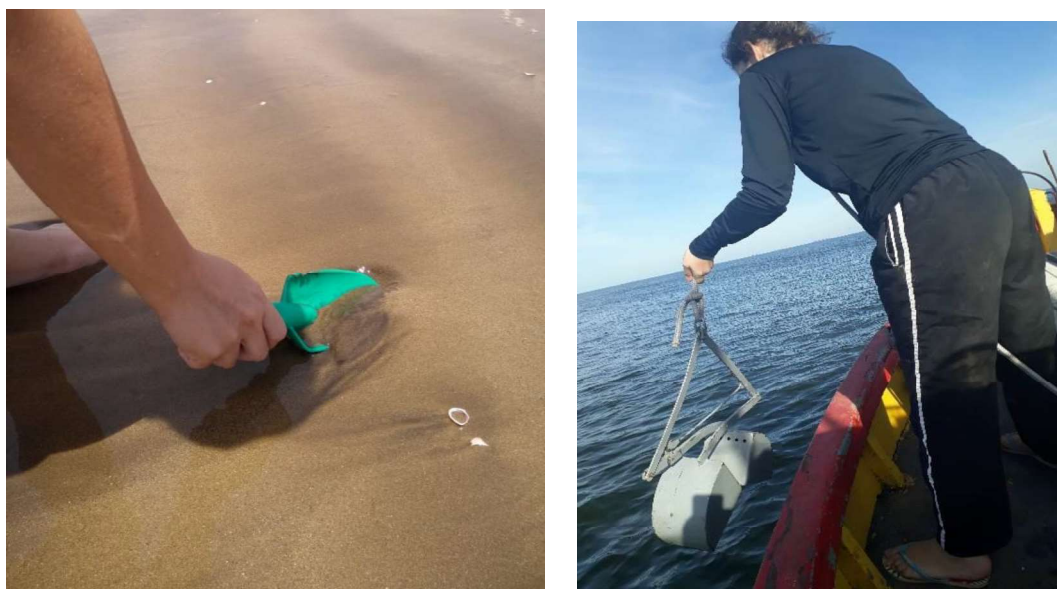
As amostras de sedimento da face e da antepraia rasa foram coletadas com o auxílio de espátulas de teflon previamente descontaminadas, já para as coletas realizadas nas isóbatas de 3,5 a 28 m de profundidade de coluna d'água foi utilizado um amostrador de garra do tipo Van Venn (Figura 5).

Após coletadas as amostras foram armazenadas em sacos de polietileno e guardadas sob refrigeração até chegada no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) do Núcleo de Competências em Química do Petróleo da Universidade Federal do Espírito Santo, no qual foram armazenadas em freezer.

Em alguns pontos de amostragem não foi possível realizar coleta devido as características do local e/ou condições climáticas. Sendo eles: PM 1.1 a PM 1.4 e PT 2.1 na C1; PC 5.2 na C2; PM 1.1 a PM 1.4 e PT 2.2 na C3; PM 1.3 e PM 1.4 na C4; e

PM 1.1. Ao total foram coletadas 121 amostras de sedimento nas cinco campanhas realizadas.

A fim de verificar a metodologia de preparo e análise o MRC NIST 2702 – sedimento marinho foi analisado.



(a)

(b)

Figura 5. Procedimento de coleta das amostras de sedimento marinho, sendo (a) coleta das amostras da face da praia e (b) coleta das amostras submersas nas isóbatas de 3,5 a 28 m.

3.2.2. Preparo das Amostras de Sedimento Marinho

As amostras de sedimento foram secas a 60 °C em estufa até peso constante, posteriormente foram peneiradas em telas de nylon de aberturas iguais a 500 e 250 μm . Para algumas amostras não foi obtida massa suficiente na fração de 250 μm , desta maneira foi utilizada a fração menor que 500 μm (PT 2.1 e PT 2.2, ambas da Campanha 4).

O procedimento de decomposição parcial consistiu na pesagem de cerca de 0,2500 g da amostra em um frasco PTFE para forno micro-ondas e foram adicionados 2,0 mL de HNO_3 63% v·v⁻¹ destilado, 1,5 mL H_2O_2 30% m·m⁻¹ e 4,5 mL de H_2O água ultrapura (RAASCH *et al.*, 2019). A mistura foi deixada em repouso para pré-decomposição durante 15 min e posteriormente submetida a um programa de aquecimento com radiação micro-ondas, que consistiu em uma rampa de aquecimento de 5 min até 175 °C, permanência de 5 min a essa temperatura e resfriamento. Após finalizado o programa, o rotor contendo os frascos foi retirado do

forno e mantido em capela para completo resfriamento das soluções.

Após resfriamento, a solução foi transferida quantitativamente para frascos de polipropileno e avolumada para 25,0 mL com água ultrapura. As amostras foram centrifugadas para posterior análise e determinação da concentração dos elementos.

3.2.3. Determinação da concentração dos elementos

Para a determinação de As, Cr, Pb, Cd, Ni, Co, Mo, V e Zn foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e as condições experimentais das análises estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições operacionais utilizada no ICP-MS para determinação da concentração de As, Cr, Pb, Cd, Ni, Co, Mo, V e Zn.

Condições Operacionais	
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Nebulizador concêntrico Seaspray®
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência da radiofrequência (W)	1350
Vazão de gás auxiliar (L·min ⁻¹)	1,20
Vazão de gás de plasma (L·min ⁻¹)	16,00
Vazão de gás nebulizador (L·min ⁻¹)	1,10
Replicatas	3
Isótopos mensurados	⁷⁵ As, ⁵² Cr, ²⁰⁸ Pb, ¹¹¹ Cd, ⁶⁰ Ni, ⁵⁹ Co, ⁹⁸ Mo, ⁵¹ V e ⁶⁶ Zn
Padrão Interno*	¹⁰³ Rh

*Rh foi utilizado como padrão interno (PI) para ⁷⁵As, ¹¹¹Cd, ⁵¹V, and ⁶⁶Zn.

A determinação da concentração de Fe, Mn e Al (normalizador geoquímico) foi realizada utilizando F AAS (1C e 2C) e ICP OES (campanha 3C, 4C e 5C), estando as condições experimentais descritas nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12. Condições operacionais e linhas espectrais utilizadas na determinação da concentração de Fe, Mn e Al por F AAS.

Condições Operacionais	Elemento		
	Fe	Mn	Al
Linha espectral (nm)	248,3	279,5	309,3
Corrente da lâmpada (mA)	4	5	6
Fenda espectral (nm)	0,5	0,5	1,2
Gás combustível/oxidante	C ₂ H ₂ /ar	C ₂ H ₂ /ar	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Fluxo do gás combustível (L·h ⁻¹)	60	75	220
Ângulo do queimador (°)	0	0	0
Taxa de aspiração das amostras (mL·min ⁻¹)	5	5	5

Tabela 13. Condições operacionais e linhas espectrais utilizadas na determinação da concentração de Fe, Mn e Al por ICP OES.

Condições Operacionais	
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro
Nebulizador	Nebulizador concêntrico Seaspray®
Injetor	Alumina, 1,2 mm de diâmetro interno
Tocha	1 slot
Potência da radiofrequência (W)	1300
Fluxo de gás auxiliar (L·min ⁻¹)	0,20
Fluxo de gás de plasma (L·min ⁻¹)	15,00
Fluxo de gás nebulizador (L·min ⁻¹)	0,80
Replicatas	3
Visão	Axial
Taxa de aspiração da amostra (mL·min ⁻¹)	1,50
Linhas espectrais (nm)	Mn 257,610 (II); Fe 238,204 (II); Al 396,153 (II)

A fim de avaliar o desempenho analítico tanto do preparo como da análise foram realizados estudos com o material de referência certificado (MRC) de sedimento marinho NIST 2702 (NIST, EUA) e verificados parâmetros como exatidão, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa linear de trabalho como orientado no DOC-CGCRE-008 do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO, 2020).

3.2.4. Caracterização físico-química das amostras de sedimento

Tendo em vista a importância das características físicas e químicas do sedimento foi realizado um estudo granulométrico das amostras com o auxílio de um agitador de peneiras eletromecânico completo. A partir da massa pesada de cada fração os parâmetros estatísticos foram calculados conforme proposto por FOLK e WARD (1957) através do programa Gradstat 4.0.

Para a análise de pH seguiu-se a metodologia descrita no manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA (TEIXEIRA; CAMPOS; SALDANHA, 2017) que consistiu em fazer a medição do potencial hidrogeniônico em uma suspensão sedimento-água na proporção 1:2,5.

O teor de carbonato de cálcio (%CaCO₃) foi determinado por meio da reação do sedimento com HCl em excesso sob aquecimento por um período mínimo de 10 h conforme descrito por FU e colaboradores (2020), utilizando uma massa da amostra de aproximadamente 5,0 g. Posteriormente, uma alíquota de 25,00 mL foi retirada e titulada com NaOH previamente padronizado com concentração de 1,0802 mol·L⁻¹. Como indicador ácido-base foi utilizado fenolftaleína. O procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de matéria orgânica total (%MO) foi determinado nas amostras por

aquecimento de aproximadamente 1,00 g das mesmas em mufla a 450 °C por um período de 4 h. Pela diferença de massa entre o peso inicial e o peso final determinou-se a %MO contida no sedimento.

A fim de caracterizar mineralogicamente as amostras de sedimento estudadas foi realizado um estudo utilizando difratômetro de raios-X (DRX) onde foi empregada uma faixa de varredura de 20° a 80° 2θ, com varredura escalonada de 0,02° 2θ. Também foi utilizado para fins de caracterização análises no analisador de fluorescência de raios X dispersivos de energia, os parâmetros operacionais do equipamento estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros de medida utilizados para as medidas utilizando o instrumento Nex Qc⁺.

Condição experimental	Número atômico	Tensão (kV)	Corrente (μA)	Tipo de filtro	Faixa	Tipo de linhas XRF
1	Alto	50	10	B	Ru – Pr e K - Br	K
					K - Mo	K
2	Intermediário	30	10	A	Sn - U	L
					Na - Cl	K
3	Baixo	6,5	50	Sem filtro	Na - Cl	K

3.2.5. Índices de contaminação e poluição

A fim de avaliar a condição ambiental do local estudado, as concentrações determinadas dos elementos nas amostras de sedimento marinho foram comparadas com os valores descritos em diretrizes e normas nacionais descritas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e internacionais estabelecidos pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), de qualidade do sedimento, sendo possível avaliar os riscos desses contaminantes para o ambiente marinho.

Na Tabela 15 encontram-se os valores orientativos na Resolução nº 454/2012 do CONAMA que regula sobre a qualidade do sedimento a ser dragado que classifica a concentração dos elementos em nível 1 e 2, sendo que eles representam, respectivamente, o limite abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e ao nível acima do qual há maior probabilidade efeitos à biota (CONAMA,

2012).

Tabela 15. Valores estabelecidos pelo CONAMA para qualidade de sedimentos oriundos de água salobra com os limites abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (nível 1) e acima do qual há maior probabilidade de efeitos à biota (nível 2).

	Concentração em sedimento (mg·kg ⁻¹)							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Nível 1	19	1,2	81	34	0,3	46,7	20,9	150
Nível 2	70	7,2	370	270	1,0	218	51,6	410

Na Tabela 16 encontra-se a classificação dos sedimentos estabelecido pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) quanto ao nível de efeitos adversos causados pelos contaminantes, sendo TEL (*Threshol Effect Concentration*) e ERL (*Effects Range Low*) o valor abaixo do qual há menor probabilidade de serem observados efeitos adversos. Já PEL (*Problable Effect Level*) e ERM (*Effects Range Medium*) definem o valor acima do qual há maior probabilidade de serem observados efeitos adversos.

Os elementos que não são citados na resolução CONAMA e que há valores de TEL/ERL e PEL/ERM foram avaliados quanto aos valores de AET (*Apparent Effect Threshol*) que define a concentração a partir da qual os elementos podem exercer efeitos adversos a biota.

Tabela 16. Valores de qualidade de sedimento conforme estabelecido pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) (BUCHMAN, 2008).

SQG (mg·kg ⁻¹)	Al	As	Cr	Cd	Pb	Mo	V	Co	Zn	Fe	Mn
TEL	-	7,24	52,3	0,68	30,24	-	-	-	124	-	-
PEL	-	41,6	160	4,21	112	-	-	-	271	-	-
ERL	-	8,2	81	1,2	46,7	-	-	-	150	-	-
ERM	-	70	370	9,6	218	-	-	-	410	-	-
AET	18000	35	62	3	400	-	57	10	410	220000	260

Além da avaliação por comparação com os guias de qualidade dos sedimentos, foi utilizado cálculos de índice de poluição para avaliar a possível contribuição antropogênica no aporte desses elementos no sedimento coletado. Foram avaliados os seguintes índices: índice de geoacumulação (Igeo); fator de enriquecimento (FE) e fator de contaminação (FC) (TAN; ASLAN, 2020), índice de carga de poluição (PLI) e risco ecológico potencial (PER) (JAHAN; STREZOV, 2019). Como normalizador no cálculo do FE foi utilizado o elemento Al.

A descrição das fórmulas utilizadas para os cálculos, bem como os valores utilizados para interpretação dos dados obtidos estão descritos no item 1.4.1 do

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Características físico-químicas do sedimento marinho

Para avaliação dos resultados, os pontos de coleta foram divididos em Grupo A, relativo aos sedimentos coletados na face e antepraia rasa e Grupo B, isóbatas de 3,5 a 28 m de coluna d'água. Primeiramente foi avaliada a distribuição granulométrica dos sedimentos coletados nas campanhas amostrais tendo em vista que existe grande influência da área superficial no comportamento de armazenamento dos elementos nesse compartimento. Essas podem ser classificadas conforme o tamanho do grão como descrito na Tabela 17 (FOLK e WARD, 1957).

Tabela 17. Classificação do sedimento conforme tamanho do diâmetro médio do grão.

Diâmetro médio	phi
Cascalho fino	(-2) – (-1)
Areia muito grossa	(-1) – 0
Areia grossa	0 – (-1)
Areia média	1 – 2
Areia fina	2 – 3
Areia muito fina	3 – 4

O gráfico da Figura 6 apresenta a distribuição do diâmetro médio (phi) do sedimento coletado tanto nos pontos que compreendem a Praia de Camburi (Baía do Espírito Santo) e Porto de Tubarão (a) como nos pontos coletados na Praia de Manguinhos (b), utilizado nesse estudo como possível ponto controle.

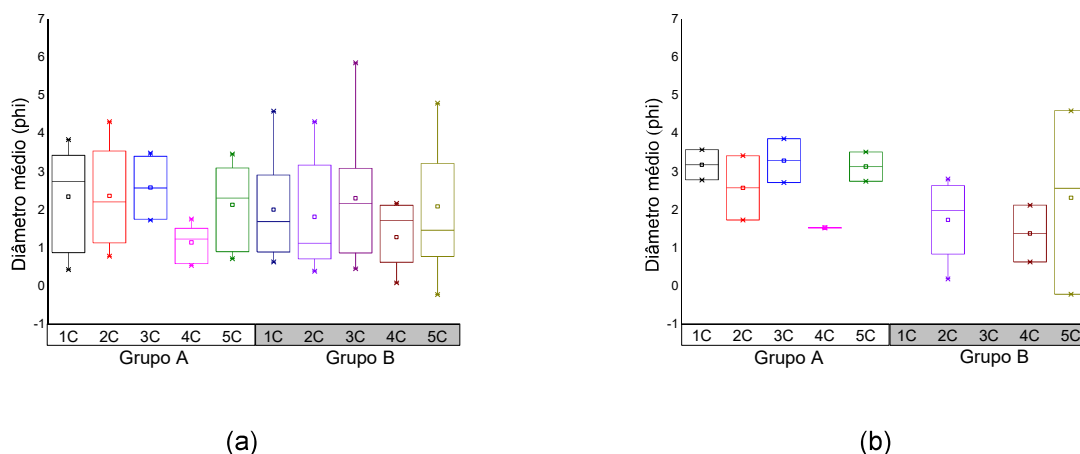


Figura 6. Caracterização granulométrica média das amostras sedimento coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.

Pôde-se verificar que de maneira geral as amostras de sedimento coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão do grupo A coletadas em 1C, 2C, 3C e 5C classificam-se como areia fina, enquanto as amostras da 4C classificam-se como areia média.

Já para as amostras submersas (Grupo B) o que se observou para a maioria das campanhas amostrais (1C, 2C, 4C e 5C) foi uma areia classificada como média. Somente na 3C observou-se para a maioria das amostras uma característica de areia fina.

Para as amostras coletadas na Praia de Manguinhos foi observado no grupo A a presença de amostras com características de areia média (4C), areia fina (2C) e areia muito fina (1C, 3C e 5C). Já no grupo B observou-se nas campanhas 2C e 5C a maioria das amostras com característica de areia fina, enquanto na 4C apresenta-se a maioria como areia média.

Outra característica importante no estudo dos sedimentos foi a composição do mesmo quanto ao teor de carbonato de cálcio (CaCO_3), fundamental para compreender a formação daquele local, bem como contribuir com estudos relacionados a presença de organismos bentônicos que apresentam em sua constituição esse sal (FU *et al.*, 2020). A distribuição dos valores médios do teor de CaCO_3 das amostras de sedimento estão apresentados na Figura 7.

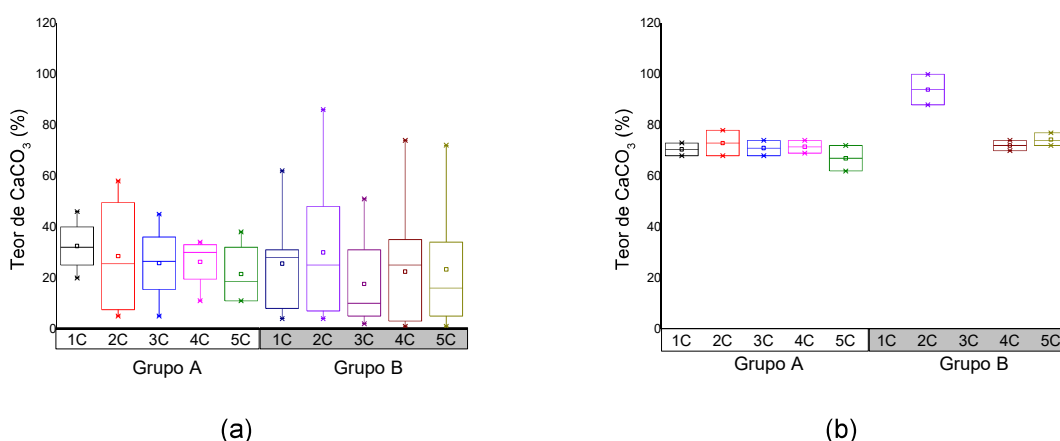


Figura 7. Distribuição do teor de CaCO_3 das amostras de sedimento coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.

Observou-se que as amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão tanto do Grupo A como do Grupo B apresentam-se como sedimento

siliciclásticos (teor de carbonato < 30%), enquanto as amostras coletadas na Praia de Manguinhos apresentam-se como biosiliciclásticas (teor de carbonato 50–70%) e bioclástica (teor de carbonato > 70%) (VITAL, DA SILVEIRA E AMARO, 2005 *apud* FREIRE *et al.*, 1997).

Essas características são corroboradas pela distribuição do tamanho médio encontrado dos grãos, podendo ser observada uma variação maior dessa característica nas amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão (SILVA, 2010). Além disso, conforme descrito por ALBINO e colaboradores (2006) sedimentos de origem terrígena tendem a apresentar baixos teores de CaCO_3 , sendo importante destacar a formação do Grupo Barreiras que pode contribuir significativamente na composição desse sedimento.

Quanto ao teor de matéria orgânica (Figura 8) observou-se que houve uma dispersão dos valores, porém de maneira geral os valores médios obtidos encontram-se próximos a mesma faixa, diferenciando-se apenas no que diz respeito ao grupo e ao local de amostragem. O teor de matéria orgânica pode ser utilizado como indicativo de aporte de esgoto doméstico e, para as amostras de sedimento coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão (Figura 8a), observou-se um aporte maior nas amostras do Grupo B. Ressalta-se que as amostras coletadas próximo ao Transecto 5 também apresentaram tendências de maior teor de matéria orgânica, o que pode ser justificado pela influência direta do Canal da Passagem e de diversos rios que compreendem a Baía de Vitória cuja foz se encontra na Baía em estudo.

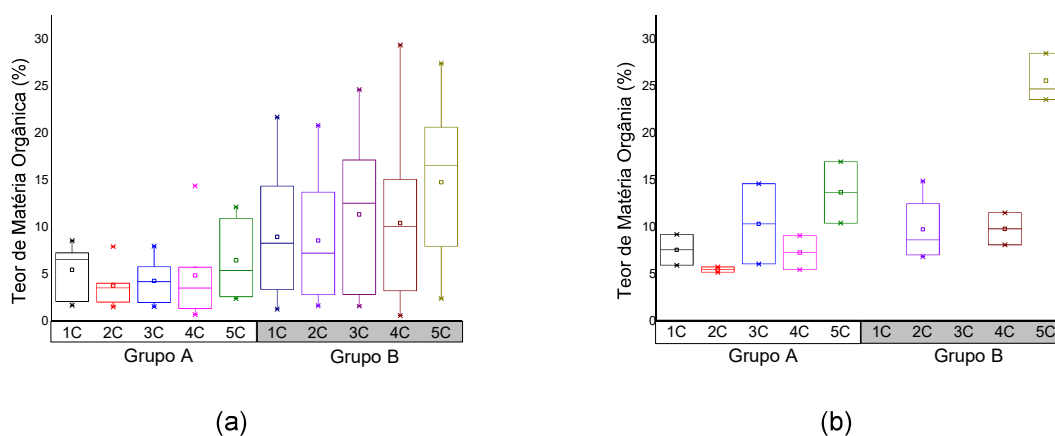


Figura 8. Distribuição do teor de matéria orgânica das amostras sedimentar coletadas nas diferentes campanhas amostrais, sendo (a) as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras da Praia de Manguinhos.

A Figura 9 apresenta a distribuição média dos valores de pH para as amostras coletadas. De maneira geral as amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão apresentaram pH um pouco menor quando comparado as amostras coletadas na Praia de Manguinhos. Contudo, todas as amostras apresentaram uma tendência de pH levemente básico, o que pode ser explicado por ser o CaCO_3 (sal básico) um constituinte majoritário, conferindo o caráter levemente alcalino.

Esse parâmetro é um fator importante no que diz respeito a retenção e mobilidade dos elementos nessa matriz devido a atração eletrostática. Sendo que pH alcalino tendem a favorecer a retenção dos íons presentes no meio, proporcionando pouca disponibilização para a coluna d'água, enquanto o pH mais ácido faz com que haja uma maior liberação desses elementos para o meio.

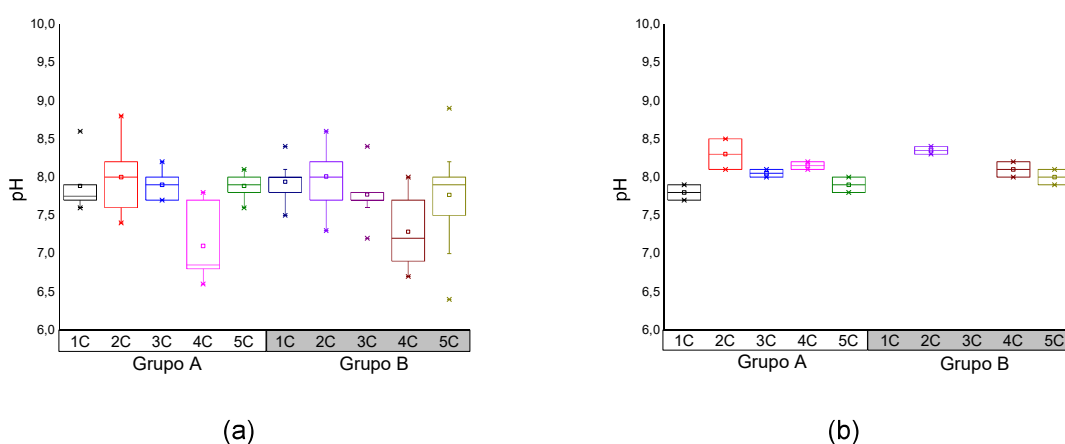
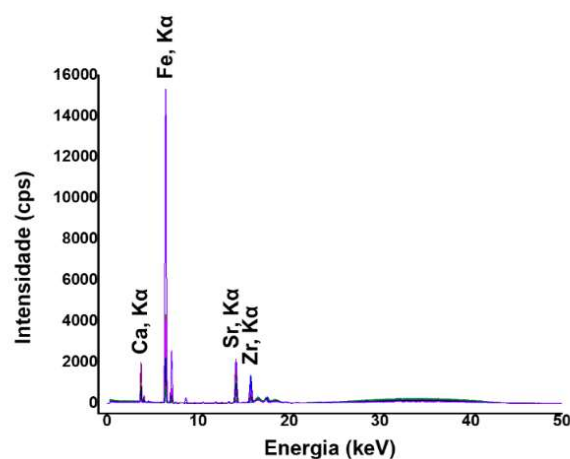


Figura 9. Distribuição média do pH das amostras sedimento em água ultrapura, sendo (a) as amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão e (b) as amostras coletadas na Praia de Manguinhos.

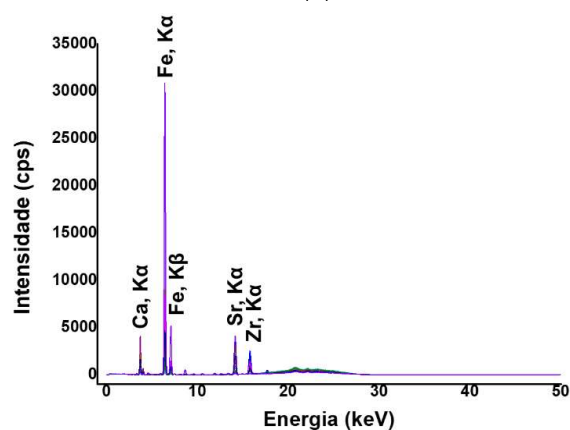
Foi realizada análise de XRF onde foram obtidos os dados a partir de três condições experimentais conforme descrito na Tabela 17. A partir dos resultados encontrados de dados médios em cada condição experimental pôde-se avaliar a composição majoritária das amostras. Sendo possível observar a presença de Fe, Ca, Cl, Si, Sr e Zr nas amostras coletadas (Figura 10). A presença de Ag ($K\alpha$ e $K\beta$) no espectro c pode ser referente a fonte do Raio X utilizado.

A Figura 11 apresenta os difratogramas das análises que foram realizadas utilizando a técnica de DRX. Devido ao grande número de amostras foi realizada uma seleção aleatória de uma amostra de cada transecto da campanha 4. Observou-se que foi determinada nas amostras analisadas a presença de NaCl, quartzo (SiO_2) e

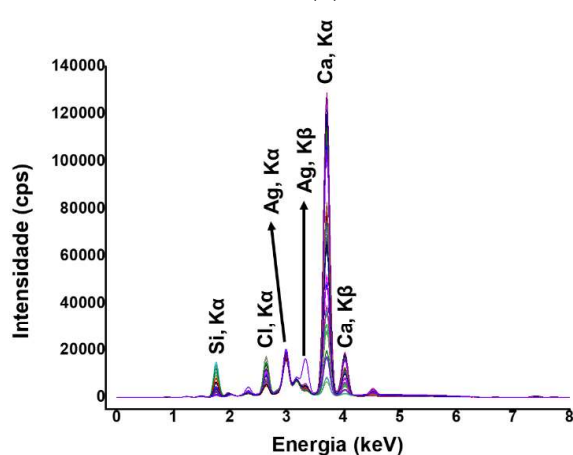
minerais contendo ferro, alumínio níquel e potássio. A análise dos difratogramas foi dificultada uma vez que ambos apresentavam muitas linhas que podem estar relacionadas a matéria orgânica. Tal fato pode ser justificado uma vez que as amostras coletadas se encontram em áreas totalmente urbanizadas.



(a)



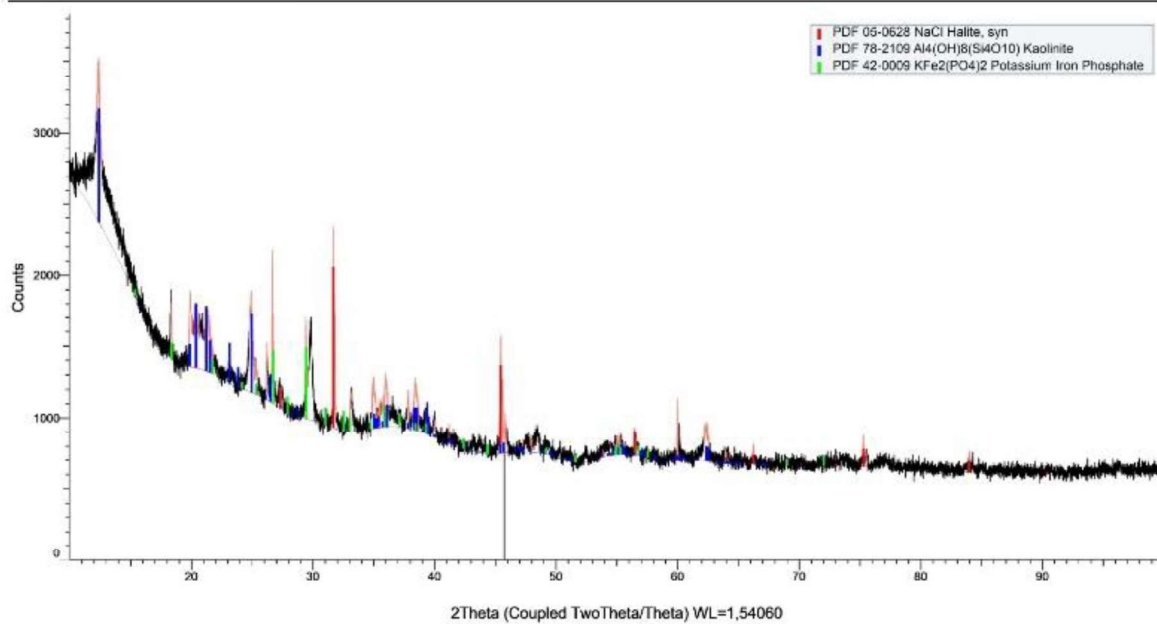
(b)



(c)

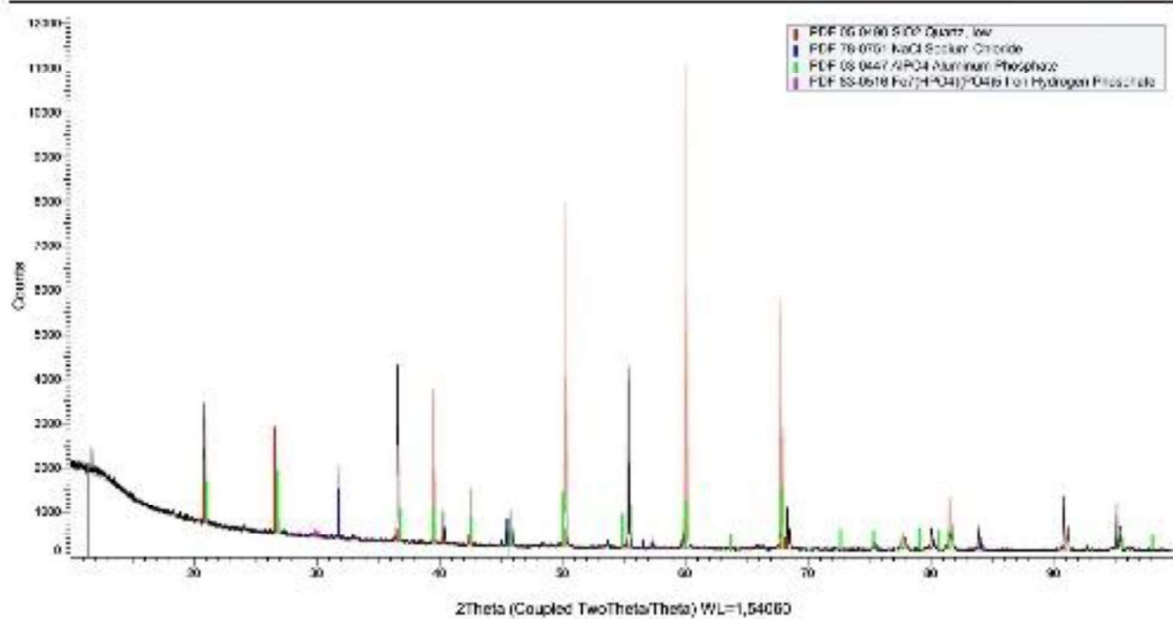
Figura 10. Espectros de fluorescência de raio x das amostras sedimento, sendo (a) espectro na condição experimental 1, (b) espectro na condição experimental 2 e (c) espectro na condição experimental 3. Condições experimentais descritas na Tabela 14.

(Coupled TwoTheta/Theta)



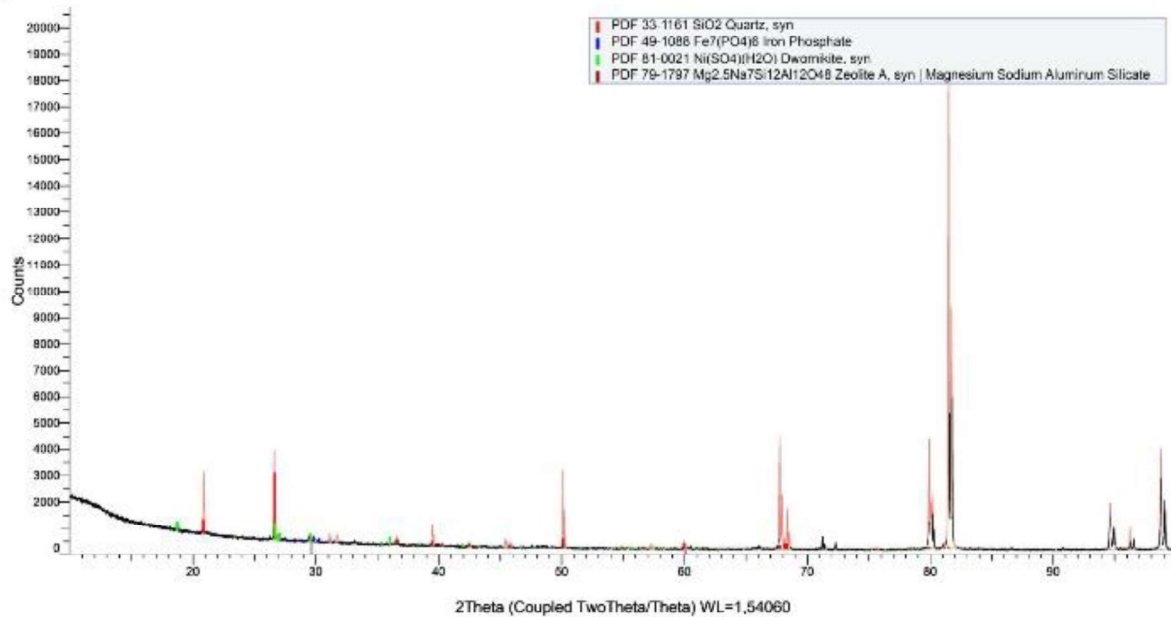
(a)

(Coupled TwoTheta/Theta)



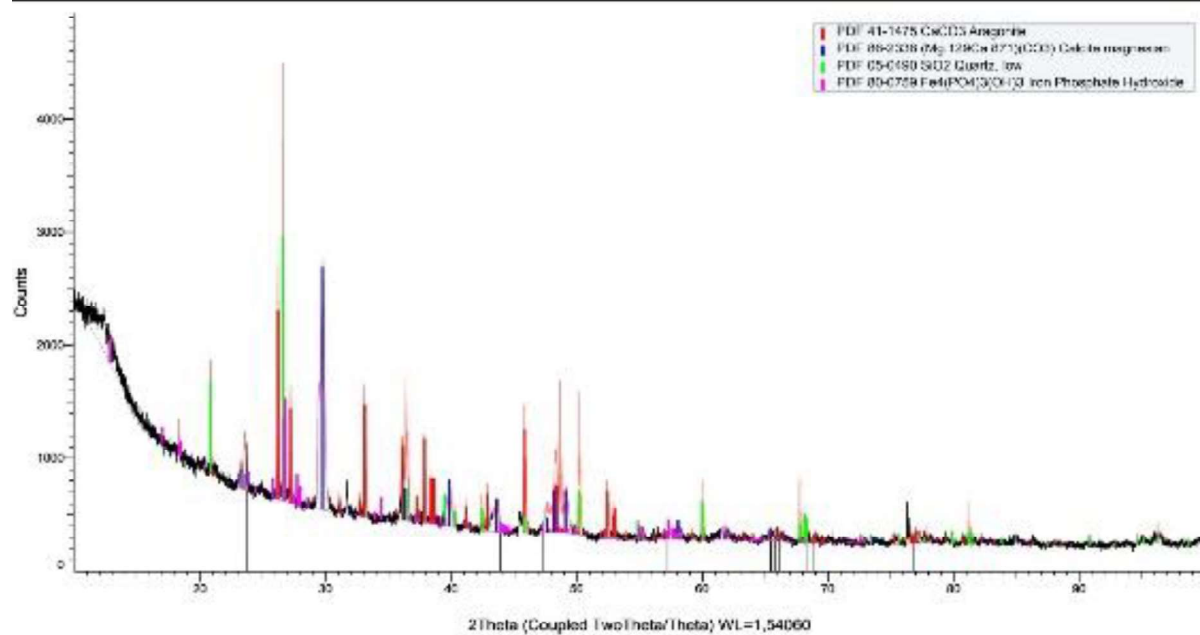
(b)

(Coupled TwoTheta/Theta)

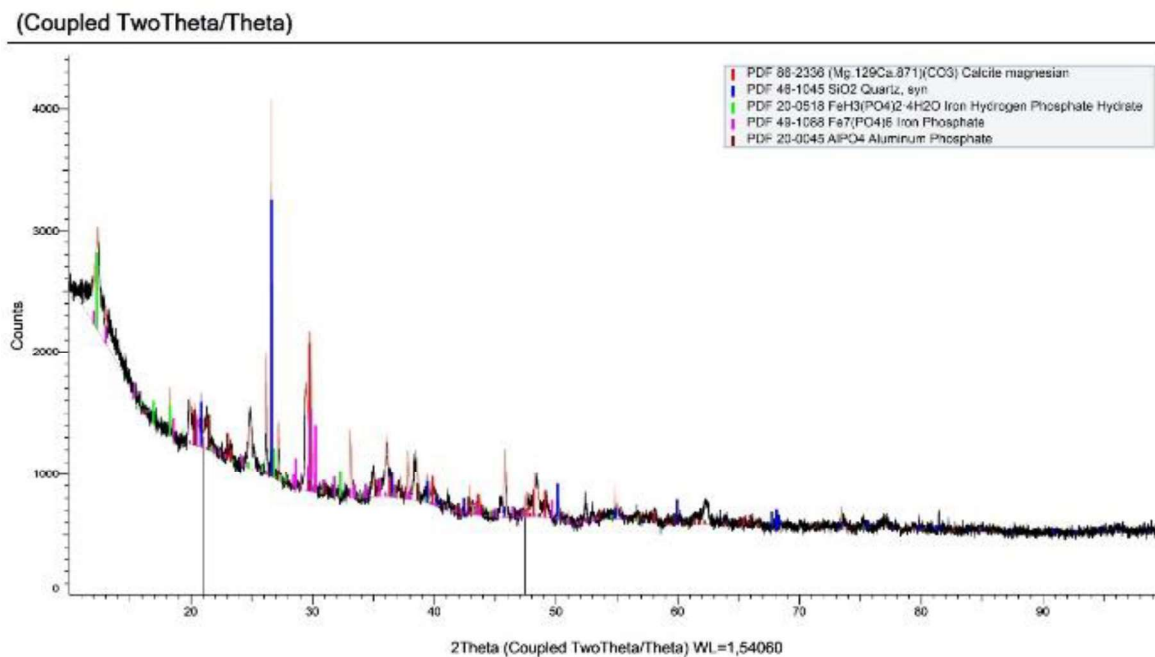


(c)

(Coupled TwoTheta/Theta)



(d)



(e)

Figura 11. Difractogramas obtidos nas análises das amostras (a) PC 3.2 (b) PC 4.1 (c) PC 5.3 (d) PM 1.1 e (e) PT 2.3 coletadas na campanha 4.

Devido à complexidade das amostras e ao alto teor de matéria orgânica, a interpretação dos difratogramas tornou-se limitada uma vez que não foi possível identificar os picos de menores intensidades. Apesar disso, as informações extraídas corroboram com os dados já apresentados e discutidos das amostras de sedimento marinho da Baía do local de estudo.

3.3.2. Características de desempenho analítico da metodologia para determinação elementar

A fim de avaliar o desempenho analítico da metodologia de preparo e da análise foram verificadas as características de desempenho analítico visando assegurar os resultados obtidos. Para isso, foi verificado os parâmetros linearidade, sensibilidade, limite de quantificação do método (LQ), limite de detecção (LD), precisão e exatidão conforme orientados no DOC-CGCRE-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2020). Para avaliar a exatidão foi analisado o MRC de sedimento marinho NIST 2702 e realizados testes de adição e recuperação de analito.

A sensibilidade do método foi avaliada a partir da inclinação da curva de regressão linear (a) e a linearidade do método por meio do coeficiente de

determinação (R^2). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 18 para os elementos determinados por ICP-MS e na Tabela 19 para os elementos determinados por ICP OES e F AAS, respectivamente.

Observa-se que em todos os métodos os valores obtidos de R^2 são superiores a 0,99 o que assegura boa linearidade para o método proposto.

Tabela 18. Faixa de trabalho, coeficiente angular e de determinação para a curva de calibração do ICP-MS.

Elemento	Faixa de trabalho ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Coeficiente angular ($\text{Cps}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	Coeficiente de Determinação (R^2)
⁷⁵ As	0,50 – 30	0,030	0,9978
⁵² Cr	0,50 – 30	15090	0,9974
²⁰⁸ Pb	0,50 – 30	12911	0,9980
¹¹¹ Cd	0,50 – 30	0,046	0,9984
⁶⁰ Ni	0,50 – 30	6408	0,9984
⁵⁹ Co	0,50 – 30	20804	0,9985
⁹⁸ Mo	0,50 – 30	7122	0,9983
⁵¹ V	0,10 – 30	0,27	0,9977
⁶⁶ Zn	3,0 – 30	0,034	0,9914

Tabela 19. Faixa de trabalho, coeficiente angular e de determinação para a curva de calibração do ICP OES e F AAS.

	Elemento	Faixa de trabalho ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Coeficiente angular ($\text{Cps}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Coeficiente de Determinação (R^2)
ICP OES	Fe	0,50 – 5,0	150892	0,9998
	Mn	0,50 – 5,0	1789756	0,9999
	Al	0,50 – 5,0	361938	0,9998
F AAS	Fe	1,0 – 20	0,026	0,9977
	Mn	0,10 – 3,0	0,099	0,9978
	Al	5,0 – 50	0,0017	0,9925

Os valores de LD e LQ (Tabelas 20 e 21) foram calculados a partir de 15 leituras do branco analítico de preparo e foram utilizadas as Equações 5 e 6 propostas pelo Inmetro (INMETRO, 2020), onde S é o desvio padrão das leituras do branco de preparo e a é a inclinação da curva analítica.

$$LD = 3,3 \times S/a \text{ (Equação 5)}$$

$$LQ = 10 \times S/a \text{ (Equação 6)}$$

Os valores de LD e LQ determinados foram adequados para as determinações dos elementos nas amostras de sedimento marinho por todas as técnicas utilizadas.

Tabela 20. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra quando utilizada a técnica de ICP-MS.

Elemento	LD do método ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ da amostra ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
As	0,035	1,2
Cr	0,18	2,2
Pb	0,030	0,10
Cd	0,029	0,086
Ni	0,10	0,36
Co	0,020	0,063
Mo	0,11	0,46
V	0,019	0,19
Zn	0,55	3,00

Tabela 21. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra quando utilizada as técnicas de ICP OES e F AAS.

	Elemento	LD do método ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ da amostra ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
ICP OES	Fe	0,019	0,11
	Mn	0,031	0,030
	Al	0,090	0,55
F AAS	Fe	0,060	0,73
	Mn	0,012	0,037
	Al	0,43	1,3

A exatidão do método foi avaliada através da análise do MRC NIST 2702 e por meio de testes de adição e recuperação de analito. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 22.

Tabela 22. Valores de média e desvio padrão das concentrações determinadas e certificadas para o MRC NIST 2702 de sedimento marinho ($n=3$).

Elementos	Valor determinado ³ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Valor certificado MRC ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Recuperação ⁴ (%)
As	42,4 \pm 1,2	45,3 \pm 1,8	94
Cr	338 \pm 3	352 \pm 22	96
Pb	129,4 \pm 6,5	132,8 \pm 1,1	97
Cd	0,808 \pm 0,043	0,817 \pm 0,011	99
Ni	38,6 \pm 4,9	75,4 \pm 1,5	51
Co	30,92 \pm 2,31	27,76 \pm 0,58	111
Mo ¹	8,9 \pm 0,3	10,8 \pm 1,6	82
V	386,7 \pm 18,3	357,6 \pm 9,2	108
Zn	503,7 \pm 25,1	485,3 \pm 4,2	104
Fe ²	6,5%	7,4%	87
Mn	1616 \pm 78	1757 \pm 58	92

¹Valor de referência; ²Valor informado; ³Não foi verificada diferença estatística entre os resultados determinados e do MRC, exceto para V, Ni e Co. ⁴Os valores obtidos de recuperação estão todos dentro ou muito próximos da faixa de aceitação para as concentrações estudadas de acordo com os critérios da AOAC.

Os resultados para o MRC (Tabela 22) indicaram boa concordância do valor certificado do MRC e do valor determinado pela metodologia estudada com base no teste estatístico do IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements*) (LINSINGER, 2010) com 95% de confiança entre os valores determinado e certificado.

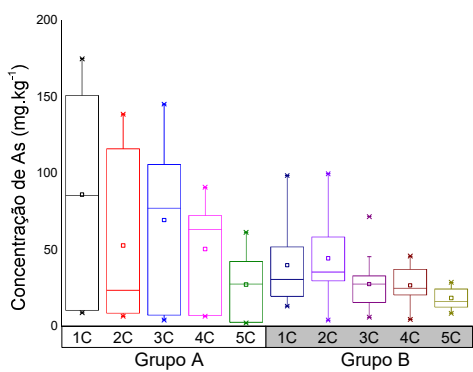
Com exceção de Ni o qual sugere-se que seja necessária uma decomposição total para que sejam obtidos valores concordantes, porém o mesmo foi mantido na discussão deste trabalho uma vez que a avaliação realizada foi pautada na decomposição pseudo total.

Para os testes recuperação de analito foram feitas adições tanto na etapa de decomposição das amostras ($4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) quanto durante as análises (adição de 2,5 e $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para ICP-MS e de $1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para F AAS e ICP OES). Para a técnica de ICP-MS foi obtida uma faixa de recuperação que variou de 85 a 114% para As, 98 a 126% para Cr, 85 a 126% para Pb, 93 a 122% para Cd, 85 a 119% para Ni, 87 a 130% para Co, 74 a 114% para Mo, 85 a 134% para V e 82 a 120% para Zn.

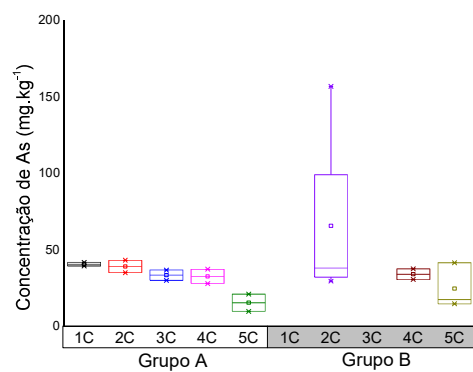
A maioria das porcentagens de recuperação obtidas nos testes de adição e recuperação realizados estão de acordo com os critérios estabelecidos pela Associação Oficial de Química Analítica (AOAC, 2020). Sendo assim, com base em todas as verificações realizadas pôde-se concluir que o método proposto foi adequado para determinação dos elementos em sedimento marinho. Destaca-se que para o Ni não foi obtido resultados referentes a decomposição total, tendo em vista a recuperação obtida na análise do MRC.

3.3.3. Avaliação da distribuição dos elementos

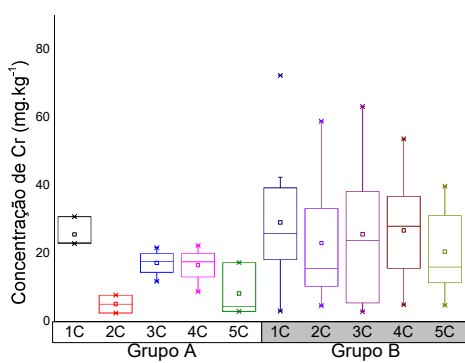
Na Figura 12a–t estão apresentados os gráficos de distribuição das concentrações dos elementos determinados nas amostras de sedimento coletadas na Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão tanto no Grupo A (face e antepraia rasa) como no Grupo B (isóbatas de 3,5 a 28 m de coluna d'água) coletadas nas diferentes campanhas (1C a 5C), bem como nas amostras coletadas na Praia de Mangueiros utilizadas nesse trabalho como possível ponto controle. No Apêndice A encontram-se os valores por ponto amostral (Tabelas 1A a 12A).



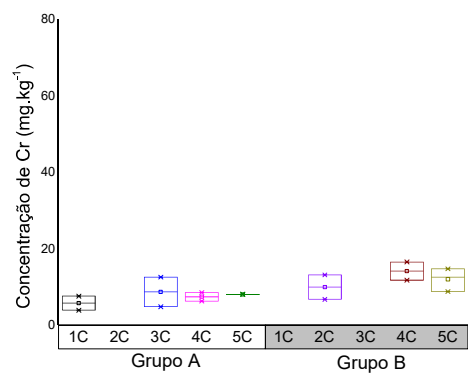
(a)



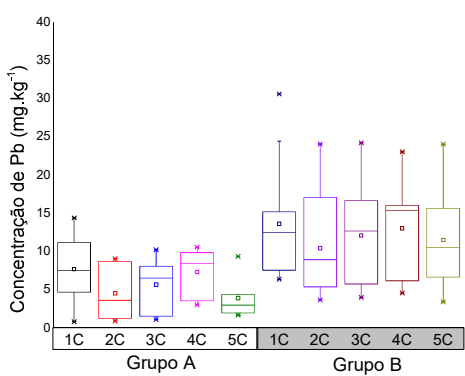
(b)



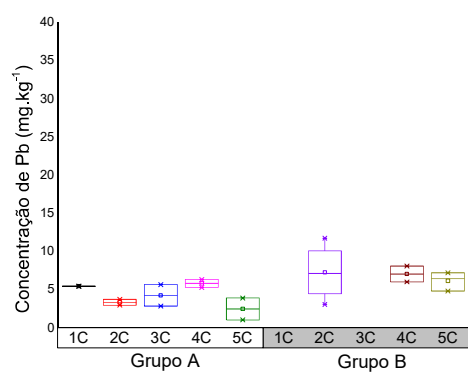
(c)



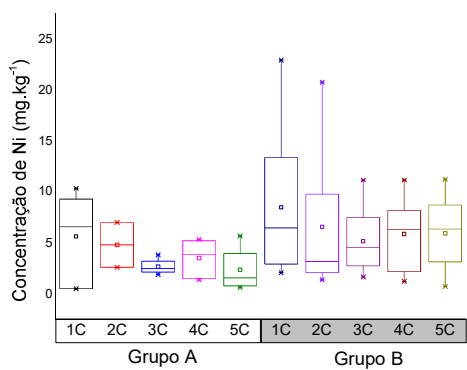
(d)



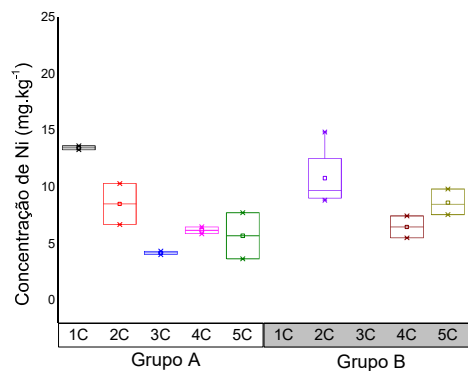
(e)



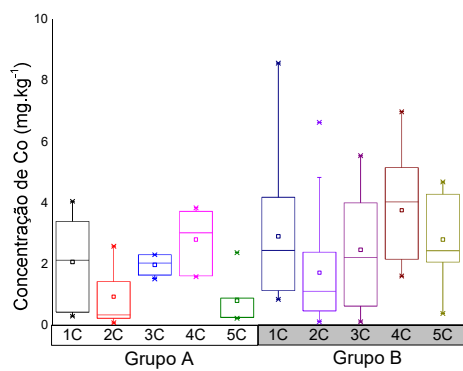
(f)



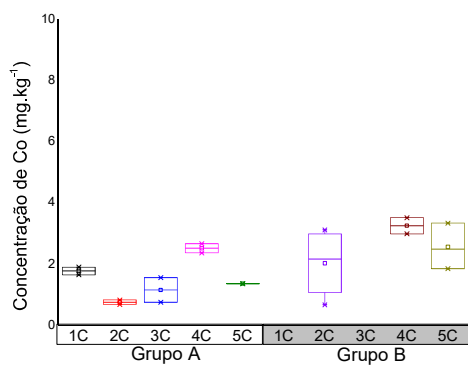
(g)



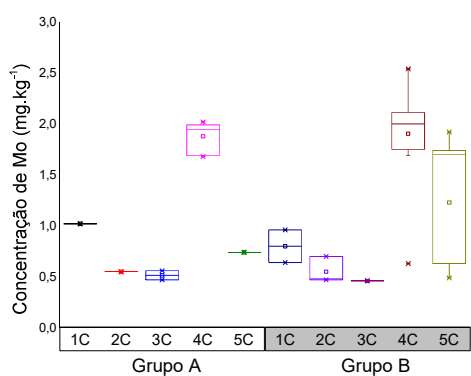
(h)



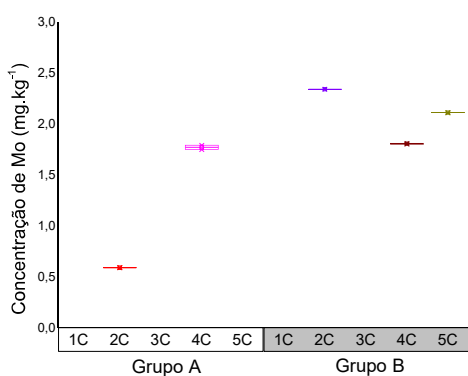
(i)



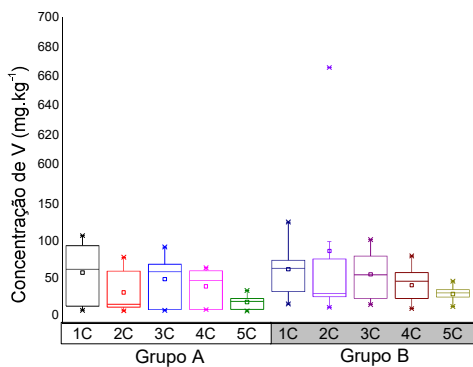
(j)



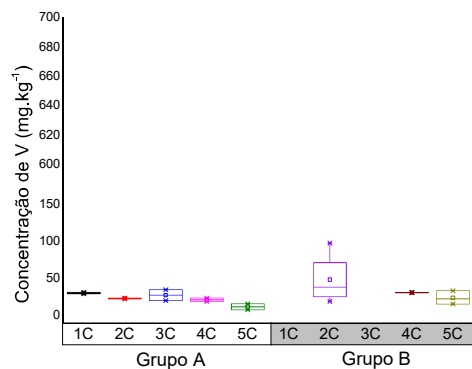
(k)



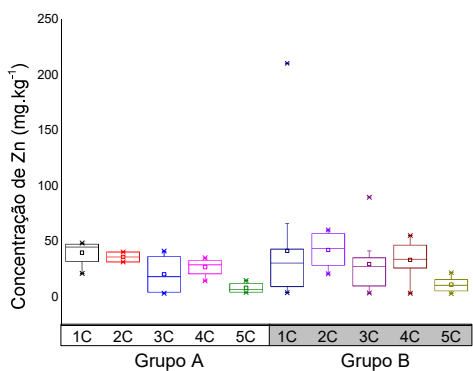
(l)



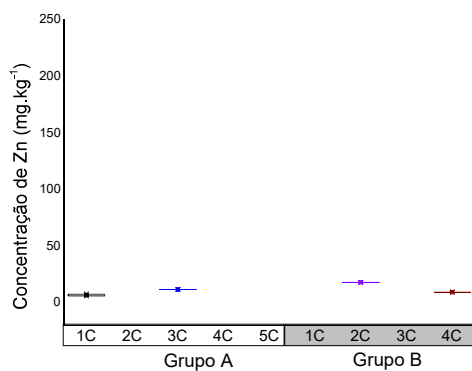
(m)



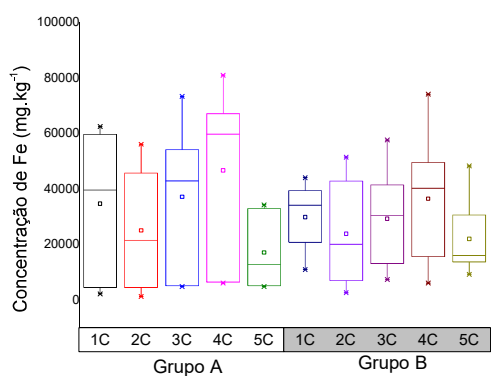
(n)



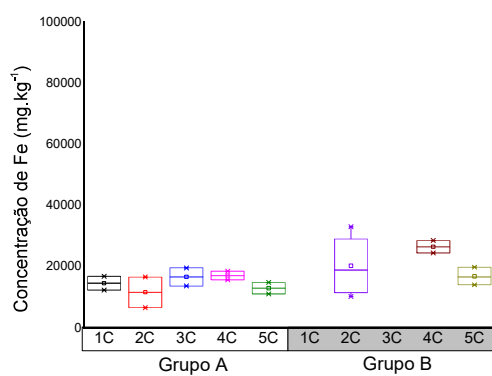
(o)



(p)



(q)



(r)

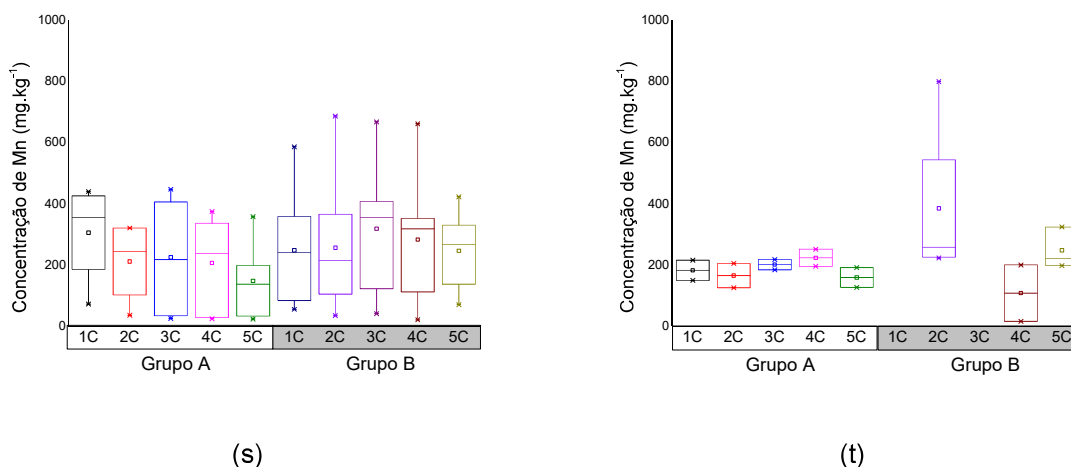


Figura 12. Distribuição da concentração dos elementos onde (a, c, e, g, i, k, m, o, q e s) corresponde as concentrações na Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão no Grupo A e Grupo B e (b, d, f, h, j, l, n, p, r e t) corresponde as concentrações nos pontos coletados na Praia de Manguinhos.

Para Cd a maior parte das amostras encontram-se abaixo do LQ (Tabela 4A – Apêndice A), exceto para alguns pontos da campanha 5C, e por este motivo não foram representadas graficamente.

De maneira geral as amostras coletadas nos pontos que compreendem a Baía do Espírito Santo (Praia de Camburi e o Porto de Tubarão) apresentaram maiores concentrações dos elementos estudados em relação às amostras da Praia de Manguinhos (ponto controle). Diferenças significativas foram observadas com relação ao ponto controle para a maioria dos elementos, com exceção de Ni, Mo e V.

Destaca-se o fato de que para alguns elementos estudados observou-se uma menor concentração nas campanhas 2C e 5C principalmente nas amostras do Grupo A que compreendem a face da praia e a antepraia rasa.

Diversas hipóteses foram relevantes para auxiliar no entendimento desse decréscimo da concentração nessas campanhas, podendo estar associada à influências climáticas como volume de precipitação e evaporação, e a processos de sedimentação de poeira sedimentável, uma vez que a região da Grande Vitória é muito impactada pela emissão de poluentes atmosféricos.

De acordo com dados de balanço hídrico divulgados pelo Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (Incaper) houve uma alta taxa de precipitação e evaporação nas campanhas amostrais 2C, 4C e 5C (Figura 13). Enquanto nas campanhas 1C e 3C (Figura 14) foi observado um período de baixa taxa de precipitação e evaporação.

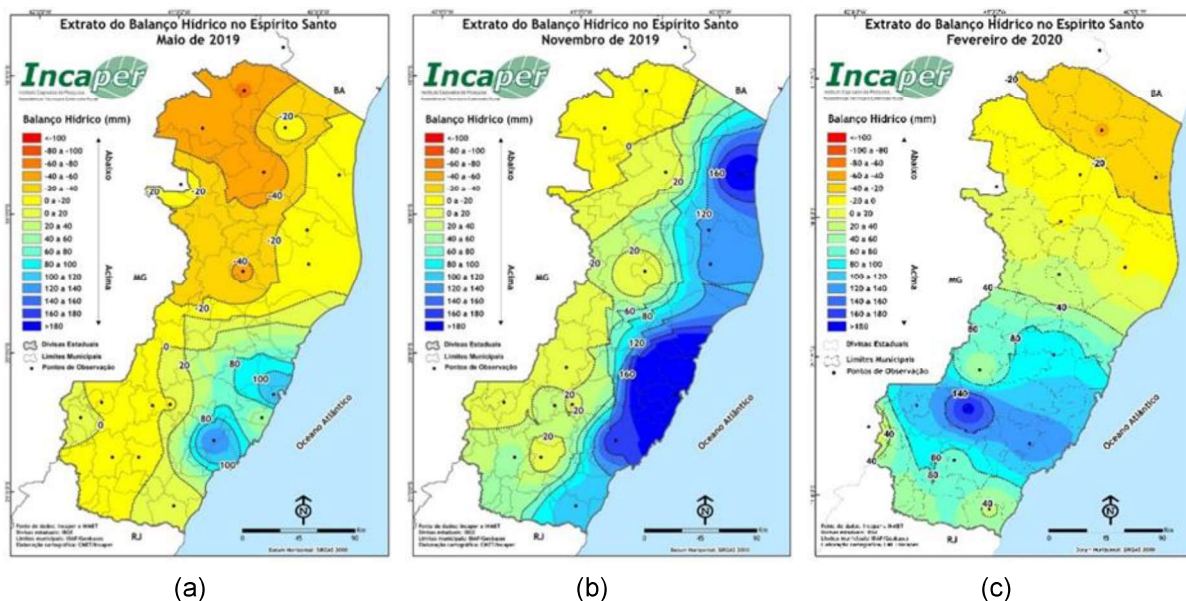


Figura 13. Balanço hídrico divulgado pelo IEMA para as campanhas amostrais (a) 2C, (b) 4C e (c) 5C. Fonte: <https://meteorologia.incaper.es.gov.br/BH>

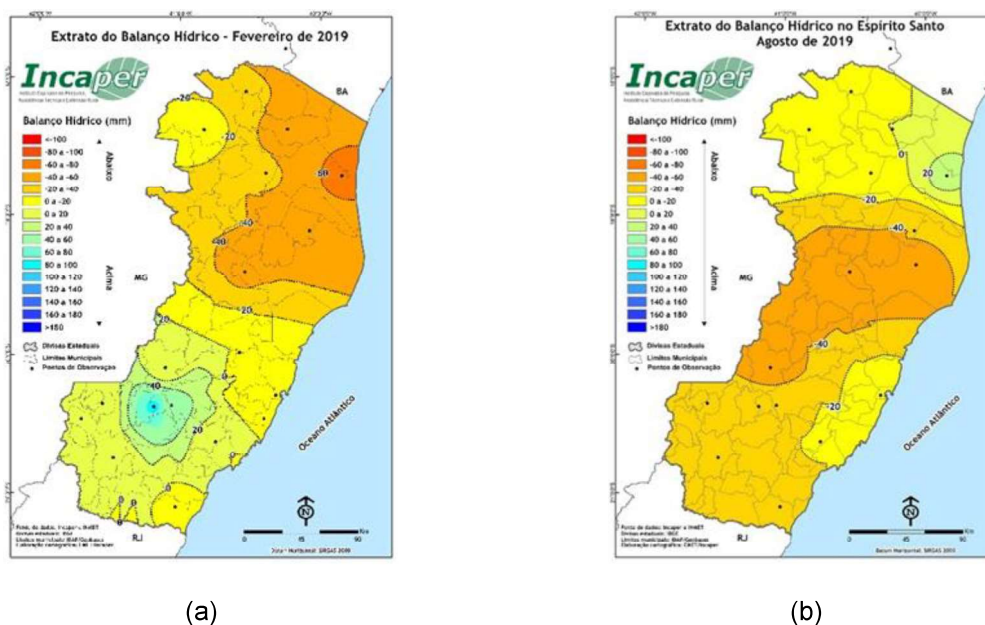


Figura 14. Balanço hídrico divulgado pelo IEMA para as campanhas amostrais (a) 1C e (b) 3C. Fonte: <https://meteorologia.incaper.es.gov.br/BH>

Além do volume de precipitação, foram observados eventos de alta energia antes dos períodos que antecederam as campanhas 2C, 3C e 4C. Sendo observado ondas com altura maior que 1,8 m, tempo de pico de onda entre 14,2 e 15,3 s e direção da onda leste sudeste. Sugerindo que pode ter ocorrido uma ressuspensão e/ou remanejamento do sedimento entre os pontos amostrais que compreendem a Baía do Espírito Santo, tanto no sentido da plataforma continental para a parte submersa da praia ou no sentido de retirada do sedimento da parte rasa. Corroborando a essa

hipótese pôde ser observada uma variação na característica granulométrica das amostras de sedimento entre as campanhas (Figura 6).

Além do descrito acima, destaca-se o fato da região em estudo ser impactada diretamente pela emissão de poluentes atmosféricos, dentre eles poeira sedimentável (PS), partículas inaláveis (MP2,5 e MP10) e partículas totais em suspensão (PTS).

Dados divulgados pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) do Estado do Espírito Santo evidenciam um decréscimo e estabilização na quantidade de PS emitida no período de trinta dias que antecederam as campanhas 2C e 5C (maio/2019 e janeiro/2020) como pode ser observado na Figura 15. Para a construção do gráfico foram utilizados os dados disponibilizados no endereço eletrônico do IEMA, sendo utilizados os pontos de coleta desse material que estão instalados próximos a Baía do Espírito Santo.

É importante destacar que altas taxas de emissão de PS para o ponto de coleta instalado no Corpo de Bombeiros localizado na Praia do Suá - Vitória foi observada, fato que pode estar associado a presença de obras civis como salientado no relatório dos dados.

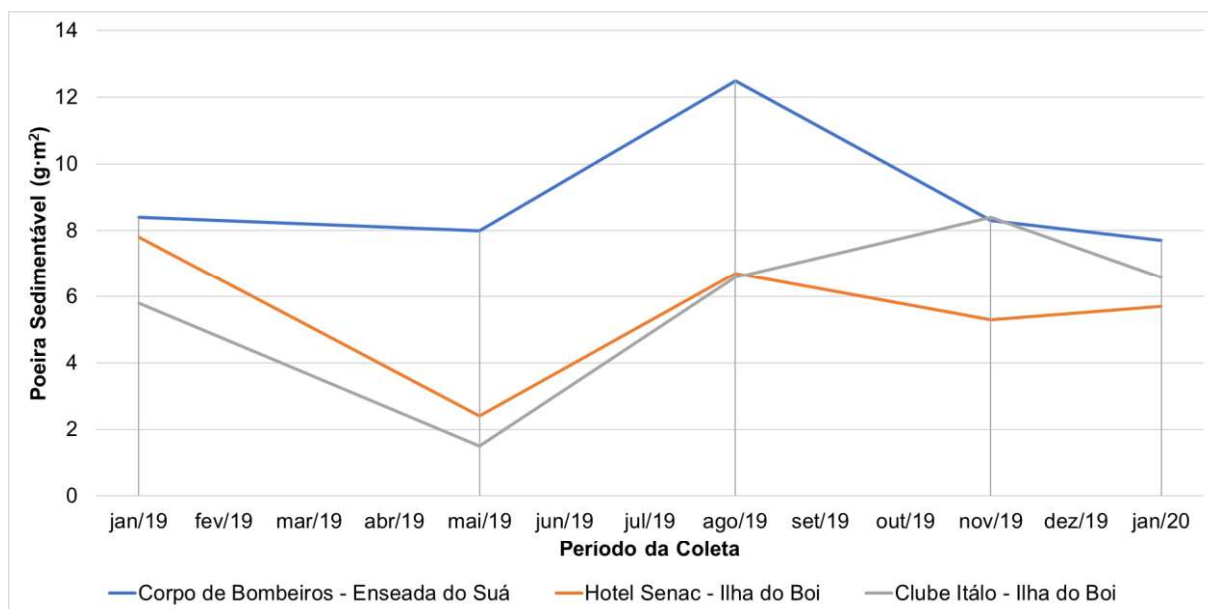


Figura 15. Dados da medição mensal de poeira sedimentável na Rede de Monitoramento de Poeira Sedimentável da Região da Grande Vitória do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) do Estado do Espírito Santo – 2019/2020.

Observando ainda a Figura 12a e 12b (As) e 12q e 12r (Fe), verifica-se que foram encontradas maiores concentrações de As e Fenas amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão quando comparada as amostras da Praia de

Manguinhos.

Diversos estudos sugerem uma correlação entre esses elementos devido a geoquímica do arsênio, uma vez que ele tende a se adsorver em precipitados de oxihidróxidos de Fe (CAGNIN *et al.*, 2017; MIRLEAN *et al.*, 2012). Os autores destacam que características como as condições redox do ambiente e o teor de CaCO_3 também podem influenciar.

Para avaliar a relação de As, Fe e CaCO_3 presente nas amostras de sedimento coletadas foi calculada a correlação de Pearson nos Grupos A e B para todas as campanhas amostrais (Apêndice B – Tabelas 1B a 10B).

Observou-se uma alta correlação entre As e Fe nas amostras do Grupo A (0,85 a 0,98) nas campanhas 1C, 2C, 3C e 4C e no Grupo B uma correlação mediana (0,59 a 0,73) nas campanhas 1C, 2C e 3C. Já a relação entre As e CaCO_3 não foi observada uma boa correlação para a maioria das campanhas nos diferentes grupos, estando todas abaixo de 0,55.

De maneira geral as campanhas 4C e 5C não apresentaram boas correlações o que pode estar relacionado as condições climáticas que antecederam ambas as coletas.

Foi possível perceber com o auxílio da Figura 16 que maiores concentrações de Fe foram encontradas nas amostras coletadas na área mais fechada da Baía do Espírito Santo, sendo assim um espaço de possível menor taxa de mobilização e de maior deposição. Porém, visto que maiores concentrações foram observadas nas amostras dos transectos PC3 e PC5, sendo que um margeia o complexo portuário de Tubarão, que abriga diversas atividades de transporte de minério de ferro, e o outro recebe aporte de diversos rios que compõe a Baía de Vitória e do Canal da Passagem, infere-se que atividades antrópicas podem estar contribuindo diretamente na concentração desse elemento nesta região.

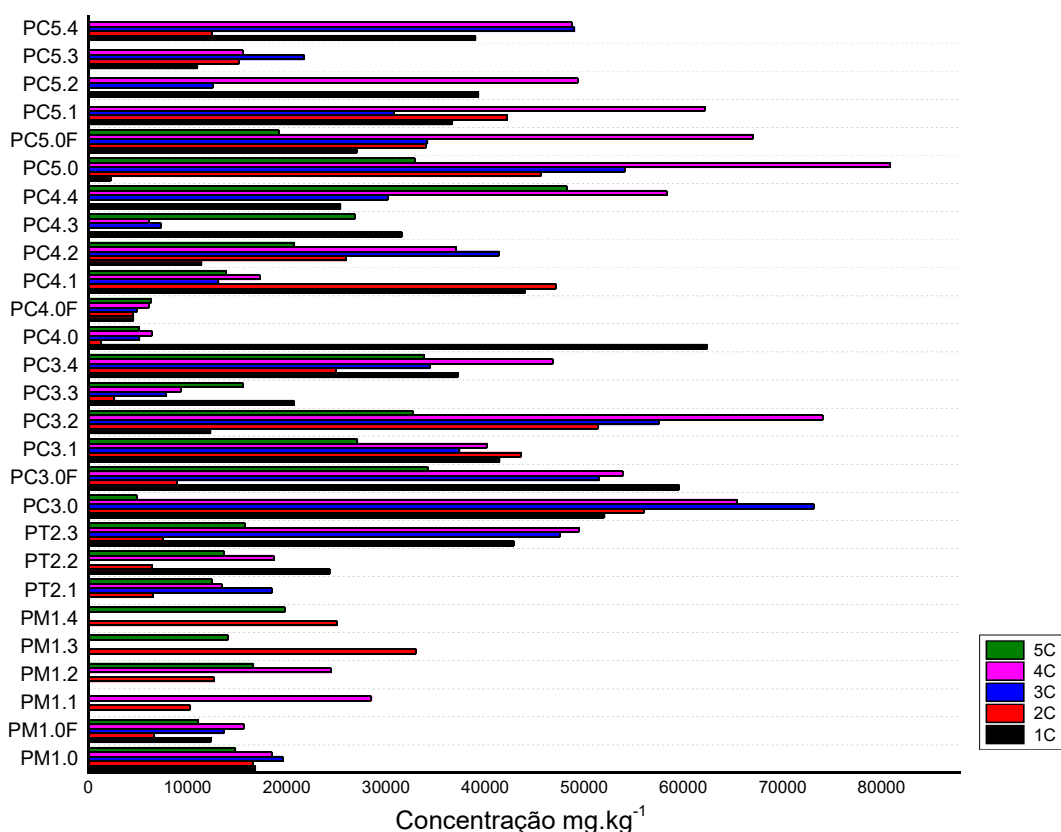


Figura 16. Variação da concentração de Fe nas amostras de sedimentos coletadas nos diferentes pontos e campanhas.

Comparando as concentrações encontradas neste estudo com outros realizados em outras cidades brasileiras e de outros países observa-se que os valores de Fe determinados se encontram na mesma ordem de grandeza da maioria dos trabalhos reportados (Tabela 23). Além disso, o teor de Fe obtido neste trabalho foi similar ao trabalho de KUMAR e colaboradores (2015), que coletou amostras de sedimento marinho na mesma área de estudo.

É importante ressaltar que, apesar de ter sido observado maiores concentrações de Fe em amostras coletadas mais próximas a regiões de maior probabilidade de aporte antrópico, as concentrações determinadas se encontram abaixo do valor de AET (*Apparent Effect Threshold*) estabelecido pelo NOAA (BUCHMAN, 2008). Muitos autores ressaltam que o Fe presente em sedimentos está também associado a origem terrígena, tais como aluminossilicatos e oxi-hidróxidos (EL HOUSSAINY *et al.*, 2020; GE *et al.*, 2019; PARRA *et al.*, 2015), por isso é importante realizar comparações com valores pretéritos da própria região de estudo, o que nem sempre está disponível.

Tabela 23. Comparação da faixa de concentração de Fe em sedimento marinho encontrada nesse estudo com as já reportadas na literatura.

Área de Estudo	Referência	Fe (mg·kg ⁻¹)
Baía Quintero, Chile	(PARRA <i>et al.</i> , 2015)	30602 – 94341
Baía St Georges, Líbano	(EL HOUSSAINY <i>et al.</i> , 2020)	40000 – 51000
Caribbean Sea*	(ORANI <i>et al.</i> , 2020)	180 – 2300
Point Calimere, Índia	(GOPAL <i>et al.</i> , 2020)	47000 – 97660
Baía Izmit, Turquia	(TAN; ASLAN, 2020)	4500 – 10900
Costa do Rio de Janeiro, Brasil	(DE SOUZA <i>et al.</i> , 2021)	1000 – 154000
Baía do Espírito Santo, Brasil	(KUMAR <i>et al.</i> , 2015)	2243 – 71980
Baía do Espírito Santo, Brasil	Este estudo	<733 – 80854

*Amostras coletadas em Cuba, Haiti, República Dominicana e Colômbia.

Para a distribuição de As além de se observar uma maior concentração nas amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão em relação à Praia de Manguinhos (Figura 12a e 12b), de maneira geral, os valores encontrados neste estudo encontram-se acima de valores reportados na literatura (Tabela 24). MIRLEAN e colaboradores (2012) em seus estudos encontraram teores de As acima de 70 mg·kg⁻¹ e BAEYENS e colaboradores (2019) em seu artigo de revisão sugerem que uma das possíveis fontes para o incremento de As na costa do Espírito Santo esteja associada a erosão do grupo Barreiras, além do desenvolvimento dos recifes da região e dos impactos causados pelas atividades de mineração.

CAGNIN e colaboradores (2017) em seu trabalho evidencia uma forte relação entre as atividades de mineração desenvolvidas historicamente na Bacia do Rio Doce no Estado de Minas Gerais e o enriquecimento no litoral do Espírito Santo, uma vez que encontraram concentrações de As de até 108 mg·kg⁻¹. Além disso, a presença do Porto na Baía do Espírito Santo pode representar uma fonte desse elemento, uma vez que se considera a forte correlação entre As e Fe (BAEYENS *et al.*, 2019).

Para os elementos Cr (Figuras 12c e 12d), Pb (Figuras 12e e 12f), Zn (Figuras 12o e 12p) e Mn (Figuras 12s e 12t) observa-se uma maior concentração nas amostras coletadas nos pontos da Baía do Espírito Santo e no Porto de Tubarão, sendo que para Pb e Cr observou-se maiores concentrações nas amostras do Grupo A (face e antepraia rasa) e para Zn e Mn observou-se pouca variabilidade da concentração nas amostras do Grupo A e Grupo B.

É válido ressaltar que as amostras coletadas nos pontos submersos (Grupo B), principalmente PC 4.2, PC 4.3, PC 5.2 e PC 5.3 podem estar sofrendo algum tipo de influência da Baía de Vitória, região estuarina composta pelo deságue dos rios Santa Maria da Vitória, Marinho, Formate, Aribiri e pelo Canal da Passagem, que desemboca

próximo a esses pontos. Com isso, sugere-se que pode estar ocorrendo uma contribuição advinda de efluentes domésticos, comerciais e industriais, proporcionando o aumento nos teores de concentração de alguns elementos, como Pb e Zn nas amostras coletadas nos pontos destacados.

Da mesma forma os pontos PC 4.1 e PC 5.1 podem estar sendo influenciados pelo Canal da Passagem, local que recebe alto aporte de esgoto doméstico de diversos bairros do município de Vitória, além do lançamento dos efluentes das estações de tratamento de esgoto da Companhia Espírito Santense de Saneamento (Cesan).

Comparando a concentração dos elementos, com exceção de Fe (Tabela 23), já discutido, a outros estudos já reportados na literatura de áreas próximas à estudada, assim como a outros locais no mundo com atividades similares (Tabela 24), observa-se que a concentração dos elementos se encontra na mesma ordem de grandeza das encontradas neste estudo.

Tabela 24. Comparação da faixa de concentração em mg·kg⁻¹ dos elementos determinados nesse estudo e os reportados na literatura para diferentes regiões.

Referência	Metodologia de preparo	Área de estudo	Concentração (mg·kg ⁻¹)									
			As	Cr	Cd	Pb	Mo	Ni	V	Co	Zn	Mn
Este estudo	Pseudo-total	Grupo A	2,01 –	<2,16 –	<0,08 –	0,81 –	<0,45	<0,36 –	6,18 –	<0,06 –	<2,95 –	<37 –
			199,98	30,74	1,45	14,38	-2,02	13,7	107,95	4,05	48,64	447,40
(KUMAR et al., 2015)	Pseudo-total	Grupo B	4,25 –	<2,16 –	<0,08 –	3,08 –	<0,45	<0,36 –	9,51 –	<0,06 –	<2,95 –	<37 –
			154,34	72,34	1,46	30,58	-2,54	22,9	126,14	8,57	210,56	800,07
(PARRA et al., 2015)	Total	Baía do Espírito Santo	-	3,92 –	0,39 –	12,45 –	-	<0,01	-	1,18 –	3,48 –	27,20
			9,0 –	80,03	3,28	132,34	-	8 – 17	-	13,96	9,69	742,98
(EL HOUSSAI NY et al., 2020)	Pseudo-total	Baía St Georges, Líbano	6,5 –	86,9 –	0,4 –	25,1 –	-	ND	-	12,6 –	-	-
			18,6	298,8	1,1	376,1	-	8 – 17	-	15,00	167	1008
(ORANI et al., 2020)	Total	Mar do Caribe*	2,1 –	60 –	0,07 –	2,6 – 165	-	31 –	65 –	7,0 – 53	41 –	320 –
			15	610	0,83	376,1	-	290	290	60 – 107	406	1850
(GOPAL et al., 2020)	Total	Point Calimere, Índia	-	24,5 –	-	-	-	60 – 76	-	60 – 107	190 –	228,6
			9,0 –	75,6	-	-	-	8 – 17	-	15,00	167	1008
(TAN; ASLAN, 2020)	Total	Baía Izmit, Turquia	04 –	41 –	0,10 – 1	10,0 –	-	19,39 –	-	-	124 –	-
			11,0	121	34,0	34,0	-	72,65	-	363	-	-
(DE SOUZA et al., 2021)	Total	Costa do Rio de Janeiro, Brasil	<LD –	3,0 –	<LD –	3,0 – 78,0	-	<LD –	3,0 –	<LD –	13,0 –	23,0 –
			53,0	243	23,0	3,0 – 78,0	-	68,0	120	15,0	3440	2450

*Amostras coletadas em Cuba, Haiti, República Dominicana e Colômbia.

A fim de compreender melhor a distribuição dos elementos nos pontos amostrais, buscou-se estabelecer uma correlação entre as concentrações dos elementos em estudo e os parâmetros físico-químicos avaliados (Apêndice B – Tabelas 1B a 10B).

A partir dos resultados é possível destacar as seguintes correlações para as amostras coletadas no Grupo A em todas as campanhas amostrais: Ni apresentou correlação direta com a MO (0,60 a 0,82) e com CaCO_3 (0,67 a 0,91); Pb e Co apresentaram entre si correlação negativa ($> -0,70$). Para as amostras do Grupo B destaca-se boas correlações da concentração de Ni com a MO (0,83 a 0,94) em todas as campanhas e correlação mediana com CaCO_3 . Os elementos Cr, Cu, Co, V, Fe e Mn apresentaram boas correlações ($> 0,61$) com MO com exceção da campanha 5.

É importante destacar que V apresentou boas correlações com os elementos que estão fortemente associados a mineração (Zn, Fe e Mn) tanto nas amostras do Grupo A como do Grupo B.

3.3.4. Avaliação das concentrações determinadas a partir dos índices de qualidade ambiental

Comparando-se as concentrações dos elementos nas amostras coletadas com os valores descritos de TEL, PEL, ERL, ERM e AET (Tabela 16) observa-se que algumas amostras apresentaram valores acima de TEL e AET para Cr, acima de ERL para Cd e Zn e acima de AET para V e Mn. Para Pb e Mn os índices sugeriram baixo ou nenhum risco a biota.

As concentrações de As destacam-se dos outros elementos, uma vez que se encontra dentro da faixa entre TEL / PEL e ERL / ERM, com muitas amostras acima do PEL e ERM.

Uma vez que alguns elementos (Cd, Zn, V, Mn e As) apresentaram concentrações acima das recomendadas nas diretrizes de qualidade do sedimento, trazendo à tona possíveis riscos para a biota, os índices Igeo, PLI e PER foram utilizados para entender e avaliar se há acúmulo e aumento desses elementos no local estudado (JAHAN; STREZOV, 2019).

Para o cálculo dos índices foi considerando o valor médio da crosta continental superior proposto por WEDEPOHL (1995) como valor de base (UC), na Tabela 25 destaca-se que, para a maioria dos elementos, não há indicação de contaminação segundo a classificação de Igeo (Tabela 6 item 1.4.1), exceto As e Cd.

Tabela 25. Valores de Igeo determinados para todos os elementos com o UC descrito por WEDEPOHL (1995).

Elemento	1C		2C		3C		4C		5C	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
As	2	6	1	6	0	5	1	5	-1	4
Cr	-4	0	-4	0	-4	0	-3	0	-4	0
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3	3
Pb	-5	0	-5	0	-5	0	-3	0	-4	0
Co	-6	-1	-8	-1	-5	-2	-3	-1	-6	-2
Mo	-2	-1	-2	0	ND	ND	-2	0	0	0
V	-3	1	-5	0	-3	0	-3	0	-4	-1
Zn	-4	1	-2	0	-3	0	-3	0	-5	-2
Fe	-4	0	-5	0	-3	4	-3	1	-3	0
Mn	-4	0	-4	0	-5	0	-6	0	-5	-1

ND: Valores não determinados. Concentração abaixo do LQ.

Para Cd não foi possível uma avaliação ampla, visto que para as amostras coletadas nas campanhas 1C, 2C, 3C e 4C as concentrações foram $<0,086 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (LQ). Já para as amostras coletadas na campanha 5C foi observada contaminação extrema (PM 1.3, PT 2.1, PT 2.2, PC 3.3, PC 4.1, PC 4.3, PC 5.2 e PC 5.3).

Resultados alarmantes foram observados para As indicando um ambiente extremamente a moderadamente contaminado.

Para o FE (Tabela 26) verifica-se que em alguns pontos amostrais foi observado enriquecimento grave para todos os elementos conforme classificação apresentada na Tabela 6 descrita no item 1.4.1.

Tabela 26. Valores de FE determinados para todos os elementos com a UC reportada por WEDEPOHL (1995).

Elemento	1C		2C		3C		4C		5C	
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
As	25	978	47	2872	23	446	13	439	15	1185
Cr	1	17	1	29	0	6	2	9	1	19
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	44	471
Pb	2	62	0	30	1	13	1	25	1	26
Co	1	7	0	13	1	2	1	6	0	8
Mo	1	5	1	62	ND	ND	1	36	4	43
V	4	37	2	69	2	14	1	12	2	28
Zn	2	10	2	17	1	6	0	3	0	2
Fe	3	27	3	40	2	18	3	15	3	15
Mn	0	17	2	57	1	12	0	12	2	26

ND: Valores não determinados. Concentração abaixo do LQ.

Não foi possível concluir em relação a avaliação do enriquecimento, contaminação e acumulação de Cd no sedimento, uma vez que as concentrações encontradas nas amostras coletadas nas campanhas 1C, 2C, 3C e 4C encontram-se $<LQ$. Porém, para as amostras coletadas na 5C, foi verificado enriquecimento grave nas que apresentaram concentração $>LQ$ (n=8), sendo elas PM 1.3, PT 2.1, PT 2.2,

PC 3.3, PC 4.1, PC 4.3, PC 5.2 e PC 5.3.

É importante destacar que foi observada grande variabilidade dos dados, que pode estar associada a variação das concentrações dos elementos entre as campanhas.

Visto que foram observados índices que requerem uma atenção para as concentrações de As calculou-se os índices de carga de poluição (PLI) e o risco ecológico potencial (PER) para esse elemento cujos resultados estão descritos na Tabela 27.

Tabela 27. Valores de PLI e PER determinados para todos os elementos com a UC reportada por WEDEPOHL (1995).

	PLI ¹					PER ²				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	0,50	0,54	0,64	0,71	0,44	232	215	171	190	107
PM 1.0 F	0,42	0,39	0,35	0,58	0,33	213	161	129	143	49
PM 1.1	NC	0,47	NC	0,54	NC	NC	161	NC	157	NC
PM 1.2	NC	0,67	NC	0,78	0,51	NC	205	NC	191	90
PM 1.3	NC	1,39	NC	NC	1,10	NC	778	NC	NC	639
PM 1.4	NC	0,71	NC	NC	0,59	NC	148	NC	NC	77
PT 2.1	NC	0,36	0,54	0,72	1,01	NC	151	27	190	<u>566</u>
PT 2.2	0,64	0,39	NC	0,82	0,79	102	142	NC	228	<u>557</u>
PT 2.3	1,97	0,34	0,62	0,87	0,55	299	161	185	76	85
PC 3.0	1,36	0,83	1,30	1,23	0,66	668	653	<u>598</u>	<u>461</u>	<u>313</u>
PC 3.0 F	1,40	0,28	1,15	0,83	0,37	715	163	<u>452</u>	<u>335</u>	214
PC 3.1	1,19	0,98	0,92	1,06	0,68	<u>517</u>	<u>462</u>	<u>302</u>	196	104
PC 3.2	0,35	1,67	1,91	1,75	0,93	114	<u>323</u>	214	190	72
PC 3.3	0,48	0,16	0,31	0,38	0,71	130	25	23	41	<u>525</u>
PC 3.4	1,05	1,01	1,10	1,19	0,87	190	188	118	126	88
PC 4.0	1,57	0,17	0,20	0,29	0,11	1009	32	31	34	13
PC 4.0 F	0,29	0,19	0,18	0,29	0,15	63	50	19	37	12
PC 4.1	0,97	1,21	0,48	0,61	0,75	<u>336</u>	<u>403</u>	103	125	<u>546</u>
PC 4.2	0,33	0,57	1,15	1,08	0,34	77	157	143	147	62
PC 4.3	1,02	0,66	0,27	0,28	1,29	189	228	34	24	<u>552</u>
PC 4.4	0,79	0,29	1,07	1,17	0,95	176	55	122	124	77
PC 5.0	0,14	0,93	1,03	1,27	0,34	52	<u>539</u>	<u>372</u>	<u>369</u>	169
PC 5.0 F	0,63	0,30	0,79	1,09	0,41	286	69	<u>334</u>	<u>363</u>	109
PC 5.1	1,52	1,04	0,92	1,38	0,25	<u>541</u>	<u>435</u>	99	239	44
PC 5.2	1,17	NC	0,38	1,14	0,73	113	NC	68	138	<u>482</u>
PC 5.3	0,45	0,68	0,63	0,66	0,88	118	186	97	110	<u>546</u>
PC 5.4	1,20	0,61	1,47	1,39	0,75	165	160	141	167	69

¹Valores em negrito representam amostras de áreas contaminadas (PLI > 1). Os outros valores representam amostras de áreas não contaminadas (PLI < 1). ²Os valores em negrito representam PER sério (> 600). Os valores sublinhados representam PER (300–600) grave. Os valores em itálico representam PER moderado (150–300). Os outros valores representam PER de baixo grau (< 150). NC: não coletado.

Observa-se pelos valores de índice obtidos que as áreas estudadas apresentam valores que configuram riscos para o ecossistema aquático. É importante ressaltar que para a Praia de Manguinhos, utilizada nesse estudo como possível ponto

controle, não foi observada áreas contaminadas ($PLI < 1$) para as amostras do Grupo A e para as amostras do Grupo B o ponto PM 1.3 das campanhas 2C e 5C foram considerados contaminados. Já para PER observa-se que a maioria dos dados apresentou risco moderado, enquanto para as amostras do ponto PM 1.3 coletadas nas campanhas 2C e 5C apresentaram risco sério.

Como descrito anteriormente, o aporte de As no litoral do ES pode estar relacionado tanto a formação do Grupo Barreiras como aos impactos causados pelas atividades de mineração (BAEYENS *et al.*, 2019; MIRLEAN *et al.*, 2012). Sendo necessário o uso de valores de base mais adequados a área estudada de forma a proporcionar uma melhor maneira de mensurar os impactos da concentração de As na área, bem como sua possível fonte.

3.4. Conclusão

O método proposto para a determinação dos elementos nas amostras de sedimento marinho apresentou bons parâmetros de desempenho analítico, estando adequado para ser aplicado as amostras.

De maneira geral foi observada uma maior concentração dos elementos nas amostras coletadas na Baía do Espírito Santo (Praia de Camburi e Porto de Tubarão) quando comparada as amostras da Praia de Manguinhos, sendo observado principalmente para as amostras coletadas no Grupo A (face e antepraia rasa).

Além disso, foi observada uma diminuição nas concentrações dos elementos nas campanhas 2C e 5C que pode estar relacionado a condições climáticas visto que houve um grande volume de precipitação nos meses em que ocorreram essas coletas, além disso ambas foram precedidas por eventos de alta energia que podem ter contribuído para a ressuspensão e/ou remanejamento do sedimento. Outro importante fato que pode ser destacado é com relação a diminuição na taxa de emissão de poeira sedimentável próximo a região estudada durante o período que antecedeu essas campanhas.

Pelos índices de qualidade dispostos nos guias ambientais observou-se que os elementos As, Cd, Zn, V e Mn apresentaram concentrações acima do recomendado, evidenciando a possibilidade de efeitos adversos à biota. Destaca-se o fato do As apresentar índices de poluição alarmantes. Sugere-se que, além da possível contribuição natural, existe a contribuição antrópica advinda principalmente das atividades de mineração, devido à proximidade do Porto de Tubarão, e dos efluentes

domésticos, comerciais e industriais que podem ser carreados pelas águas dos rios e/ou canal que desembocam na Baía do Espírito Santo.

CAPÍTULO 4: DETERMINAÇÃO DO TEOR DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO

4.1. Objetivos Específicos

- Otimizar a metodologia de extração em fase sólida utilizando a resina quelante Chelex-100® para o preparo das amostras de água do mar e estabelecer as características de desempenho do método analítico proposto;
- Determinar e estudar a distribuição da concentração dos elementos Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn nas amostras de água do mar da fração dissolvida e total da Baía do Espírito Santo, Vitória–ES, utilizando técnicas de espectrometria atômica;
- Avaliar a condição ambiental do local estudado através da comparação da concentração dos elementos nas amostras de água do mar com os valores referenciados nos guias de qualidade ambiental nacional e internacional.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Coleta das Amostras

As amostragens foram realizadas em três transectos a partir da Praia de Camburi (PC), um transecto próximo ao Porto de Tubarão (PT) e um transecto na Praia de Manguinhos (PM) sendo esse último utilizado como comparação conforme descrito no item 3.2.1 do Capítulo 3. Foram utilizadas as mesmas coordenadas geográficas da coleta de sedimento.

As amostras de água do mar foram coletadas na antepraia rasa com o auxílio de um frasco de polietileno na altura de um metro de coluna d'água, enquanto para a coleta das amostras nas isóbatas de 3,5 a 28 m de profundidade foi realizada utilizando uma garrafa Van Dorn. Nas isóbatas foram coletadas amostras tanto na subsuperfície como no fundo do ponto amostral. Na Figura 17 verifica-se um exemplo de como foi realizado esse procedimento de coleta.

Após coletadas, as amostras foram acondicionadas sob refrigeração até o término da coleta, quando foram transportadas para o LEA/UFES.

No mesmo dia da coleta foram realizados os procedimentos necessários para o armazenamento correto que consistiu em filtração das amostras em membrana com

tamanho de poro 0,45 μm . Em seguida foi adicionado 1 mL de HNO_3 para que o pH da amostra estivesse ≤ 2 . Nessa metodologia foi obtida a fração dissolvida dos elementos na água do mar. Para a obtenção da fração total, não foi realizada a filtragem, tendo sido adicionado apenas o HNO_3 às amostras. O procedimento acima descrito teve como base a norma US EPA 200 que orienta sobre a determinação de elementos em água e resíduos por ICP-MS. As amostras após acidificação foram armazenadas sob refrigeração.

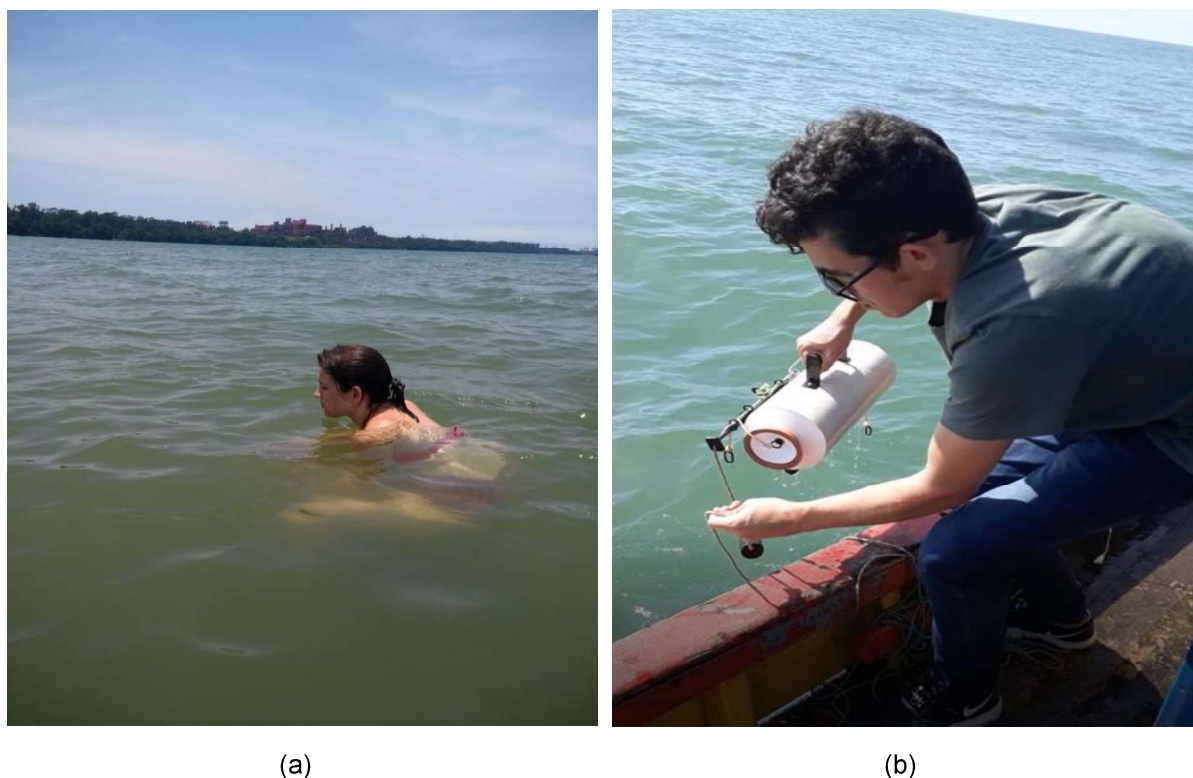


Figura 17. Procedimento de coleta das amostras de água do mar, sendo (a) coleta das amostras na antepraia rasa e (b) coleta das amostras nas isóbatas de 3,5 a 28 m.

Desta forma, as amostras foram identificadas conforme ponto de coleta, profundidade do ponto amostral e tipo de tratamento da amostra, sendo utilizadas as seguintes siglas: fundo total (FT), fundo dissolvido (FD), superfície total (ST) e superfície dissolvido (SD).

Durante a coleta, foram realizadas medidas dos parâmetros físico-químicos da água tais como: pH, oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), sólidos totais dissolvidos (STD), turbidez, salinidade, condutividade e potencial redox os quais estão apresentados no Apêndice C (Tabelas 1C a 5C). Foi utilizado para realização das medidas dos parâmetros físico-químicos foi utilizada uma sonda multiparâmetro

modelo U-50 (HORIBA, JAPÃO)

4.2.2. Preparo das amostras de água do mar para determinação elementar

As amostras foram submetidas a um procedimento de extração em fase sólida com resina quelante Chelex-100® com o intuito de minimizar a carga salina das amostras e, com isso, contornar problemas de efeito da matriz durante as análises. Foram utilizadas colunas de vidro, nas quais foi adicionada uma fina camada de fibra de vidro e 4,0000 g de resina de maneira que nenhuma bolha fosse formada como mostrado na Figura 18.



Figura 18. Coluna de vidro preenchida com a massa da resina Chelex-100® para realização do procedimento de pré-concentração dos analitos presentes nas amostras de água do mar.

O fluxo da coluna foi ajustado para $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a cada branco ou amostra o procedimento de ativação da resina foi realizado a fim de manter a resina em sua forma sódica. Esse processo consistiu em percolar na coluna 12 mL de HNO_3 10% $\text{v} \cdot \text{v}^{-1}$, 30 mL H_2O ultrapura, 12 mL de NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e 30 mL de H_2O ultrapura.

Após cada amostra, que foi tratada em duplicata, foi percolado um volume de 40 mL de HNO_3 10% $\text{v} \cdot \text{v}^{-1}$ o qual foi recolhido em tubo de polipropileno e avolumado com água ultrapura para ser analisado como branco de preparo.

Foi utilizado um volume de 200 mL de amostra de água do mar, cujo pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,2$ com NaOH $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na hora da extração. Após o ajuste a amostra foi percolada e descartada e os elementos retidos foram eluidos da coluna

com 40 mL de HNO_3 10% v·v⁻¹ para um frasco de polipropileno e avolumado com água ultrapura para 50 mL.

Após o preparo as amostras foram acondicionadas em geladeira para posterior análise e determinação da concentração dos elementos.

Os parâmetros utilizados no procedimento de pré-concentração foram estabelecidos conforme descrito no Apêndice D.

4.2.3. Determinação da concentração dos elementos nas amostras de água do mar

Após preparo, as soluções das amostras de água foram analisadas por ICP-MS, onde foram determinadas as concentrações de Pb, Cd, Ni, Co, V, Zn e Mn e por ICP OES, onde as concentrações de Fe nas amostras foram determinadas.

Os parâmetros operacionais do ICP-MS foram os mesmos descritos na Tabela 11 (item 3.2.3) com exceção do uso do PI, sendo utilizado nessas análises o PI Rh para Pb, Mn, Ni e Co. Já os parâmetros instrumentais do ICP OES foram os mesmos descritos na Tabela 13 (item 3.2.3). Enquanto não foi necessário diluir as amostras para determinação de Fe por ICP OES, e para análise por ICP-MS foi realizada uma diluição de 20 vezes para determinação da concentração de Fe e de 10 vezes para os demais elementos.

A avaliação da metodologia de desempenho analítico foi realizada através de estudos de recuperação de analito e parâmetros como LD, LQ e faixa linear de trabalho como orientado no DOC-CGCRE-008 do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO, 2020).

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Características de desempenho analítico da metodologia

Com a finalidade de assegurar a confiabilidade dos dados obtidos na determinação da concentração dos elementos por ICP-MS e ICP OES, foram avaliados os parâmetros de desempenho analítico do preparo e análise. Foram realizados estudos para avaliar a linearidade, sensibilidade, limite de quantificação do método, limite de detecção e testes de adição e recuperação de analito conforme orientado pelo Inmetro no DOC-CGCRE-008 (INMETRO, 2020).

Na Tabela 28 estão apresentados a faixa de trabalho utilizada, os coeficientes angulares e o coeficiente de determinação (R^2) de cada elemento determinado por

ICP-MS e ICP OES. Por problemas instrumentais as concentrações de Fe nas amostras da campanha 1 foram determinadas por ICP-MS utilizando como Rh como PI. Para as demais campanhas foi utilizado ICP OES.

Tabela 28. Faixa de trabalho, coeficientes angulares e de determinação das curvas de calibração dos elementos determinados por ICP-MS e ICP OES.

Elemento	Faixa de trabalho ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Coefficiente angular ($\text{Cps}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	Coefficiente de Determinação (R^2)
^{208}Pb	0,50 – 30	0,13	0,9996
^{111}Cd	0,10 – 30	3401	0,9998
^{55}Mn	0,50 – 30	0,25	0,9995
^{51}V	0,50 – 30	22341	0,9997
^{60}Ni	3,0 – 30	0,076	0,9992
^{66}Zn	5,0 – 30	2523	0,9920
^{59}Co	0,10 – 30	0,24	0,9998
^{57}Fe	100 – 350	0,0087	0,9975
Fe ^a	0,10 – 5,0 ^b	431553 ^c	0,9985

^aDeterminado por ICP OES sem utilização de PI. ^bFaixa de trabalho em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. ^cCoefficiente angular em $\text{cps}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Observa-se que foram obtidos bons valores de $R^2 > 0,99$, o que aponta boa linearidade dos analitos na faixa de trabalho avaliada. Os valores de LD do método e de LQ da amostra estão descritos na Tabela 29. Os valores obtidos foram considerados adequados para a determinação dos elementos nas amostras de água do mar.

Tabela 29. Limites de detecção (LD) do método e limites de quantificação (LQ) na amostra.

Elemento	LD do método ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ na amostra ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
^{208}Pb	0,054	0,41
^{111}Cd	0,0078	0,059
^{55}Mn	0,015	0,11
^{51}V	0,11	0,85
^{60}Ni	0,40	3,0
^{66}Zn	0,65	4,9
^{59}Co	0,012	0,088
^{57}Fe	2,6	39
Fe ^a	0,015 ^b	17

^aDeterminado por ICP OES sem utilização de PI. Na determinação por ICP-MS para o Fe foi feita uma diluição de 20 vezes e para os demais elementos, 10 vezes. ^bLD em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Levando em consideração o procedimento de preparo e a necessidade de diferentes fatores de diluição previamente à determinação, o cálculo do LQ na amostra foi realizado conforme a Equação 7, sendo 4 o valor de pré-concentração obtido pela

razão $50 \text{ mL (volume após preparo)} / 200 \text{ mL (volume da amostra)}$ ·

$$LQ_{amostra} = LQ_{técnica} \times \frac{\text{Fator de Diluição}}{4} \quad (\text{Equação 7})$$

Para avaliar a exatidão da metodologia foi realizado testes de adição e recuperação de analito (Tabela 30). Foram realizadas adições nas amostras de água do mar na concentração de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ antes do procedimento de preparo e durante a análise. Para Fe foi adicionado $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante a análise. As porcentagens de recuperação obtidas estão adequadas para a maioria dos elementos estudados conforme os critérios de aceitação da AOAC (2020) que pode variar de 60 a 115% para os níveis de concentração estudados. Para V e Zn foram observadas algumas recuperações fora da faixa adequada, porém próximo ao valor mínimo.

Tabela 30. Recuperação de analito para as adições de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no procedimento de preparo e durante a análise nas amostras de água do mar.

	Faixa de Recuperação
^{208}Pb	63 a 121%
^{111}Cd	63 a 120%
^{55}Mn	63 a 94%
^{51}V	41 a 116%
^{60}Ni	59 a 109%
^{66}Zn	51 a 115%
^{59}Co	75 a 100%
^{57}Fe	98%
Fe*	98%

*Determinação por ICP OES.

4.3.2. Avaliação da distribuição dos elementos

Foram determinadas as concentrações dos elementos Pb, Cd, Mn, V, Ni, Zn, Co e Fe nas amostras de água, tanto a fração dissolvida quanto a total para as amostras coletadas no fundo e na subsuperfície.

Nas Figuras 19 a 22 encontram-se apresentadas a distribuição da concentração total e dissolvida dos elementos Cd, V, Ni e Co nas amostras de água do mar coletadas no fundo e superfície na Praia de Camburi (PC) que compreende a Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, assim como na Praia de Manguinhos buscando utilizar neste trabalho como possível ponto controle. Os valores das faixas de concentração encontradas nas amostras estudadas, bem como os limites estabelecidos nas resoluções do CONAMA e do NOAA, encontram-se na Tabela 31.

No Apêndice E encontram-se os valores por ponto amostral (Tabelas 1E a 17E).

Para os elementos Cd, V, Ni e Co não foi observada grande variabilidade dos dados comparando as amostras da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão com as amostras da Praia de Manguinhos. Além disso, quando comparado os valores aos guias orientativos verifica-se que as concentrações encontradas estão abaixo do recomendado tanto pelo CONAMA como pelo NOAA para águas de classe 1, destinadas à recreação de contato primário.

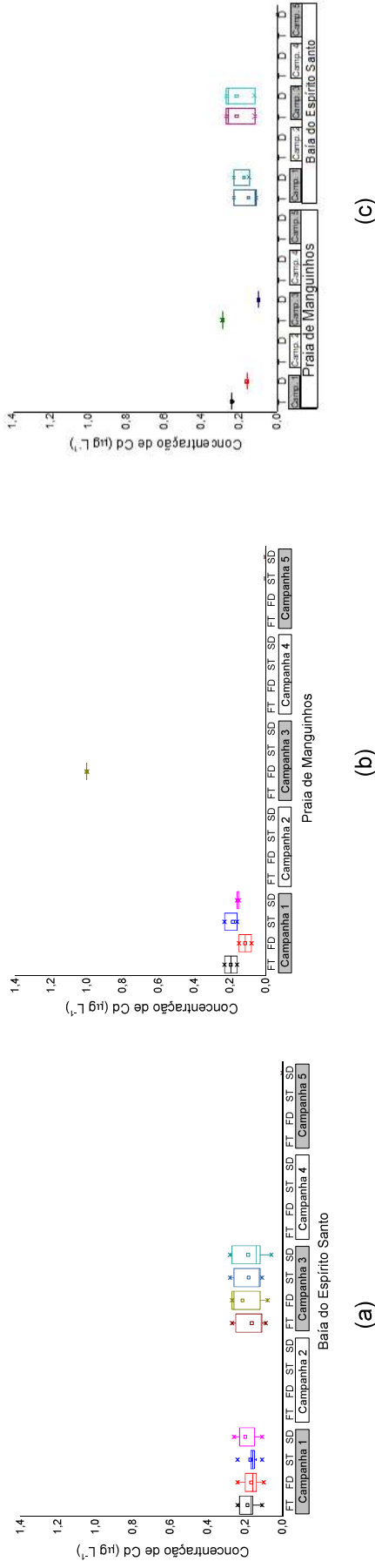


Figura 19. Gráficos de distribuição da concentração de Cd, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

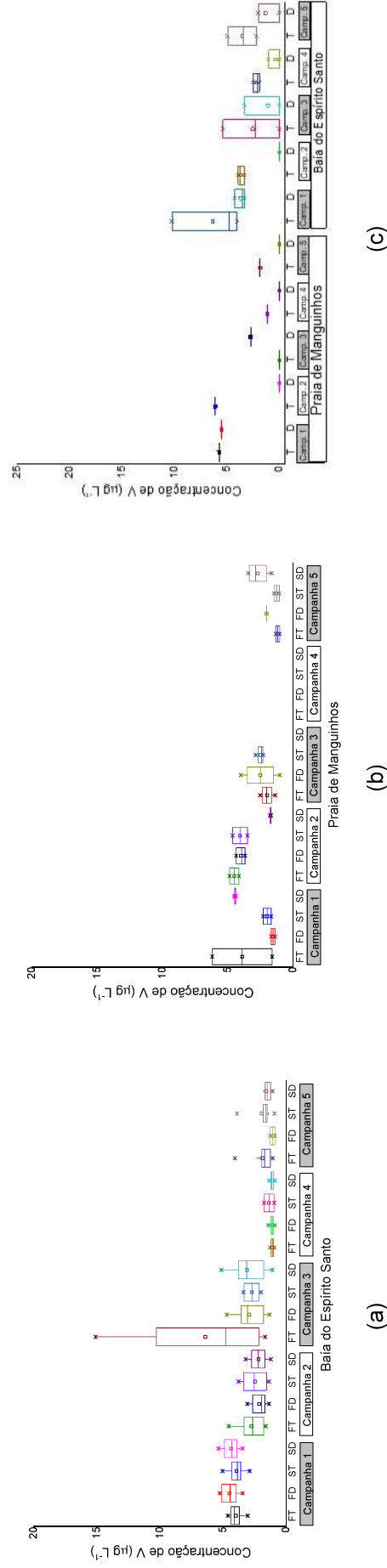


Figura 20. Gráficos de distribuição da concentração de V, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

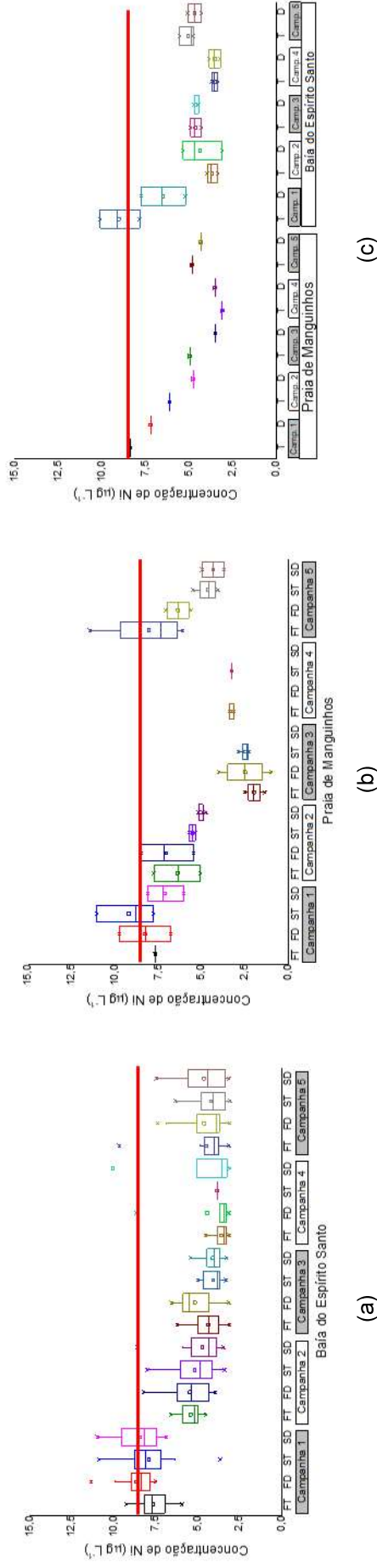


Figura 21. Gráficos de distribuição da concentração de Ni, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: (→) Limite Classe 1 no valor de $8,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

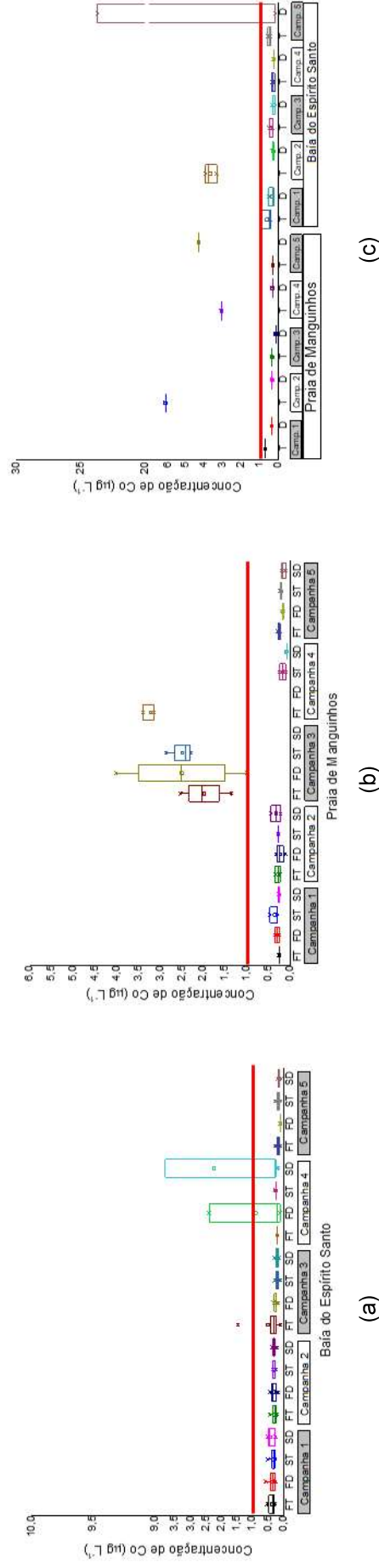


Figura 22. Gráficos de distribuição da concentração de Co, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: (→) Limite Crônico no valor de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (BUCHMAN, 2008), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, SD: superfície total, ST: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

Tabela 31. Faixa de concentração dos elementos Cd, V, Ni e Co determinados nas amostras de água do mar coletadas nas diferentes campanhas (1C a 5C) no fundo e superfície fração total e dissolvida da Praia de Camburi (PC), Porto de Tubarão (PT) e Praia de Manguinhos; e limites estabelecidos nas resoluções do CONAMA nº 357 e do NOAA.

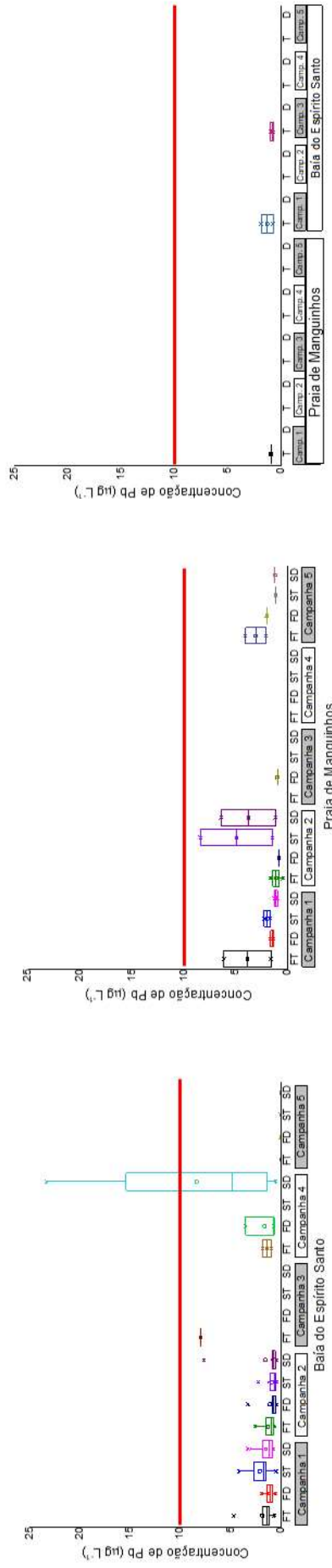
		Faixa de Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					Valores recomendados ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						
							CONAMA nº 357		NOAA				
		1C	2C	3C	4C	5C	Classe 1	Classe 2	Agudo	Crônico			
Cd	Isóбата	Praia de Manguinhos	0,084 – 0,23	<LQ	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
		PC e PT	<LQ – 0,26	<LQ	<LQ – 0,28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5	40	40	8,8
	Antepraia	Praia de Manguinhos	0,16 – 0,24	<LQ	0,10 – 0,29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
	rasa	PC e PT	0,11 – 0,23	<LQ	0,12 – 0,27	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
V	Isóбата	Praia de Manguinhos	3,5 – 4,8	<LQ – 2,99	NC	<LQ – 1,5	<LQ – 3,5	<LQ – 3,5	<LQ – 3,5				
		PC e PT	<LQ – 5,4	<LQ – 4,54	<LQ – 15	<LQ – 1,8	<LQ – 4,0	<LQ – 4,0	<LQ – 4,0				
	Antepraia	Praia de Manguinhos	5,5 – 5,7	<LQ – 6,10	<LQ – 2,7	<LQ – 1,1	<LQ – 1,8	<LQ – 1,8	<LQ – 1,8				
	rasa	PC e PT	116 – 3,3	<LQ – 3,93	<LQ – 5,4	<LQ – 2,5	<LQ – 4,9	<LQ – 4,9	<LQ – 4,9	-	-	-	50
Ni	Isóбата	Praia de Manguinhos	6,0 – 11	<LQ – 8,46	NC	<LQ – 3,4	<LQ – 11	<LQ – 11	<LQ – 11				
		PC e PT	<LQ – 11	<LQ – 8,60	<LQ – 6,5	<LQ – 42	<LQ – 9,7	<LQ – 9,7	<LQ – 9,7	25	74	74	8,2
	Antepraia	Praia de Manguinhos	7,2 – 8,4	<LQ – 4,75	3,5 – 4,9	3,1 – 3,5	4,3 – 4,8	4,3 – 4,8	4,3 – 4,8				
	rasa	PC e PT	5,2 – 10	<LQ – 5,32	4,3 – 5,0	<LQ – 3,8	4,3 – 397	4,3 – 397	4,3 – 397				
Co	Isóбата	Praia de Manguinhos	<LQ – 0,50	<LQ – 0,45	NC	<LQ – 0,25	<LQ – 0,29	<LQ – 0,29	<LQ – 0,29				
		PC e PT	<LQ – 0,54	<LQ – 0,44	<LQ – 1,5	<LQ – 8,9	<LQ – 0,28	<LQ – 0,28	<LQ – 0,28				
	Antepraia	Praia de Manguinhos	0,32 – 0,69	<LQ – 0,30	0,11 – 0,30	<LQ – 0,28	<LQ – 0,27	<LQ – 0,27	<LQ – 0,27	-	-	-	1
	rasa	PC e PT	0,24 – 0,92	<LQ – 0,27	0,14 – 0,45	<LQ – 0,32	<LQ – 0,24	<LQ – 0,24	<LQ – 0,24				

Já para os elementos Pb, Mn, Zn e Fe observa-se maiores concentrações, sugerindo um possível incremento a partir de fontes antrópicas, como o escoamento de produtos de mineração. As distribuições das concentrações desses elementos foram apresentadas nas Figuras 23 a 26 e na Tabela 32 encontram-se as faixas de concentração determinadas nas amostras, bem como os valores recomendados pela legislação.

Observando os resultados individuais de alguns pontos amostrais verifica-se que estes não apresentam valores apropriados para classificação da água como sendo de uso primário (classe 1 conforme resolução CONAMA nº 357 – água do mar com fins de recreação de contato primário, à proteção de comunidade aquáticas, a aquicultura e à atividade de pesca) conforme pode ser observado nas Tabelas 1F e 2F (Apêndice F). A campanha 1 de maneira geral apresenta para a maior parte dos pontos amostrais níveis de Fe acima dos regulamentados, sugerindo uma contribuição das atividades antrópicas do entorno.

Destaca-se o fato de que as campanhas 2 e 5 apresentaram as menores concentrações para a maior parte dos elementos, o que também foi visto para as amostras de sedimento nessas mesmas campanhas (Figura 12) sendo um indício de que as condições de climáticas podem ter corroborado para que baixas concentrações fossem observadas nesse período.

Com relação aos parâmetros físico-químicos da água do mar observou-se que grande parte das amostras das campanhas 2 e 4 apresentaram pH acima da faixa recomendado na Resolução CONAMA nº 357 que é de 6,5 a 8,5. Já as demais campanhas apresentaram valores aceitáveis. Para a concentração de oxigênio dissolvido observa-se valores inferiores apenas para a campanha 4, na campanha 1 e 2 os valores apresentaram-se bem próximos ao mínimo reporta pela resolução que é de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

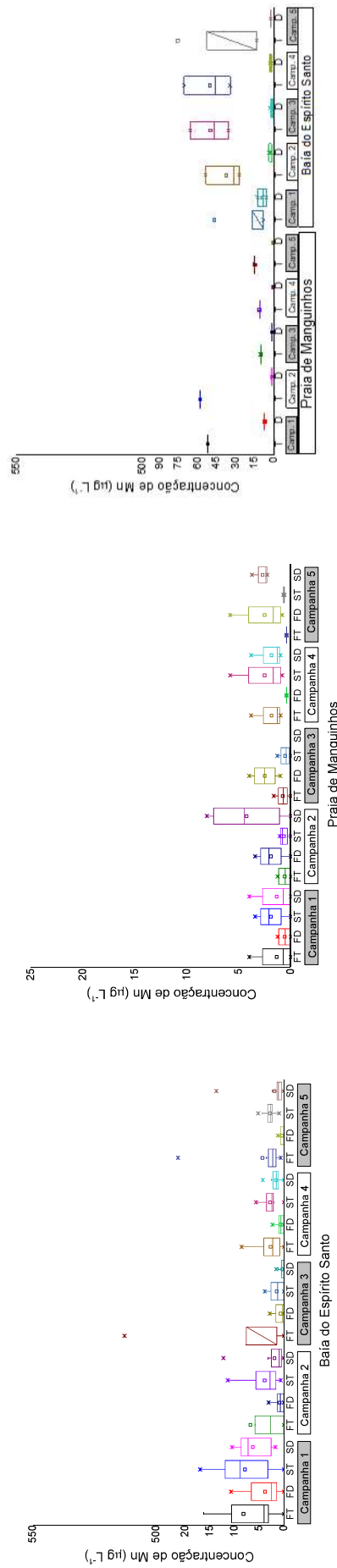


(a)

(b)

(c)

Figura 23. Gráficos de distribuição da concentração de Pb, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepiraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: (—) Limite Classe 1 no valor de 10 µg·L⁻¹ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

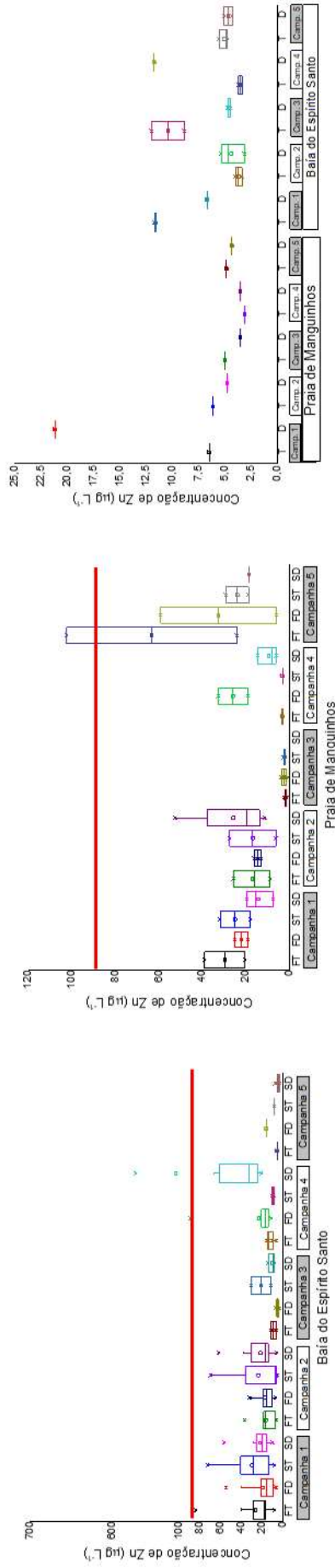


(a)

(b)

(c)

Figura 24. Gráficos de distribuição da concentração de Mn, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da antepiraia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, ST: superfície total, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

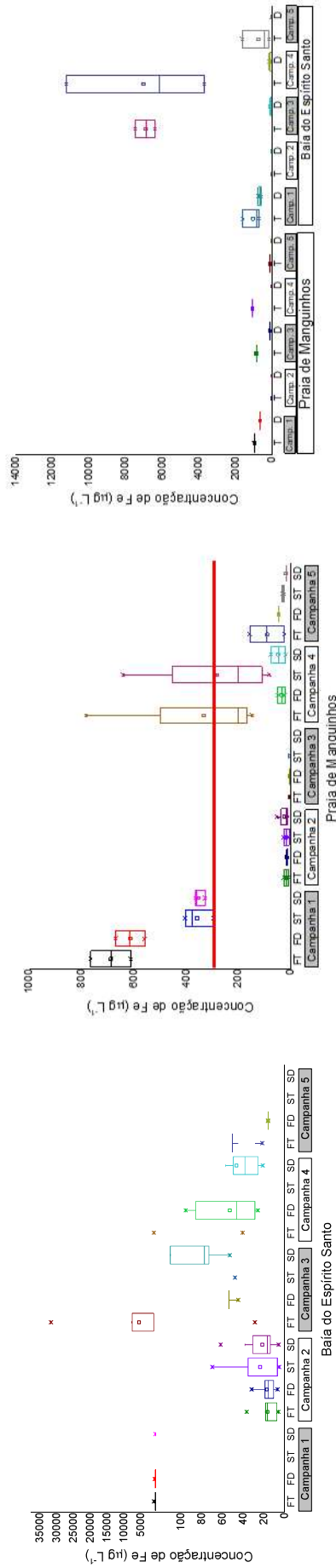


(a)

(b)

(c)

Figura 25. Gráficos de distribuição da concentração de Zn, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da anteparaia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: (—) Limite Classe 1 no valor de $90 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo dissolvido, FD: fundo dissolvido, ST: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.



(a)

(b)

(c)

Figura 26. Gráficos de distribuição da concentração de Fe, sendo (a) as isóbatas da Baía do Espírito Santo e Porto de Tubarão, (b) as isóbatas da Praia de Manguninhos e (c) os pontos da anteparaia rasa da Baía do Espírito Santo e da Praia de Manguninhos. Legenda: (—) Limite Classe 1 no valor de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005), FT: fundo total, FD: fundo dissolvido, SD: superfície dissolvido, T: total e D: dissolvido.

Tabela 32. Faixa de concentração dos elementos Pb, Mn, Zn e Fe determinados nas amostras de água do mar coletadas nas diferentes campanhas (1C a 5C) no fundo e superfície fração total e dissolvida da Praia de Camburi (PC), Porto de Tubarão (PT) e Praia de Manguinhos; e limites estabelecidos nas resoluções do CONAMA nº 357 e do NOAA.

		Faixa de Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)					Valores recomendados ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				
							CONAMA nº 357		NOAA		
		1C	2C	3C	4C	5C	Classe 1	Classe 2	Agudo	Crônico	
Pb	Isóbata	Praia de Manguinhos	<LQ – 6,2	<LQ – 8,41	NC	<LQ – 0,34	<LQ – 4,1				
		PC e PT	<LQ – 4,7	<LQ – 7,66	<LQ – 8,0	<LQ – 23	<LQ – 0,94	10	210	210	8,1
	Antepraia rasa	Praia de Manguinhos	<LQ – 0,92	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
		PC e PT	<0,92 – 1,8	<LQ	<LQ – 0,96	<LQ	<LQ – 35				
Mn	Isóbata	Praia de Manguinhos	0,66 – 4,0	<LQ – 8,08	NC	<LQ – 5,8	<LQ – 3,7				
		PC e PT	<LQ – 39	<LQ – 44,31	<LQ – 513	<LQ – 13	<LQ – 47	100	-	-	100
	Antepraia rasa	Praia de Manguinhos	7,0 – 52	1,00 – 58,07	1,3 – 10	<LQ – 11	<LQ – 15				
		PC e PT	6,0 – 116	1,68 – 53,59	0,51 – 66	1,5 – 71	2,2 – 426				
Zn	Isóbata	Praia de Manguinhos	<LQ – 39	<LQ – 52,44	NC	<LQ – 33	<LQ – 102				
		PC e PT	<LQ – 84	<LQ – 69,84	<LQ – 31	<LQ – 572	<LQ – 457	90	120	90	81
	Antepraia rasa	Praia de Manguinhos	6,4 – 21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
		PC e PT	<LQ – 12	<LQ	<LQ – 12	<LQ	<LQ				
Fe	Isóbata	Praia de Manguinhos	295 – 764	<LQ	NC	<LQ – 781	<LQ – 157				
		PC e PT	203 – 1160	<LQ	<LQ – 31709	<LQ – 1141	<LQ – 238	300 ^a	-	300	50
	Antepraia rasa	Praia de Manguinhos	679 – 973	<LQ	111 – 884	22 – 1086	<LQ – 122				
		PC e PT	619 – 1608	<LQ	58 – 7482	44 – 11215	<LQ – 1647				

4.4. Conclusão

A metodologia proposta de preparo das amostras de água do mar apresentou bons resultados para a maioria dos elementos, porém destaca-se o fato da baixa frequência analítica e uso de reagentes envolvidos nesta etapa, sendo dessa forma passível de melhorias e adaptações. De maneira geral, o método utilizado tanto no preparo como na determinação dos elementos apresentou bons resultados de desempenho analítico sendo considerado adequado para a matriz em estudo.

Para Cd, V, Ni e Co foram observadas concentrações abaixo dos valores estabelecidos nos guias orientativos de qualidade de água de classe 1 (destinadas à recreação de contato primário), não sendo observada grande variabilidade dos dados quando comparado as amostras coletadas na Baía do Espírito Santo e as amostras do ponto controle. Para Pb, Mn, Zn e Fe observa-se maiores concentrações, sobretudo de Fe. Visto que algumas amostras coletadas apresentaram valores maiores que os recomendados para água do mar com fins de recreação de contato primário, à proteção de comunidade aquáticas, a aquicultura e à atividade de pesca, pode-se inferir que, além da possível contribuição natural, existe uma contribuição antrópica, podendo advir das atividades de mineração e/ou dos efluentes domésticos, comerciais e industriais.

Foi observado comportamento semelhante das campanhas 2 e 5 quando comparado ao sedimento, que apresentaram as menores concentrações, sugerindo influência das condições climáticas devido alto índice pluviométrico e eventos de alta energia anterior ao período da coleta.

CAPÍTULO 5: INTEGRAÇÃO DOS DADOS DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO E NA ÁGUA DO MAR DA ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BAÍA DO ESPÍRITO SANTO

5.1. Objetivos Específicos

- Buscar relação/correlação e integrar os dados de concentração dos elementos determinados nas amostras de sedimento marinho e de água do mar coletados na Baía do Espírito Santo, Porto de Tubarão e Praia de Manguinhos.

5.2. Procedimento Experimental

Para a integração dos dados foram utilizados os valores de concentração das amostras de água do mar e de sedimento marinho de todas as campanhas amostrais. As concentrações das amostras de sedimento da face não foram inseridas neste estudo visto que nesses pontos amostrais não há a presença de água superficial. Assim, foram utilizados os resultados referentes às amostras coletadas na antepraia rasa e nas isóbatas de 3,5 a 28 m de profundidade.

5.2.1. Análise estatística

Após análise e determinação dos elementos nas amostras de sedimento marinho e de água do mar coletados na Baía do Espírito Santo, Porto de Tubarão e Praia de Manguinhos, foram realizados tratamentos estatísticos dos dados a fim de contribuir na melhor visualização e busca de relações e/ou correlações entre os elementos/matriz, auxiliando na interpretação e conclusão do estudo.

Para avaliar de maneira descritiva os dados foi utilizada a ferramenta gráfica *boxplot* e dessa forma, estimar visualmente a distribuição dos dados de coeficiente de partição (NAVIDI, 2010). No *boxplot* a variação de dados de uma variável numérica é representada por meio de quartis nos quais os espaços entre as diferentes partes da caixa indicam o grau de dispersão, a obliquidade nos dados e os outliers. Além disso, é composto por uma reta que estende-se verticalmente (ou horizontalmente) a partir da caixa, indicando a variabilidade fora do quartil superior e do quartil inferior. Como essa ferramenta é não paramétrico, a variação das amostras de uma população

estatística é apresentada sem fazer qualquer suposição da distribuição estatística subjacente. Vale destacar que os valores atípicos ou outliers (valores discrepantes) podem ser plotados como pontos individuais para melhor representação da distribuição. De maneira resumida, essa ferramenta é utilizada para comparar a variação de uma variável entre diferentes grupos de dados e identifica onde estão localizados 50% dos valores mais prováveis, a mediana e os valores extremos. Para geração dos gráficos foi utilizado o software OriginPro (versão *Free*)

Outro tipo de tratamento estatístico utilizado foi o coeficiente de correlação de Pearson (r). O r é um índice com valores entre +1 e -1 a partir do qual infere-se a intensidade de uma relação entre um conjunto de dados. Quando obtidos valores positivos significa que há uma correlação direta entre os dados, já correlações negativas significam dizer que existe uma relação inversa entre os componentes do par. Além disso, valores que se aproximam de +1 e -1 indicam que existem ótimas correlações entre o par de elementos ou variáveis (NETO; MOITA, 1998).

5.3. Resultados e Discussão

Inicialmente, devido ao grande número de amostras e variáveis, buscou-se verificar a presença de correlações entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e nas amostras de água do mar (fração dissolvida) coletadas na superfície ou no fundo, separando-as por campanha. Para tanto, foram calculadas as correlações de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento marinho e água do mar. As Tabelas 33 a 42 evidenciam uma baixa correlação entre as concentrações determinadas nas amostras de sedimento e nas amostras de água (maioria $< 0,50$). Porém, apesar de baixas correlações, as mesmas se mostraram em sua maioria negativas, podendo sugerir uma pobre, mas existente, troca dos elementos entre as matrizes sedimento marinho e água do mar.

Tabela 33. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 1C.

1C – Superfície		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	0,12	-0,27	-0,45	-0,04	0,22	-0,08	-0,05	-0,25
	Cd	-0,07	0,46	0,01	-0,27	0,14	-0,10	0,36	-0,08
	Mn	0,14	0,10	-0,36	-0,18	-0,15	-0,04	-0,03	0,08
	V	0,13	-0,07	0,02	-0,34	-0,24	0,07	-0,27	-0,11
	Ni	0,14	0,25	-0,25	-0,15	-0,19	0,17	0,01	0,04
	Zn	0,20	-0,08	0,29	-0,22	-0,15	0,26	-0,29	-0,34
	Co	0,10	0,21	-0,32	-0,32	-0,17	0,02	0,04	-0,01
	Fe	-0,01	0,01	0,03	-0,36	-0,26	-0,08	-0,23	0,08

Tabela 34. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 2C.

2C – Superfície		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	0,08	-	0,00	0,18	0,41	-0,11	-0,13	-
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	-0,19	-	0,06	-0,05	0,07	-0,16	-0,29	-
	V	-0,31	-	0,21	-0,12	0,14	-0,22	-0,17	-
	Ni	-0,16	-	0,00	-0,05	0,09	0,02	-0,44	-
	Zn	-0,32	-	0,34	-0,20	-0,03	-0,27	-0,27	-
	Co	-0,23	-	0,12	-0,03	0,15	-0,05	-0,35	-
	Fe	-0,25	-	0,23	-0,27	0,09	-0,32	-0,22	-

Tabela 35. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 3C.

3C – Superfície		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-	0,18	-0,64	-0,37	0,02	0,70	0,28	-0,18
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	-	0,19	-0,51	-0,38	0,04	0,27	0,27	0,06
	V	-	0,35	-0,42	-0,53	0,11	0,28	0,43	-0,01
	Ni	-	0,16	-0,43	-0,43	-0,05	0,47	0,17	0,12
	Zn	-	0,27	-0,35	-0,42	-0,05	0,62	0,35	-0,13
	Co	-	0,20	-0,48	-0,49	-0,04	0,33	0,27	0,10
	Fe	-	0,41	-0,25	-0,55	0,18	0,22	0,48	0,03

Tabela 36. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 4C.

4C – Superfície		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	0,23	-	0,35	0,07	0,21	0,22	0,28	-0,07
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	0,44	-	0,50	-0,13	0,19	0,43	0,43	-0,05
	V	0,02	-	0,41	-0,10	0,22	-0,05	0,10	0,01
	Ni	0,49	-	0,10	-0,27	0,22	0,44	0,49	-0,19
	Zn	-0,01	-	0,49	-0,02	0,09	-0,06	0,10	-0,06
	Co	0,25	-	0,32	-0,16	0,29	0,18	0,32	-0,05
	Fe	0,17	-	0,39	-0,11	0,14	0,13	0,21	-0,02

Tabela 37. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas na Superfície para a campanha 5C.

5C – Superfície		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-0,31	-	-0,31	-0,17	-0,32	-0,12	-0,31	-0,18
	Cd	-0,17	-	-0,17	-0,18	-0,17	-0,16	-0,17	-0,18
	Mn	-0,43	-	-0,43	0,10	-0,43	-0,08	-0,42	-0,21
	V	-0,47	-	-0,47	-0,14	-0,47	-0,09	-0,47	-0,32
	Ni	-0,38	-	-0,40	-0,02	-0,40	0,27	-0,39	-0,19
	Zn	-0,23	-	-0,22	-0,08	-0,23	-0,22	-0,22	-0,04
	Co	-0,37	-	-0,38	-0,25	-0,38	0,01	-0,38	-0,26
	Fe	-0,31	-	-0,31	0,01	-0,32	0,00	-0,31	-0,02

Tabela 38. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 1C.

1C – Fundo		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-0,28	0,05	-0,20	0,11	-0,10	0,04	-0,01	0,25
	Cd	-0,09	-0,02	0,42	0,10	0,14	-0,08	0,06	0,09
	Mn	-0,71	-0,36	0,25	-0,28	-0,12	-0,24	-0,26	0,30
	V	-0,31	0,09	0,17	0,03	-0,04	0,29	0,23	0,14
	Ni	-0,61	-0,31	0,22	-0,32	-0,10	-0,01	-0,18	0,14
	Zn	0,11	0,32	0,05	0,14	0,00	0,50	0,41	-0,05
	Co	-0,58	-0,25	0,13	-0,27	-0,07	-0,10	-0,14	0,16
	Fe	-0,48	-0,06	0,34	-0,13	-0,05	0,01	0,09	0,16

Tabela 39. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 2C.

2C – Fundo		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-0,01	-	0,12	0,00	0,31	0,14	-0,07	-
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	-0,28	-	0,30	0,04	0,30	-0,17	0,14	-
	V	-0,26	-	0,26	0,09	0,22	-0,18	0,13	-
	Ni	-0,23	-	0,14	0,02	0,02	-0,30	0,04	-
	Zn	-0,28	-	0,43	-0,04	-0,12	-0,30	0,15	-
	Co	-0,10	-	0,12	0,02	0,16	-0,18	0,03	-
	Fe	-0,24	-	0,35	0,09	0,03	-0,21	0,32	-

Tabela 40. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 3C.

3C – Fundo		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-	-0,20	-0,02	0,02	-0,03	-	0,16	-0,13
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	-	-0,12	0,05	-0,02	0,01	-	0,18	0,00
	V	-	-0,15	-0,06	-0,08	-0,14	-	0,09	-0,04
	Ni	-	-0,29	-0,21	-0,07	-0,23	-	0,03	-0,27
	Zn	-	-0,27	0,04	-0,26	0,00	-	0,20	0,01
	Co	-	-0,19	-0,15	-0,04	-0,19	-	0,06	-0,19
	Fe	-	-0,15	-0,02	-0,04	-0,12	-	0,12	0,02

Tabela 41. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 4C.

4C – Fundo		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-0,21	-	0,16	-0,30	-0,18	-0,16	-0,28	0,21
	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-
	Mn	-0,23	-	0,26	0,05	-0,16	-0,17	-0,28	0,17
	V	-0,31	-	0,23	-0,36	-0,17	-0,29	-0,37	0,22
	Ni	-0,34	-	0,00	-0,30	-0,23	-0,25	-0,37	0,05
	Zn	-0,19	-	0,48	-0,22	0,01	-0,15	-0,26	0,34
	Co	-0,27	-	0,19	-0,29	-0,19	-0,23	-0,34	0,19
	Fe	-0,26	-	0,28	-0,21	-0,09	-0,18	-0,34	0,27

Tabela 42. Correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos nas amostras de sedimento e de água (fração dissolvida) coletadas no Fundo para a campanha 5C.

5C – Fundo		Concentração dos elementos nas amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							
		Pb	Cd	Mn	V	Ni	Zn	Co	Fe
Concentração dos elementos nas amostras de sedimento ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Pb	-0,19	-	-0,04	-0,24	0,04	-0,22	-0,44	-
	Cd	-0,22	-	-0,39	-0,27	-0,06	-0,16	-0,19	-
	Mn	-0,11	-	0,25	0,25	-0,20	-0,11	-0,17	-
	V	-0,15	-	-0,14	-0,11	-0,19	-0,17	-0,43	-
	Ni	0,28	-	0,39	0,56	-0,07	0,25	0,12	-
	Zn	-0,25	-	-0,12	-0,30	-0,49	-0,33	-0,50	-
	Co	-0,06	-	0,05	0,14	-0,26	-0,10	-0,30	-
	Fe	-0,03	-	0,28	0,13	-0,29	-0,10	-0,35	-

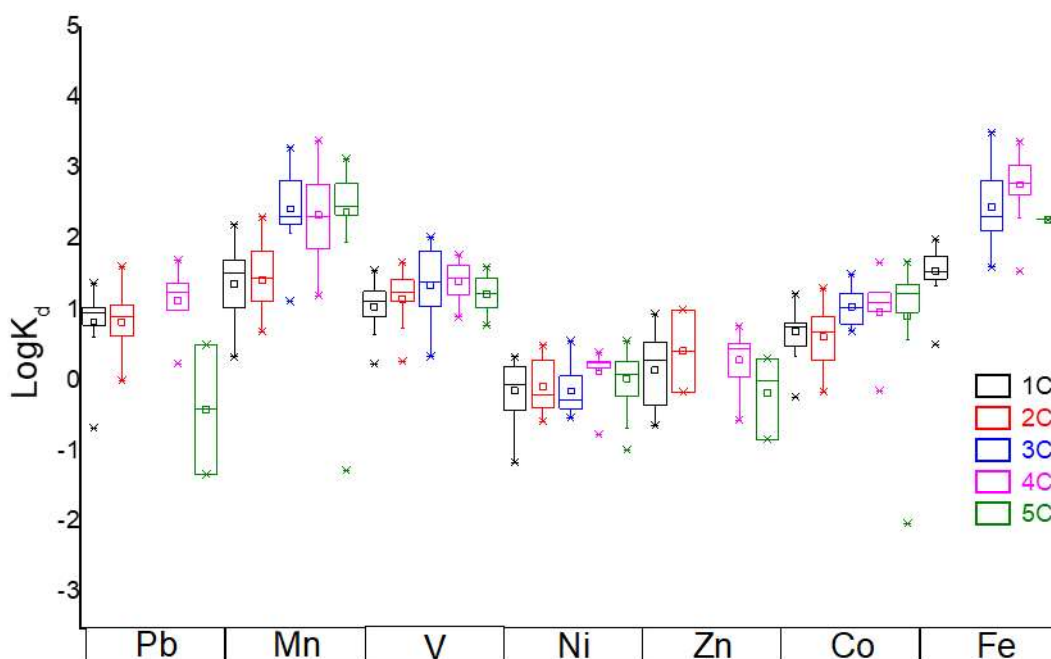
Sabe-se que os elementos podem sofrer trocas de matrizes devido aos processos de adsorção/dessorção, complexação, processos redox, alteração de pH, entre outros, que podem afetar o seu comportamento no ambiente, bem como a sua biodisponibilidade. Com a finalidade de avaliar melhor a distribuição dos elementos na fração sedimentar e na fração dissolvida da água, tanto para as amostras de água coletadas no fundo quanto na superfície, foi realizado o cálculo do coeficiente de partição (K_d) com os dados apresentados nos Capítulos 3 e 4, conforme a Equação 8.

$$K_d = \frac{[\text{Concentração na forma sedimentar (mg} \cdot \text{L}^{-1})]}{[\text{Concentração na forma dissolvida (}\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})]} \quad (\text{Equação 8})$$

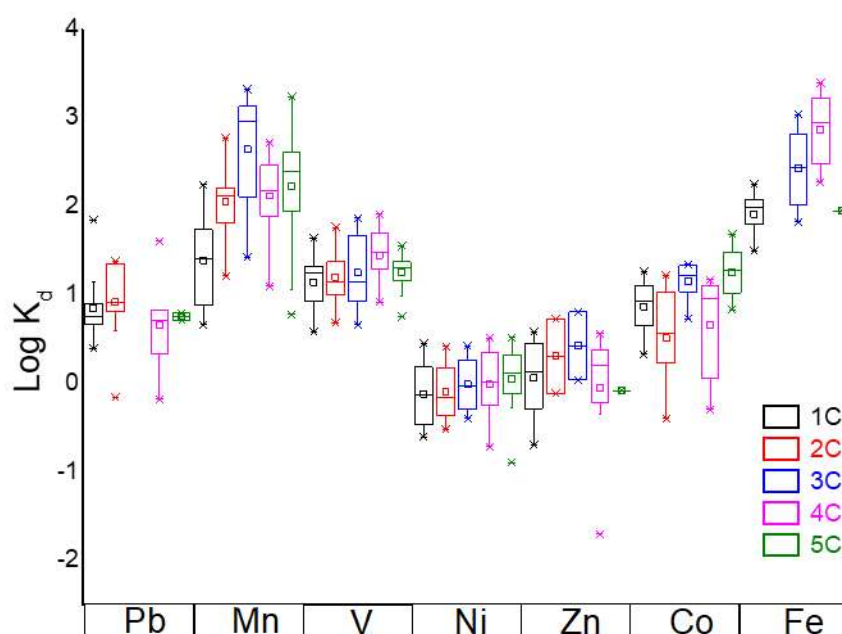
Os resultados obtidos estão expressos em função de $\log K_d$ e podem ser vistos na Figura 27. Foi possível observar que para a maioria dos elementos os valores de $\log K_d$ encontrados são maiores que 0 indicando que estes estão altamente associados a matriz sedimentar, destacando os maiores valores para Mn e Fe. De maneira oposta temos o Ni e o Zn, no quais muitos valores menores que zero são

observados, indicando uma maior disponibilidade desses elementos e presença apreciável na fração dissolvida da água. Uma mesma tendência de comportamento foi observada para o coeficiente de partição utilizando a distribuição dos elementos nas amostras de água coletadas no fundo e na superfície. Observa-se que além do comportamento, os valores dos coeficientes de partição são similares, podendo indicar que a influência é a mesma em toda a coluna d'água.

Avaliando os valores médios obtidos para o $\log K_d$ pode-se observar que as campanhas 2 e 5 apresentaram uma tendência de menores coeficientes de partição, que pode corroborar com o fato de que nessas campanhas ocorreram um maior volume de chuvas, além de eventos de alta energia contribuindo para que os elementos fossem transferidos para a fração dissolvida da água.



(a)



(b)

Figura 27. Gráficos de distribuição do coeficiente de partição, onde (a) corresponde a razão entre a concentração do elemento no sedimento e na fração dissolvida na água coletada no fundo e (b) corresponde a razão entre a concentração do elemento no sedimento e na fração dissolvida na água coletada na superfície.

5.4. Conclusão

A partir dos resultados obtidos através do tratamento estatístico pode-se concluir que houve pouca mobilização dos elementos entre as matrizes sedimento marinho e água do mar. Essa pequena mobilidade pode ter sido influenciada pelos parâmetros físico-químicos da água e da sua pequena variação. Além disso observou-se uma correlação inversa entre os compartimentos que pode corroborar com o fato da pouca disponibilização entre ambos.

Através dos valores de coeficiente de partição foi possível observar para a maioria dos elementos valores de $\log K_d$ maiores que 0, indicando maior associação com a matriz sedimentar, destacando Mn e Fe; porém o Ni e o Zn se comportaram de maneira oposta, sugerindo maior biodisponibilidade desses elementos e presença apreciável na fração dissolvida da água.

É importante que continuem sendo realizados estudos que verifiquem a interação entre esses compartimentos, uma vez que contribui diretamente para a disponibilidade do elemento para a biota aquática.

CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA E SUAS POSSÍVEIS FONTES

6.1. Objetivos Específicos

- Estabelecer as características de desempenho dos métodos analíticos para a determinação dos elementos nas amostras de materiais particulados (MP) e de matrizes caracterizadas como possíveis fontes de sua emissão;
- Determinar a concentração dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Al, Cu, Mg, Mn, Zn e dos elementos terras raras (Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Ho) nas amostras de material particulado de tamanho 2,5 e 10 μm (MP_{2,5} e MP₁₀), partículas totais em suspensão (PTS) e poeira sedimentável (PS), coletadas em regiões monitoradas pelo IEMA, utilizando técnicas de espectrometria atômica;
- Determinar a concentração dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Al, Cu, Mg, Mn, Zn e dos elementos terras raras (Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Ho) nas amostras de cimento, areia, asfalto, minério de ferro, minério de ferro com resina supressora e resina supressora utilizando técnicas de espectrometria atômica;
- Buscar possíveis elementos que possam ser utilizados como marcadores químicos para distinguir as diferentes fontes de MP;
- Aplicar testes estatísticos e ferramentas quimiométricas para auxiliar na interpretação dos dados obtidos para todas as matrizes estudadas.

6.2. Procedimento Experimental

6.2.1. Coleta das amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes

As amostras de material particulado foram obtidas por doação junto ao Instituto Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) sob termo nº 006849/19. As amostras utilizadas nesse estudo foram coletadas entre 2014 e 2019 nas estações da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAR) e Rede Manual de Monitoramento de Poeira Sedimentável (RMPS) e previamente separadas por tamanho de partícula e local de amostragem pelo órgão ambiental. No total foram cedidas 205 amostras. Os dados de localização dos pontos amostrais estão descritos

na Tabela 43.

Tabela 43. Pontos amostrais da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAR) e Rede Manual de Monitoramento de Poeira Sedimentável (RMPS) do IEMA.

Estação	Localização	Bairro/Município	Amostra Coletada
RAMQAr 1	Hospital Dório Silva	Laranjeiras/Serra	MP, PS e PTS
RAMQAr 2	ArcelorMittal Tubarão	Carapina/Serra	MP e PS
RAMQAr 3	Unidade de Saúde	Jardim Camburi/Vitória	MP, PS e PTS
RAMQAr 4	Corpo de Bombeiros	Enseada do Suá/Vitória	MP, PS e PTS
RAMQAr 5	Ministério da Fazenda	Centro/Vitória	MP, PS e PTS
RAMQAr 6	4º Batalhão da Polícia Militar	Ibes/Vila Velha	MP, PS e PTS
RAMQAr 7	Ao lado do Colégio Marista	Centro/Vila Velha	MP e PS
RAMQAr 8	Ceasa	Vila Capixaba/Cariacica	MP e PS
RAMQAr 9	ArcelorMittal Tubarão	Cidade Continental/Serra	MP e PS
PONTO	Hotel SENAC	Ilha do Boi/Vitória	PS
PONTO	Clube Ítalo Brasileiro	Ilha do Boi/Vitória	PS
PONTO	Mãe-Bá	Anchieta	PS
PONTO	Meaípe	Guarapari	PS
PONTO	Centro	Anchieta	PS
PONTO	Belo Horizonte	Anchieta	PS
PONTO	Guanabara	Anchieta	PS

Fonte: IEMA. Disponível em: <https://iema.es.gov.br/qualidadedoar/redesdemonitoramento1>

Além das amostras de material particulado, foi coletada uma amostra de cada possível fontes de incremento de elementos à atmosfera, sendo eles: materiais relacionados a construção civil (areia e cimento), que foram adquiridos em obras do campus Vitória da Universidade Federal do Espírito Santo; material relacionado a transporte e rodovias (asfalto), coletado em uma obra de recapeamento na Avenida Leitão da Silva em Vitória – ES; e material relacionado a atividade industrial de mineração (minério de ferro), adquirido junto à mineradora Vale S.A. O minério de ferro foi coletado com (MCR, minério com resina supressora e MCRS, minério com resina supressora superficial) e sem a aplicação de uma resina supressora (MSR), utilizada no controle da emissão dos finos tanto nos pátios de minério como no transporte ferroviário dessa matéria prima.

6.2.2. Preparo das amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes

As amostras de material particulado (MP_{2,5}, MP₁₀, PTS e PS) foram secas a 60 °C em estufa por um período de 1 h. Após secagem, as amostras coletadas nos diferentes anos de amostragem foram separadas por ponto amostral e tamanho de partícula. Para os materiais particulados MP_{2,5}, MP₁₀ e PTS devido à pequena massa de amostra constante nos filtros, foi necessário realizar um *blend*, respeitando o ponto amostral, a classificação das partículas e ano em que foram coletadas, tendo sido obtida uma massa de aproximadamente 0,0300 g. Já para as amostras de PS e das possíveis fontes estudadas foi utilizada uma massa de 0,1000 g. Desta forma, das 205 amostras cedidas após o preparo dos blends obteve-se um n amostral de 64 amostras de material particulado.

Após essa etapa, as amostras foram submetidas ao procedimento de decomposição proposto por ARI e colaboradores (2020) que consistiu na pesagem das amostras em um frasco próprio para micro-ondas onde foram adicionados 5,0 mL de HNO₃, 1,0 mL HCl e 0,5 mL de HF. A mistura foi deixada em repouso para pré-decomposição durante 15 min e posteriormente submetida a um programa de aquecimento em forno micro-ondas, que consistiu em uma rampa de aquecimento de 5 min até 175 °C, permanência de 5 min a essa temperatura e resfriamento.

Posteriormente, a solução foi transferida de maneira quantitativa para frascos de polipropileno nos quais foram adicionados uma massa de 0,2500 g de H₃BO₃ para neutralização do fluoreto em excesso pela formação do ácido tetrafluorbórico (VIEIRA *et al.*, 2005). Após o tempo necessário para que a neutralização ocorresse as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm e avolumada para 15,0 mL com água ultrapura.

Os materiais estudados como possíveis fontes de elementos para o material particulado (areia, cimento, asfalto, minério de ferro sem resina (MSR), minério de ferro com resina (MCR) e minério de ferro com resina superficial (MCRS)) foram submetidos ao mesmo procedimento de preparo de amostra descrito acima.

6.2.3. Determinação da concentração dos elementos nas amostras de material particulado e de algumas possíveis fontes

Posteriormente ao preparo das amostras, as soluções obtidas foram analisadas por ICP-MS em que foram determinadas as concentrações dos elementos As, Cd, Co,

Cr, Mo, Ni e Pb e dos elementos terras raras (Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho).

Os parâmetros operacionais do ICP-MS estão dispostos na Tabela 44.

Tabela 44. Condições operacionais utilizada no ICP-MS para determinação da concentração dos elementos.

Condições Operacionais	
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Nebulizador concêntrico Seaspray®
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência da radiofrequência (W)	1350
Fluxo de gás auxiliar (L·min ⁻¹)	1,20
Fluxo de gás de plasma (L·min ⁻¹)	16,00
Fluxo de gás nebulizador (L·min ⁻¹)	1,10
Replicatas	3
Isótopos mensurados	⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵² Cr, ⁹⁸ Mo, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁵ Lu, ⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴² Nd, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁸ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁵ Ho
Padrão Interno*	¹¹⁵ In

*In foi utilizado como padrão interno (PI) para ¹⁷⁴Yb.

A determinação das concentrações de Al, Cu, Mg, Mn e Zn foi realizada utilizando o ICP OES de acordo com os parâmetros operacionais descritos na Tabela 45. Nas matrizes estudadas nesse capítulo não foi determinada a concentração de Fe, uma vez que é um constituinte majoritário que se encontra em abundância nos materiais estudados.

Tabela 45. Condições operacionais do ICP OES.

Condições Operacionais	
Câmara de nebulização	Ciclônica de quartzo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™, 1 slot
Potência da radiofrequência (W)	1100 W
Introdução da amostra (mL·min ⁻¹)	1,5
Fluxo de gás auxiliar (mL·min ⁻¹)	0,2
Fluxo de gás de plasma (L·min ⁻¹)	15,00
Fluxo de gás nebulizador (mL·min ⁻¹)	0,8
Visão	Axial
Replicatas	3
Linha espectral (nm)	Al I – 308,215 Cu I – 327,393 Mg I – 285,213 Mn II – 257,610 Zn II – 206,200

I – linha atômica; II – linha iônica.

A avaliação do desempenho analítico do método foi realizada através de estudos de adição e recuperação de analito durante a análise e parâmetros como LD,

LQ e faixa linear, como orientado no DOC-CGCRE-008 do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO, 2020).

6.2.4. Análise estatística

Após análise e determinação dos elementos foi realizado tratamento estatístico dos dados a fim de auxiliar no agrupamento das amostras por similaridade e na busca dos possíveis marcadores químicos para as fontes de material particulado. Antes da construção do modelo da análise de componentes principais (PCA), os dados foram auto-escalonados, pois as variáveis que compõem a matriz de dados possuem unidades e ordens de grandeza diferentes. Os cálculos foram executados no software MATLAB R2013a *Student Version* 8.1.

6.3. Resultados e Discussão

6.3.1. Verificação das características de desempenho analítico

Para a verificação do procedimento de preparo e análise das amostras foram avaliados os seguintes parâmetros: linearidade do método (R^2), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e recuperação de analito.

Os valores de LD e LQ foram obtidos a partir de 15 leituras do branco de preparo e o cálculo desses parâmetros foi realizado conforme orientado pela IUPAC. Os resultados obtidos para LD, LQ, linearidade e recuperação de analito estão descritos na Tabela 46.

Observando os resultados, verifica-se que o método utilizado apresenta boa linearidade ($R^2 > 0,999$) para todos os elementos determinados. Pode-se verificar também bons limites de detecção e quantificação adequados para a determinação dos elementos na maioria das amostras e resultados de recuperação aceitáveis o que indica boa exatidão do método quando avaliado a partir dos critérios descritos pela *Association of Official Analytical Chemistry* (AOAC, 2020).

Tabela 46. Valores de linearidade, recuperação, LD do método e LQ na amostra para a determinação dos elementos nas amostras estudadas.

Técnica	Analitos	LD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Linearidade (R^2)	Recuperação (%) ^a
ICP-MS	⁷⁵ As	0,089	1,34 ^d / 0,40 ^e	0,99430	85 a 107
	¹¹¹ Cd	0,011 ^b / 0,010 ^c	0,16 ^d / 0,047 ^e	0,99999	108 a 108
	⁵⁹ Co	0,019	0,22 ^d / 0,065 ^e	0,99998	98 a 101
	⁵² Cr	0,35 ^b / 0,046 ^c	4,1 ^d / 1,2 ^e	0,99978	95 a 100
	⁹⁸ Mo	0,032	0,48 ^d / 0,15 ^e	0,99999	94 a 96
	⁶⁰ Ni	0,19 ^b / 0,42 ^c	0,94 ^d / 0,28 ^e	0,99962	90 a 94
	²⁰⁸ Pb	0,11 ^b / 0,14 ^c	0,99 ^d / 0,30 ^e	0,99991	85 a 88
	¹⁴⁰ Ce	0,014	0,21 ^d / 0,062 ^e	0,99993	105 a 114
	¹⁶⁴ Dy	0,0015	0,022 ^d / 0,0067 ^e	0,99971	105 a 110
	¹⁶⁶ Er	0,0011	0,016 ^d / 0,0049 ^e	0,99997	105 a 111
	¹⁵³ Eu	0,00065	0,0099 ^d / 0,0030 ^e	0,99999	105 a 111
	¹⁵⁸ Gd	0,0023	0,034 ^d / 0,0103 ^e	0,99997	98 a 104
	¹⁶⁵ Ho	0,00048	0,0073 ^d / 0,0022 ^e	0,99985	104 a 111
	¹³⁹ La	0,0088	0,13 ^d / 0,040 ^e	0,99998	105 a 115
	¹⁷⁵ Lu	0,00032	0,0049 ^d / 0,0015 ^e	0,99993	104 a 112
	¹⁴² Nd	0,010	0,15 ^d / 0,045 ^e	0,99998	96 a 104
	⁴⁵ Sc	0,14	2,1 ^d / 0,62 ^e	0,99987	95 a 102
	¹⁵² Sm	0,0026	0,039 ^d / 0,012 ^e	0,99998	102 a 111
	¹⁵⁹ Tb	0,00052	0,0078 ^d / 0,0023 ^e	0,99993	103 a 110
	²³² Th	0,0051	0,077 ^d / 0,023 ^e	0,99998	105 a 114
¹⁶⁹ Tm	0,00020	0,0030 ^d / 0,00089 ^e	0,99995	104 a 110	
²³⁸ U	0,0014	0,021 ^d / 0,0062 ^e	0,99994	113 a 115	
⁸⁹ Y	0,0061	0,092 ^d / 0,0276 ^e	0,99998	100 a 110	
¹⁷⁴ Yb	0,00077	0,014 ^d / 0,0042 ^e	0,99995	104 a 111	
ICP OES ^f	Al	0,087	23 ^d / 7,0 ^e	0,99984	100
	Cu	0,0020	0,31 ^d / 0,092 ^e	0,99999	100
	Mg	0,0054	0,83 ^d / 0,25 ^e	0,99993	91
	Mn	0,0016	0,24 ^d / 0,071 ^e	0,99995	102
	Zn	0,0040	0,61 ^d / 0,18 ^e	0,99992	107

^aRecuperação da concentração adicionada de 2,5 e 5,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para ICP-MS e de 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ICP OES. ^bConsiderando uma diluição de 10x. ^cConsiderando uma diluição de 100x. ^dCalculado com a massa de 0,0300 g de amostra. ^eCalculado com a massa de 0,1000 g de amostra. ^fConcentração para o LD em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o LQ em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

6.3.2. Avaliação da concentração dos elementos nas amostras de material particulado e demais materiais

A fim de facilitar a discussão os elementos foram divididos em dois grandes grupos, um composto pelos elementos terras raras e outro pelos demais.

Na análise das concentrações dos elementos Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn (Tabela 47) verifica-se que o cimento e o asfalto apresentaram maiores concentrações quando comparado aos demais e entre eles apresentaram diferenças significativas nas concentrações de Mg, Mn e Ni.

Tabela 47. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos elementos nas matrizes estudadas consideradas potenciais fontes de material particulado.

	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Areia ^{b,d}	Cimento ^{b,d}	MSR ^{b,d}	Asfalto ^{b,d}	MCR ^{b,d}	MCRS ^{b,d}
Al	< 6984	21060 ± 582 (2,8%)	< 6984	< 6984	< 6984	< 6984
As	1,01 ± 0,18 (18%)	< 0,40	3,43 ± 0,58 (17%)	3,76 ± 0,43 (11%)	< 0,40	< 0,40
Cd	0,0499 ± 0,0012 (2,4%)	0,0594 ± 0,0020 (3,4%)	0,0702 ± 0,0046 (6,6%)	0,0776 ± 0,0085 (11%)	0,0558 ± 0,0035 (6,3%)	0,0540 ± 0,0010 (1,9%)
Co	0,328 ± 0,023 (7,0%)	0,672 ± 0,014 (2,1%)	1,100 ± 0,057 (5,2%)	7,3 ± 1,3 (18%)	0,38 ± 0,094 (25%)	0,317 ± 0,040 (13%)
Cr	1,535 ± 0,013 (0,85%)	< 4,8	10,5 ± 1,5 (14%)	< 4,8	< 4,8	2,75 ± 0,14 (5,1%)
Cu	142,6 ± 5,5 (3,9%)	148,8 ± 1,5 (1,0%)	147,1 ± 6,8 (4,6%)	167,5 ± 5,3 (3,2%)	142,8 ± 4,0 (2,8%)	152,0 ± 8,3 (5,5%)
Mg	349 ± 51 (15%)	24563 ± 2232 (9,1%)	403,5 ± 8,4 (2,1%)	4311 ± 349 (8,1%)	617 ± 110 (18%)	565 ± 48 (8,5%)
Mn	< 71	1571 ± 73 (4,3%)	< 71	364 ± 27 (7,4%)	< 71	< 71
Mo	< 0,15	< 0,15	0,439 ± 0,032 (7,3%)	0,266 ± 0,058 (22%)	0,412 ± 0,081 (20%)	0,482 ± 0,026 (5,4%)
Ni	< 19	1,299 ± 0,034 (2,6%)	2,34 ± 0,42 (18%)	5,6 ± 1,2 (21%)	1,01 ± 0,18 (18%)	0,67 ± 0,19 (29%)
Pb	1,91 ± 0,15 (7,9%)	< 0,30	1,938 ± 0,026 (1,3%)	7,0 ± 1,3 (19%)	1,10 ± 0,11 (10%)	1,07 ± 0,15 (14%)
Zn	< 184	< 184	< 184	< 184	< 184	< 184

^aLQ calculado com massa de 0,0300 g. ^bLQ calculado com massa de 0,1000 g. ^cPara Cd, Cr, Ni e Pb foi utilizada diluição de 100 vezes nas análises por ICP-MS. ^dMédia ± Desvio Padrão (Desvio Padrão Relativo).

Foi realizada também a determinação desses mesmos elementos nas amostras de material particulado cedidas pelo IEMA e os resultados encontram-se no Apêndice H. Foi realizado tratamento quimiométrico pelo qual foi possível buscar a correlação entre as amostras de material particulado e as possíveis fontes estudadas tendo como base as concentrações dos elementos determinados. Para obtenção da PCA os dados foram pré-processados com auto-escalamento para agregar o mesmo peso a todas as variáveis e os gráficos obtidos podem ser vistos na Figura 28.

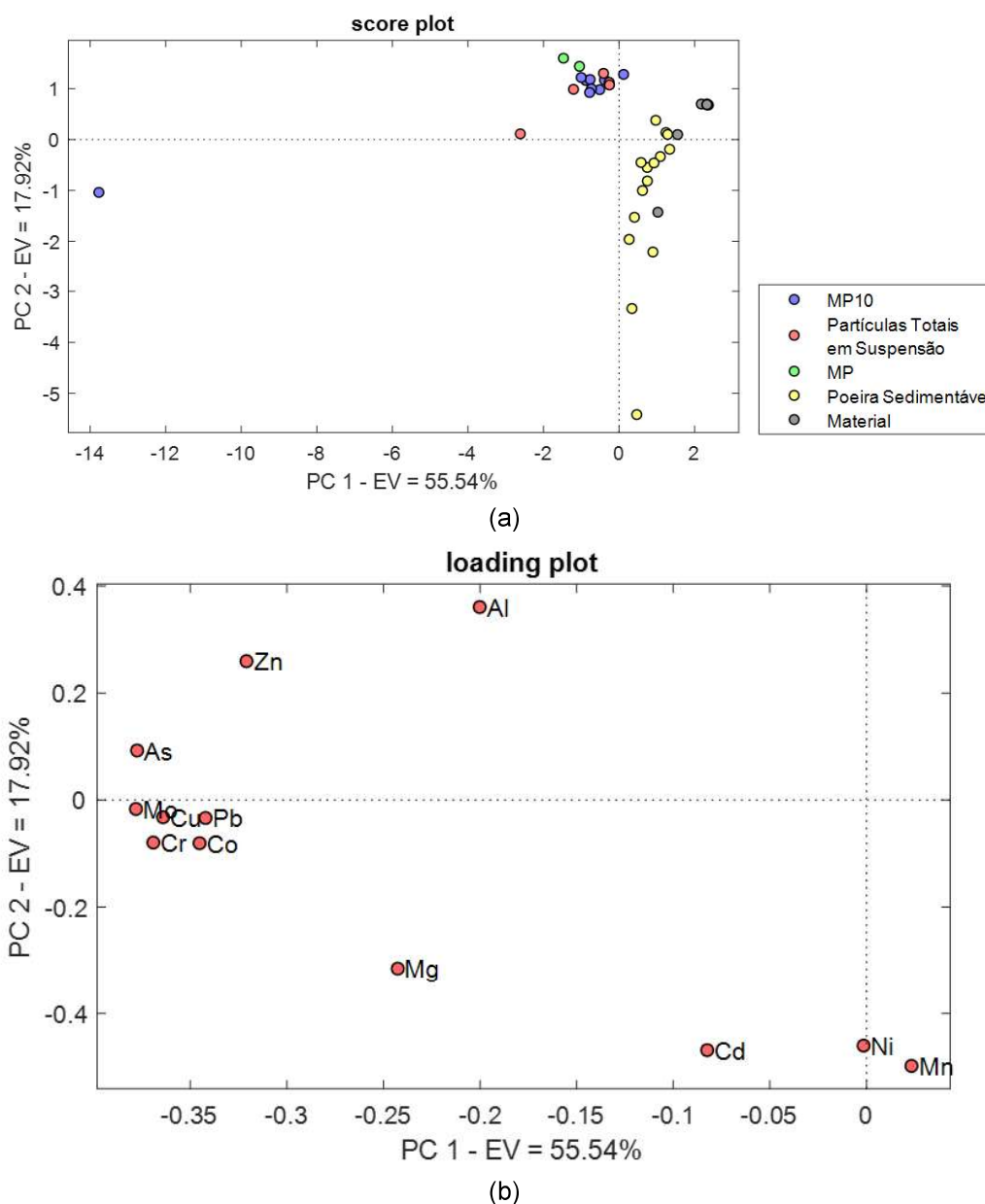


Figura 28. Gráfico de escores (a) e *loadings* (b) do modelo de PCA das amostras avaliadas como possíveis fontes de material particulado e os materiais considerados possíveis fontes utilizando as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Al, Cu, Mg, Mn e Zn.

Observa-se (Figura 28) que a maioria das amostras se agruparam com os materiais estudados, exceto a amostra PM10 da Estação 4 do IEMA que se localiza no Corpo de Bombeiros na Enseada do Suá – Vitória (Figura 29), mesmo comportamento foi observado quando avaliado o comportamento das amostras utilizando os elementos terras raras como marcador.

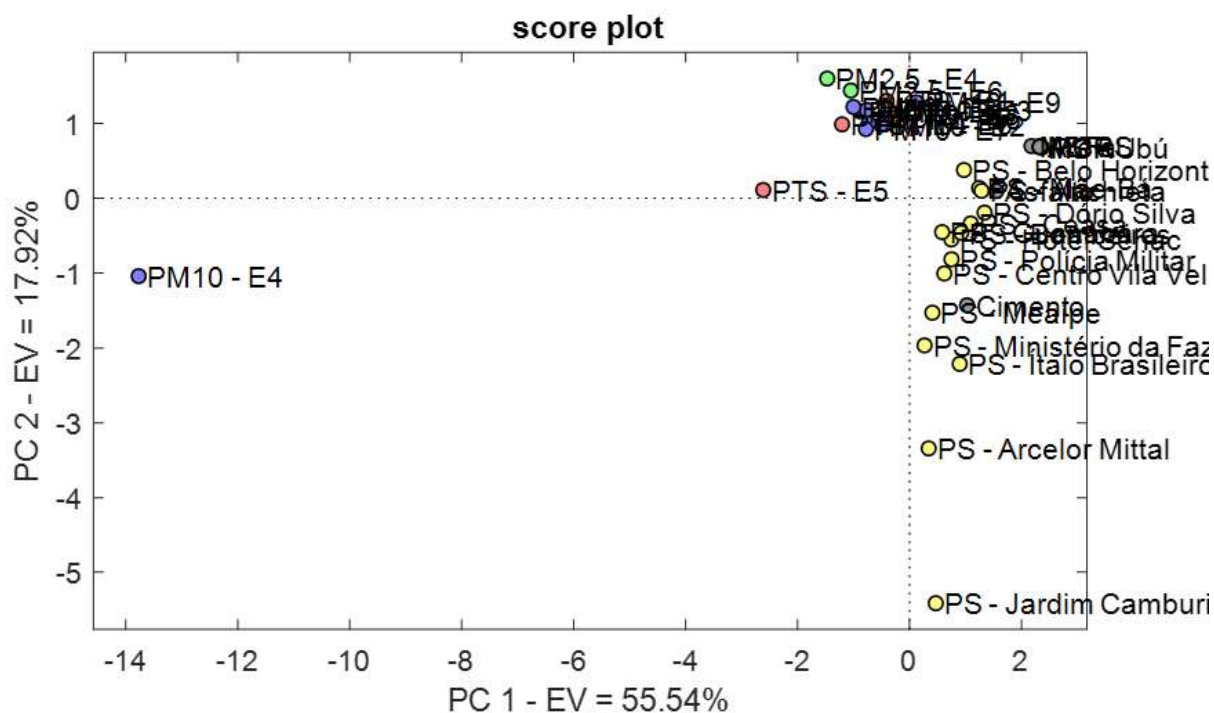


Figura 29. Gráfico de escores do modelo de PCA das amostras de material particulado e possíveis fontes de contribuição.

Quando avaliamos as concentrações dos ETR's nas amostras estudadas como possíveis fontes de material particulado (Tabela 48) observa-se que de maneira geral as amostras de minério de ferro misturadas a resina supressora apresentaram muitos elementos abaixo do LQ, enquanto o mesmo não foi observado para a amostra de minério sem a resina. Além disso, pode-se observar que as amostras de asfalto e cimento apresentaram as maiores concentrações dos elementos quando comparada as matrizes areia, minério de ferro, minério de ferro com resina supressora e minério com resina supressora superficial.

Tabela 48. Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos ETR's nas matrizes estudadas consideradas potenciais fontes de material particulado.

	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
	Areia ^b	Cimento ^{b,c}	MSR ^{b,c}	Asfalto ^{b,c,d}	MCR ^{b,c}	MCRS ^{b,c}
¹⁴⁰ Ce	3,02 ± 0,70 (23%)	79,9 ± 3,4 (4,3%)	2,19 ± 0,25 (11%)	165 ± 27 (16%)	2,67 ± 0,50 (19%)	2,18 ± 0,30 (14%)
¹⁶⁴ Dy	< 0,0067	7,04 ± 0,14 (2,0%)	0,134 ± 0,016 (12%)	6,1 ± 1,4 (23%)	< 0,0067	< 0,0067
¹⁶⁶ Er	< 0,0049	4,847 ± 0,055 (1,1%)	0,132 ± 0,012 (9,1%)	2,55 ± 0,55 (22%)	< 0,0049	< 0,0049
¹⁵³ Eu	< 0,0030	1,84 ± 0,047 (2,6%)	0,0295 ± 0,0024 (8,1%)	3,79 ± 0,88 (23%)	< 0,0030	< 0,0030
¹⁵⁸ Gd	0,0659 ± 0,0059 (9,0%)	8,71 ± 0,14 (1,6%)	0,281 ± 0,018 (6,4%)	15,2 ± 3,2 (21%)	0,140 ± 0,035 (25%)	0,105 ± 0,015 (14%)
¹⁶⁵ Ho	< 0,0022	1,463 ± 0,029 (2,0%)	< 0,0022	0,849 ± 0,204 (24%)	< 0,0022	< 0,0022
¹³⁹ La	0,9466 ± 0,0093 (1,0%)	39,7 ± 1,5 (3,8%)	1,03 ± 0,12 (12%)	65 ± 13 (20%)	0,83 ± 0,15 (18%)	0,639 ± 0,093 (15%)
¹⁷⁵ Lu	< 0,0015	0,667 ± 0,016 (2,4%)	< 0,0015	0,1296 ± 0,0088 (6,8%)	< 0,0015	< 0,0015
¹⁴² Nd	0,753 ± 0,059 (7,8%)	35,6 ± 1,4 (3,9%)	0,952 ± 0,072 (7,6%)	77 ± 10 (13%)	0,62 ± 0,15 (24%)	0,46 ± 0,10 (22%)
⁴⁸ Sc	6,5 ± 1,3 (20%)	24,4 ± 1,0 (4,1%)	1,47 ± 0,34 (23%)	22,5 ± 3,9 (17%)	< 0,62	< 0,62
¹⁵² Sm	0,1150 ± 0,0010 (0,87%)	7,507 ± 0,088 (1,2%)	0,2414 ± 0,0092 (3,2%)	17,6 ± 3,9 (22%)	0,123 ± 0,020 (16%)	0,104 ± 0,016 (15%)
¹⁵⁹ Tb	< 0,0023	1,089 ± 0,025 (2,3%)	< 0,0023	1,36 ± 0,33 (24%)	< 0,0023	< 0,0023
²³² Th	0,493 ± 0,087 (18%)	10,32 ± 0,36 (3,5%)	0,1175 ± 0,0058 (4,9%)	2,56 ± 0,35 (14%)	0,177 ± 0,02 (11%)	0,1689 ± 0,0088 (5,2%)
¹⁶⁹ Tm	< 0,00089	0,611 ± 0,014 (2,3%)	< 0,00089	0,201 ± 0,018 (9,0%)	< 0,00089	< 0,00089
²³⁸ U	0,102 ± 0,029 (28%)	11,63 ± 0,26 (2,2%)	1,129 ± 0,057 (5,0%)	0,51 ± 0,075 (15%)	0,428 ± 0,037 (8,6%)	0,306 ± 0,023 (7,5%)
⁸⁹ Y	0,1575 ± 0,0069 (4,4%)	50 ± 1,6 (3,2%)	1,76 ± 0,11 (6,3%)	19,9 ± 4,4 (22%)	0,709 ± 0,092 (13%)	0,585 ± 0,028 (4,8%)
¹⁷⁴ Yb	< 0,0042	4,75 ± 0,12 (2,5%)	0,169 ± 0,023 (14%)	1,41 ± 0,22 (15,6%)	< 0,0042	0,02184 ± 0,00021 (1,0%)

^aLQ calculado com massa de 0,0300 g. ^bLQ calculado com massa de 0,1000 g. ^cMédia ± Desvio Padrão (Desvio Padrão Relativo). ^dPara Ce, La e Nd foi realizada diluição na leitura de 100 vezes.

Para verificar possíveis correlações da presença dos elementos tanto no material particulado cedido pelo IEMA (Apêndice G – Tabela 1G) como nos materiais estudados como fonte antropogênica foi realizada a construção do modelo de análise de componentes principais (PCA); ressalta-se que os dados foram pré-processados com auto-escalamento para agregar o mesmo peso a todas as variáveis e os gráficos obtidos encontram-se na Figura 30.

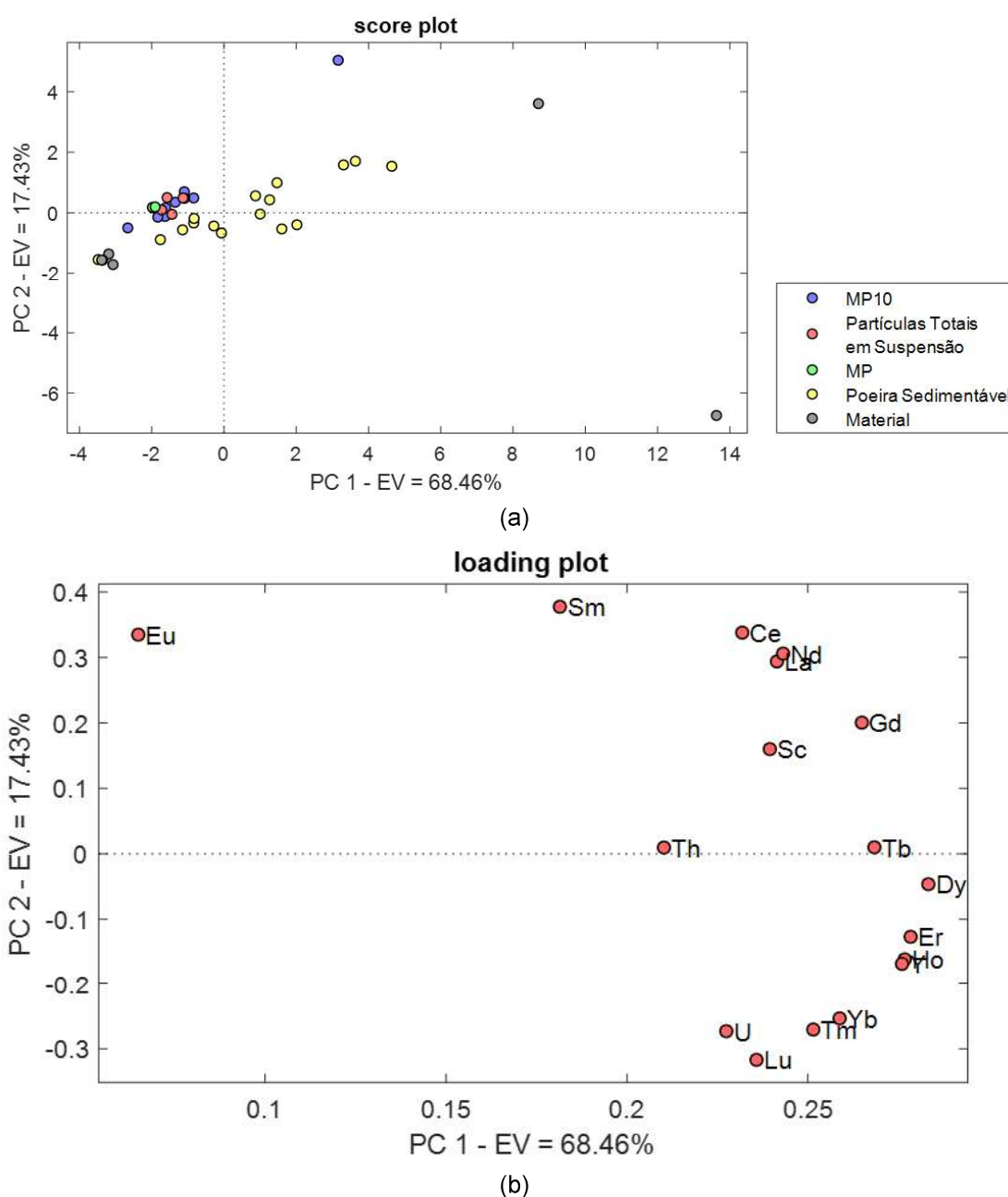
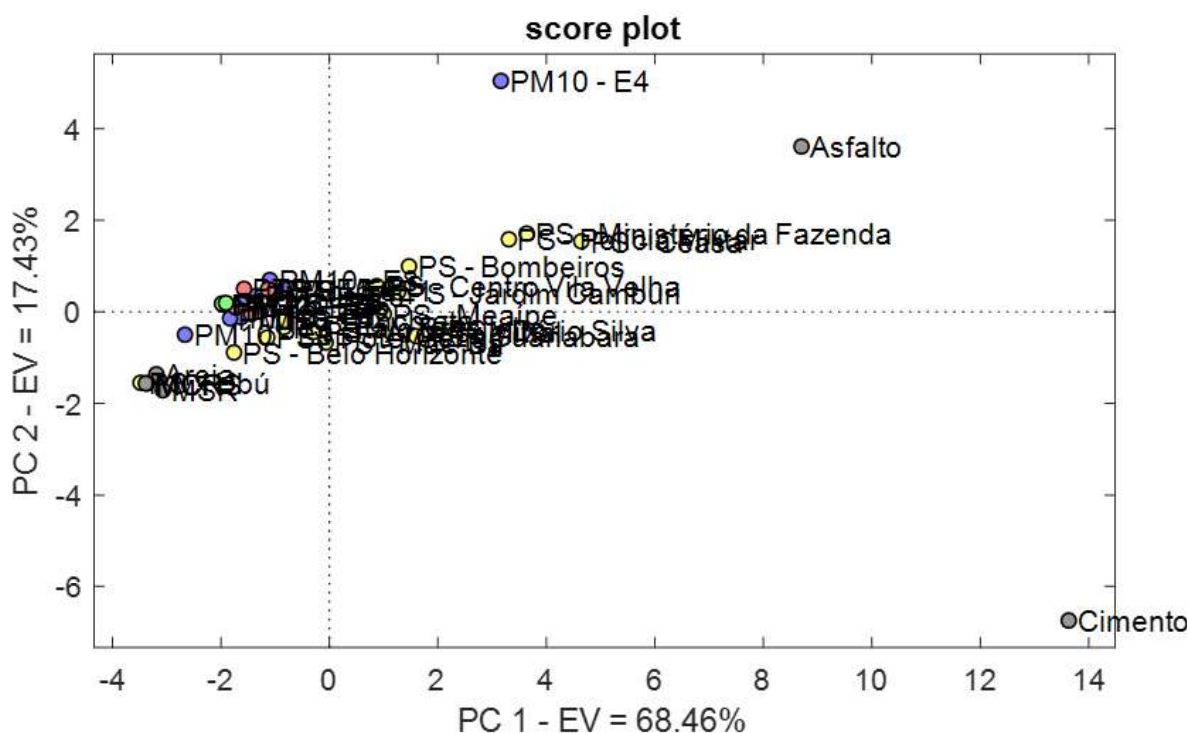
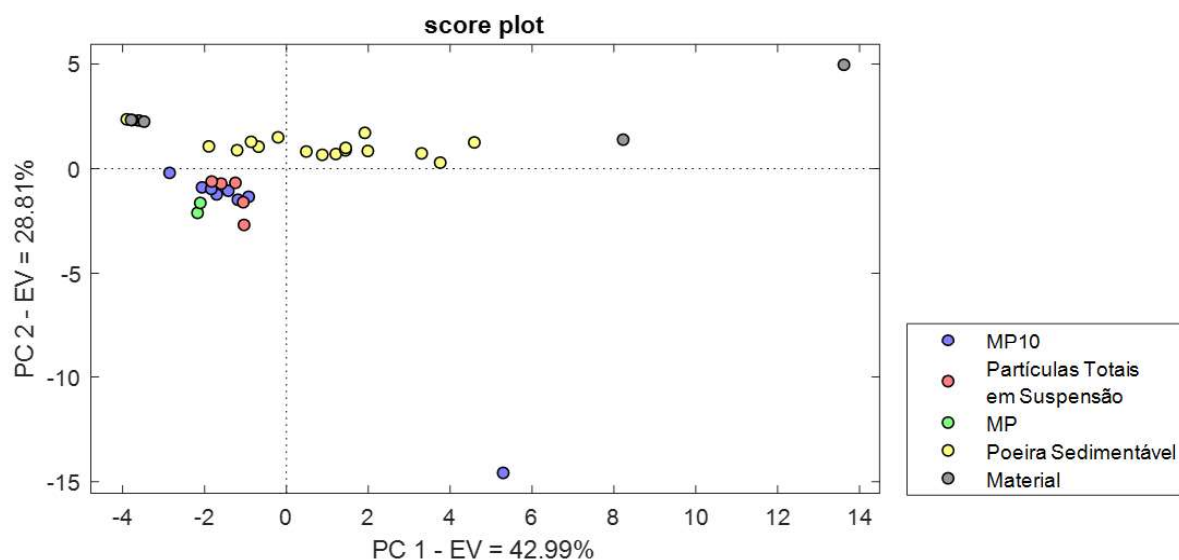


Figura 30. Gráfico de escores (a) e *loadings* (b) do modelo de PCA das amostras de material particulado e as possíveis fontes de contribuição utilizando os elementos terras raras.

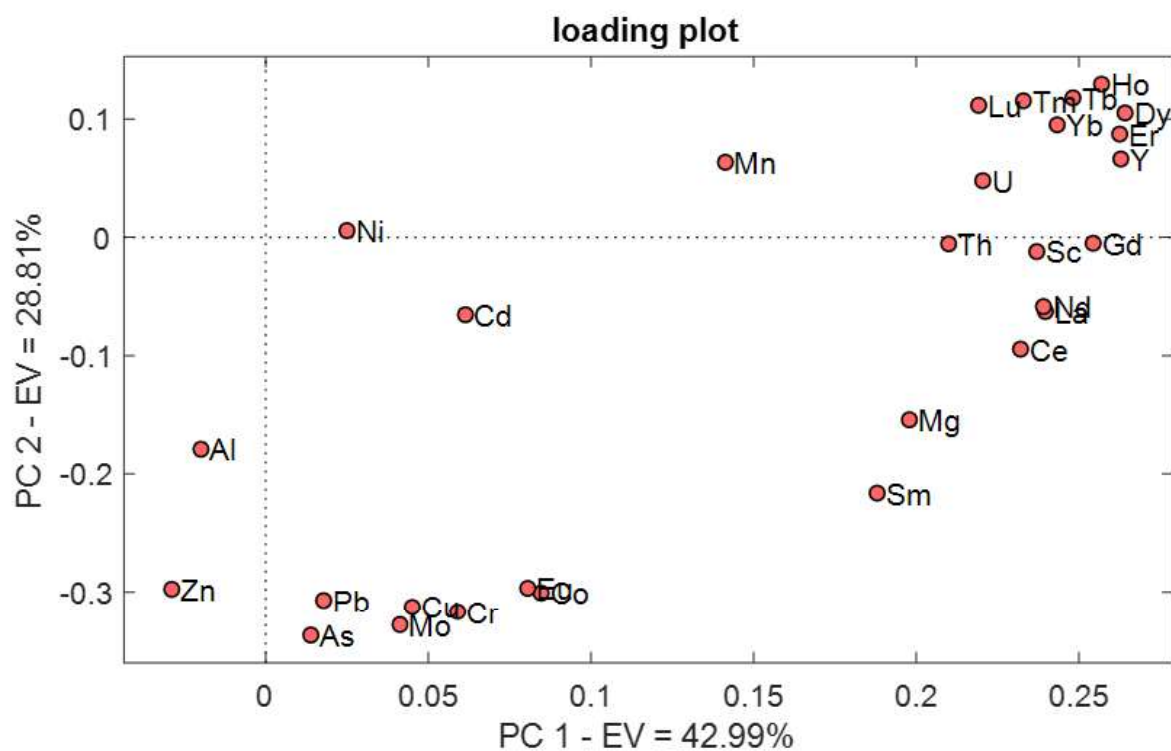
Sendo assim, avaliando apenas os elementos terras raras não foi possível inferir um marcador químico para as amostras de minério com e sem resina e para a amostra de areia, enquanto para as amostras de cimento e asfalto foi possível verificar com maior intensidade a presença de muitos dos elementos estudados (sendo o asfalto separado pelas concentrações de Dy, Sc, Tb, La, Gd, Eu, Ce, Nd e Sm e o cimento pelas concentrações de Ho, Er, Y, Tm, Yb, Th e Lu).

Observa-se (Figura 31) que a maioria das amostras se agruparam com os materiais areia e minério com e sem resina, exceto a amostra PM10 da Estação 4 do IEMA que se localiza no Corpo de Bombeiros na Enseada do Suá – Vitória, um ponto altamente influenciado pelo alto fluxo de veículos diariamente e por estar muito próximo a Terceira Ponte que pode corroborar para características semelhantes ao asfalto.





(a)



(b)

Figura 32. Gráfico de escores (a) e *loadings* (b) do modelo de PCA das amostras de material particulado e as possíveis fontes de contribuição com a utilização de todos os elementos estudados.

Pode ser observado que o asfalto e o cimento são muito influenciados pelos elementos terras raras, como visto anteriormente. Além disso, observa-se que as amostras de material particulado (MP 2,5, MP10 e PTS) encontram-se muito agrupadas sendo influenciadas principalmente pelos elementos Al e Zn enquanto a poeira sedimentável está sendo mais influenciada pela presença de Ni e Mn.

Pode-se observar também maior similaridade dos materiais particulados com as amostras de minério (com e sem resina) e areia, inferindo assim que estas podem ser as principais fontes de material particulado dentro das matrizes analisadas. Contudo, não foi avaliado um grande número amostral de cada matriz, sendo isso necessário para que conclusões mais assertivas possam ser realizadas.

Considerando a resolução que trabalha com os índices de qualidade do ar, CONAMA nº 491 e o Decreto nº 3463-R de 2013 do Governo do Estado do Espírito Santo, somente a resolução CONAMA apresenta valor orientativo relacionado a poluição elementar sendo o Pb este único elemento. O padrão de qualidade de Pb no ar atmosférico é estabelecido como $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ em PTS. Infelizmente não foi possível realizar uma comparação dos valores de concentração de Pb obtidos nessa pesquisa com o valor de referência, uma vez que não foi possível converter a unidade de concentração obtida para a estabelecida.

Sendo dessa forma necessário ampliar os estudos, propondo a análise de outras possíveis fontes de contribuição e a busca por outros elementos que possam auxiliar nessa diferenciação das fontes de contribuição da composição do material particulado encontrado na Região Metropolitana da Grande Vitória.

6.4. Conclusão

A metodologia utilizada para a determinação dos elementos nas amostras de material particulado e suas possíveis fontes apresentou boa linearidade, sensibilidade e exatidão. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram adequados para as amostras em estudo.

A partir da avaliação dos resultados obtidos e da utilização de ferramentas quimiométricas foi possível verificar que dentre os elementos estudados não foi possível a indicação de apenas um marcador químico para cada uma das possíveis fontes de incremento para o material particulado, mas o uso de um conjunto de elementos pode auxiliar na separação das amostras de material particulado conforme possíveis fontes de poluição. Além disso, para que se obtenha um resultado mais assertivo se faz importante o estudo de um número maior de prováveis fontes de incremento ao material particulado encontrado na Região Metropolitana da Grande Vitória, bem como um número maior de amostras de cada matriz.

CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foi avaliada a distribuição de elementos químicos em sedimento marinho e água do mar da região da Baía do Espírito Santo e a distribuição e composição do ar atmosférico da Região Metropolitana da Grande Vitória – ES e proximidades.

Foi observado que tanto para sedimento marinho como para água do mar as concentrações obtidas nas amostras das campanhas 2 e 5 foram inferiores às demais campanhas. Este fato pode estar associado as questões climáticas visto os maiores volumes de chuva e eventos de alta energia que precederam as coletas, corroborando também o fato do movimento da corrente que é realizado dentro da Baía do Espírito Santo.

Na avaliação da qualidade do sedimento marinho da Baía em estudo foi observado que As, Cd, Zn, V e Mn apresentaram concentrações acima do recomendado nos guias de qualidade de sedimento e juntamente com índices de contaminação calculados, infere-se que a área estudada apresenta valores que configuram riscos para o ecossistema aquático. Destaca-se o As que pode estar relacionado ao Grupo Barreiras, mas também pode estar sofrendo um aporte advindo das atividades de mineração e atividades industriais desenvolvidas nas proximidades dos pontos de coleta.

Para as amostras de água do mar coletadas observou-se maiores concentrações de Pb, Mn, Zn e Fe, com destaque para as concentrações de Fe que apresentaram em muitas amostras valores acima dos recomendados para água do mar com fins de recreação de contato primário, à proteção da biota aquática, a aquicultura e à atividade de pesca.

Paralelamente ao monitoramento ambiental da Baía do Espírito Santo foi realizado um estudo da composição das amostras de material particulado coletadas na Região Metropolitana da Grande Vitória e proximidades através da determinação da concentração dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Al, Cu, Mg, Mn, Zn e dos elementos terras raras (Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho). Essa região sofre grande impacto das atividades que emitem esse tipo de material como por exemplo a presença do porto e de indústrias, bem como o intenso fluxo viário e obras civis, que podem estar impactando ambientes atmosféricos marinhos como a Baía do Espírito Santo.

Buscou-se encontrar um marcador químico a fim de relacionar o material coletado pelo IEMA com as possíveis fontes estudadas (areia, cimento, asfalto e minério de ferro). Foram estudados diversos elementos químicos tanto que compõe majoritariamente e minoritariamente essas amostras e os resultados obtidos indicam que não seria possível o uso de apenas um elemento como marcador, mas um conjunto de elementos poderia auxiliar na discriminação de algumas fontes. Esse conjunto de elementos consegue boa diferenciação de materiais como cimento e asfalto, porém não diferenciam tão bem amostras de areia e minério de ferro com e sem resina supressora. Observou-se também que as amostras de material particulado apresentaram maiores similaridades com as amostras de areia e minério de ferro com e sem resina supressora.

Embora ainda não conclusivas, tais análises podem contribuir de maneira significativa com os órgãos ambientais e governos no sentido de controlar e propor medidas mitigatórias para os problemas relacionados a poluição ambiental.

REFERÊNCIAS

ALBINO, Jaqueline; GIRARDI, Gisele; NASCIMENTO, Kleverton Alencastre do. Espírito Santo. **Erosão e Progradação do Litoral Brasileiro**, vol. XXIII, no. 63, 2006.

AOAC. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. **AOAC International**, , p. 1–17, 2016.

AOAC; AOAC INTERNATIONAL. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. **AOAC International**, , p. 1–17, 2016.

APOSTOLI, Pietro. Elements in environmental and occupational medicine. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, vol. 778, no. 1–2, p. 63–97, 2002.

ARI, Akif; ARI, Pelin Ertürk; GAGA, Eftade O. Chemical characterization of size-segregated particulate matter (PM) by inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). **Talanta**, vol. 208, no. April 2019, p. 120350, 2020.

ARRIVABENE, Hiulana Pereira; SOUZA, Iara da Costa; CÓ, Walter Luiz Oliveira; CONTI, Melina Moreira; WUNDERLIN, Daniel Alberto; MILANEZ, Camilla Rozindo Dias. Effect of pollution by particulate iron on the morphoanatomy, histochemistry, and bioaccumulation of three mangrove plant species in Brazil. **Chemosphere**, vol. 127, p. 27–34, 2015.

ARSEL, Murat; HOGENBOOM, Barbara; PELLEGRINI, Lorenzo. The extractive imperative in Latin America. **Extractive Industries and Society**, vol. 3, no. 4, p. 880–887, 2016.

AYOTTE, Joseph D.; SZABO, Zoltan; FOCAZIO, Michael J.; EBERTS, Sandra M. Effects of human-induced alteration of groundwater flow on concentrations of naturally-occurring trace elements at water-supply wells. **Applied Geochemistry**, vol. 26, no. 5, p. 747–762, 2011.

BAEYENS, Willy; MIRLEAN, Nicolai; BUNDSCHUH, Jochen; DE WINTER, Niels; BAISCH, Paulo; DA SILVA JÚNIOR, Flavio Manoel Rodrigues; GAO, Yue. Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 681, p. 143–154, 2019.

BIRCH, G. F. A review of chemical-based sediment quality assessment methodologies for the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 133, no. November 2017, p. 218–232, 2018.

BOCCA, Beatrice; RUGGIERI, Flavia; PINO, Anna; ROVIRA, Joaquim; CALAMANDREI, Gemma; MIRABELLA, Fiorino; MARTÍNEZ, María Ángeles; DOMINGO, José L.; ALIMONTI, Alessandro; SCHUHMACHER, Marta. Human biomonitoring to evaluate exposure to toxic and essential trace elements during pregnancy. Part B: Predictors of exposure. **Environmental Research**, vol. 182, no. December 2019, 2020.

BUCHMAN, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. , p. 34, 2008.

CAGNIN, R. C.; QUARESMA, V. S.; CHAILLOU, G.; FRANCO, T.; BASTOS, A. C. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 607–608, p. 304–316, 2017.

CAO, Lu; HONG, Gi Hoon; LIU, Sumei. Metal elements in the bottom sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent continental shelf of the East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 95, no. 1, p. 458–468, 2015.

CARVALHO, Lisandra Maria da Silva. a Biogeoquímica De Metais Em Sedimentos De Manguezal Na Ilha Do Maranhão. , p. 1–83, 2014. .

CCME. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. **Environmental Protection**, , p. 1–3, 2001. .

CHRISTOPHORIDIS, C.; BOURLIVA, A.; EVGENAKIS, E.; PAPADOPOULOU, L.; FYTIANOS, K. Effects of anthropogenic activities on the levels of heavy metals in marine surface sediments of the Thessaloniki Bay, Northern Greece: Spatial distribution, sources and contamination assessment. **Microchemical Journal**, vol. 149, no. June, p. 104001, 2019.

CONAMA. Resolução Conama N° 491 / 2018 Novos Padrões de Qualidade do Ar. 2018. .

CONAMA. Resolução No. 357 de 18 de março de 2005 do Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Diário Oficial da União, Brasília, Brasil**, no. 053, p. 58–63, 2005.

CONAMA. RESOLUÇÃO Nº 454, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012. 2012.

DA CONCEIÇÃO, Vitor N.; CAMPOS, Taynara G.; DALFIOR, Bruna M.; HERINGER, Otávio A.; BRANDÃO, Geisamanda P.; CARNEIRO, Maria Tereza W.D. Arsenic and other elements determination in seawater using coprecipitation and standard mode inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 32, no. 1, p. 231–236, 2021.

DE CASTRO, Fabio; HOGENBOOM, Barbara; BAUD, Michiel. Governança ambiental na América Latina: Para uma agenda de pesquisa mais integrada. **Ambiente e Sociedade**, vol. 14, no. 2, p. 1–13, 2011.

DE JESUS, Honório Coutinho; COSTA, Elza de Abreu; MENDONÇA, Antônio Sérgio Ferreira; ZANDONADE, Eliana. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-es. **Química Nova**, vol. 27, no. 3, p. 378–386, 2004.

DE SOUZA, Ariadne Marra; ROCHA, David Silva; GUERRA, Josefa Varela; CUNHA, Bruno Alcântara; MARTINS, Maria Virgínia Alves; GERALDES, Mauro César. Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): A proposal to establish new acceptable levels of contamination. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 165, no. October 2020, p. 112113, 2021.

EL HOUSSAINY, Amonda; ABI-GHANEM, Carine; DANG, Duc Huy; MAHFOUZ, Céline; OMANOVIĆ, Dario; KHALAF, Gaby; MOUNIER, Stéphane; GARNIER, Cédric. Distribution and diagenesis of trace metals in marine sediments of a coastal Mediterranean area: St Georges Bay (Lebanon). **Marine Pollution Bulletin**, vol. 155, no. May, p. 111066, 2020.

EL ZRELLI, Radhouan; RABAOUI, Lotfi; BEN ALAYA, Mohsen; DAGHBOUJ, Nabil; CASTET, Sylvie; BESSON, Philippe; MICHEL, Sylvain; BEJAOUI, Nejla; COURJAULT-RADÉ, Pierre. Seawater quality assessment and identification of pollution sources along the central coastal area of Gabes Gulf (SE Tunisia): Evidence

of industrial impact and implications for marine environment protection. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 127, no. December 2017, p. 445–452, 2018.

FAJERSZTAJN, Laís; GUIMARÃES, Mariana Tavares; DUIM, Etienne; SILVA, Tarsila Guimarães Vieira da; OKAMURA, Mirna Namie; BRANDÃO, Suzan Lúcia Brancher; RIBEIRO, Ana Elisa; NAUD, Ludmila Macêdo; O’SULLIVAN, Shane; SALDIVA, Paulo Hilário Nascimento; CARDOSO, Maria Regina Alves. Health effects of pollution on the residential population near a Brazilian airport: A perspective based on literature review. **Journal of Transport and Health**, vol. 14, no. November 2018, p. 100565, 2019.

FERNANDES, V. Poluição ultrapassa limites em Vitória. *A Gazeta*, p. 4, 15 jan. 2016.

FU, Hanjing; JIAN, Xing; ZHANG, Wei; SHANG, Fei. A comparative study of methods for determining carbonate content in marine and terrestrial sediments. **Marine and Petroleum Geology**, vol. 116, no. November 2019, p. 104337, 2020.

GACIA, Esperança; SOTO, David X.; ROIG, Romero; CATALAN, Jordi. Phragmites australis as a dual indicator (air and sediment) of trace metal pollution in wetlands – the key case of Flix reservoir (Ebro River). **Science of the Total Environment**, vol. 765, 2021.

GE, Qian; XUE, George Z.; YE, Liming; XU, Dong; ZHAO, Jianru; CHU, Fengyou. The spatial distribution of major and trace elements of surface sediments in the northeastern Beibu Gulf of the South China Sea. **Acta Oceanologica Sinica**, vol. 38, no. 3, p. 93–102, 2019.

GOPAL, V.; KRISHNAMURTHY, R. R.; CHAKRABORTY, Prasenjeet; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Trace element contamination in marine sediments along the southeast Indian shelf following Cyclone Gaja. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 149, no. August, p. 110520, 2019.

GOPAL, V.; KRISHNAMURTHY, R. R.; KIRAN, D. R.Sakthi; MAGESH, N. S.; JAYAPRAKASH, M. Trace metal contamination in the marine sediments off Point Calimere, Southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 161, no. October, 2020.

GUO, Weihua; LIU, Xianbin; LIU, Zhanguang; LI, Guofeng. Pollution and potential

ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 2, no. 5, p. 729–736, 2010.

GUPTA, Neha; YADAV, Krishna Kumar; KUMAR, Vinit; KUMAR, Sandeep; CHADD, Richard P.; KUMAR, Amit. Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. **Science of the Total Environment**, vol. 651, p. 2927–2942, 2019.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008. 2020.

ITOH, Akihide; GANAHA, Shoko; NAKANO, Yoshikatsu; ZHU, Yanbei. Elemental characteristics and biogeochemical cycles of trace metals in coastal seawater around coral reefs elucidated by multi-element profiling analyses. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, vol. 240, no. April, p. 106779, 2020.

JAHAN, Sayka; STREZOV, Vladimir. Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators. **Scientific Reports**, vol. 9, no. 1, 2019.

KRUG, Francisco José. **Métodos de Preparo de Amostras Para Análise Elementar**. 2nd ed. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019.

KUMAR, Vikas; SINHA, Amit Kumar; RODRIGUES, Paulo Pinheiro; MUBIANA, Valentine K.; BLUST, Ronny; DE BOECK, Gudrun. Linking environmental heavy metal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects: A case study in 3 mussel species of Vitória estuary and Espírito Santo bay, Southeast Brazil. **Science of the Total Environment**, vol. 523, no. 2015, p. 1–15, 2015.

LI, Hongjun; LIN, Lin; YE, Sheng; LI, Hongbo; FAN, Jingfeng. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 117, no. 1–2, p. 499–506, 2017.

LINSINGER, Thomas P. J. Comparison of a measurement result with the certified value. **Institute for Reference Materials and Measurements**, 2010. .

MACHADO, Giseli Modolo Vieira; JABOR, Pablo Medeiros; COELHO, André Luiz Nascentes; ALBINO, Jacqueline. Geohistorical evolution and the new geological map

of the city of Vitoria, ES, Brazil. **Ocean and Coastal Management**, vol. 151, no. February, p. 45–52, 2018..

MARKERT, Bernd. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, vol. 21, no. SUPPL. 1, p. 77–82, 2007.

MILLWARD, G. E.; TURNER, A.; HE, X. **Metal Pollution**. [S. I.]: Elsevier Inc., 2018..

MIRLEAN, N.; MEDEANIC, S.; GARCIA, F. A.; TRAVASSOS, M. P.; BAISCH, P. Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. **Continental Shelf Research**, vol. 35, p. 129–136, 2012.

NAVIDI, William. Sampling and Descriptive Statistics - Statistics for Engineers and Scientists. 3^a ed. [S.I.]: McGraw—Hill Science / Engineering / Math 2010.

NIENCHESKI, Luis Felipe; MACHADO, Eunice Da Costa; SILVEIRA, Ieda Maria Oliveira; FLORES MONTES, Manuel De Jesus. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. **Tropical Oceanography**, vol. 42, no. 1, p. 94–106, 2014.

ORANI, Anna Maria; VASSILEVA, Emilia; AZEMARD, Sabine; ALONSO-HERNANDEZ, Carlos. Trace elements contamination assessment in marine sediments from different regions of the Caribbean Sea. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 399, no. December 2019, 2020.

ORANI, Anna Maria; VASSILEVA, Emilia; WYSOCKA, Irena; ANGELIDIS, Michael; ROZMARIC, Martina; LOUW, Deon. Baseline study on trace and rare earth elements in marine sediments collected along the Namibian coast. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 131, no. April, p. 386–395, 2018.

PARRA, Sonia; BRAVO, Manuel A.; QUIROZ, Waldo; QUEROL, Xavier; PAIPA, Carolina. Distribution and pollution assessment of trace elements in marine sediments in the Quintero Bay (Chile). **Marine Pollution Bulletin**, vol. 99, no. 1–2, p. 256–263, 2015.

PIT, Iris R.; DEKKER, Stefan C.; KANTERS, Tobias J.; WASSEN, Martin J.;

GRIFFIOEN, Jasper. Mobilisation of toxic trace elements under various beach nourishments. **Environmental Pollution**, vol. 231, p. 1063–1074, 2017.

RAASCH, M. B.; MANTOVANELI, R.; DAMM, B. M.; DALFIOR, B. M.; BRANDÃO, GEISAMANDA PEDRINI; CARNEIRO, MARIA TEREZA W.D. **Química verde no preparo de amostras: uso de ácido diluído na decomposição de sedimento para determinação de elementos traço**. In: VII Encontro Capixaba de Química, 2019, Vitória. Livro de Resumos do VII Encontro Capixaba de Química, 2019.

SAPKOTA, Pratikshya; BASTOLA, Umesh. Foreign direct investment, income, and environmental pollution in developing countries: Panel data analysis of Latin America. **Energy Economics**, vol. 64, p. 206–212, 2017.

SATAPATHY, Shreemayee; PANDA, C. R. Source identification, environmental risk assessment and human health risks associated with toxic elements present in a coastal industrial environment, India. **Environmental Geochemistry and Health**, vol. 40, no. 6, p. 2243–2257, 2018.

SATHEESWARAN, Thangaraj; YUVARAJ, Purushothaman; DAMOTHARAN, Palani; KARTHIKEYAN, Velmurugan; JHA, Dilip Kumar; DHARANI, G.; BALASUBRAMANIAN, Thangavel; KIRUBAGARAN, Ramalingam. Assessment of trace metal contamination in the marine sediment, seawater, and bivalves of Parangipettai, southeast coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 149, no. July, p. 110499, 2019.

SAUSSAYE, L.; HAMDOUN, H.; LELEYTER, L.; VAN VEEN, E.; COGGAN, J.; ROLLINSON, G.; MAHERZI, W.; BOUTOUIL, M.; BARAUD, F. Trace element mobility in a polluted marine sediment after stabilisation with hydraulic binders. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 110, no. 1, p. 401–408, 2016.

SAVIGNAN, Lionel; LEE, Alexandre; COYNEL, Alexandra; JALABERT, Stéphanie; FAUCHER, Stéphane; LESPES, Gaëtane; CHÉRY, Philippe. Spatial distribution of trace elements in the soils of south-western France and identification of natural and anthropogenic sources. **Catena**, vol. 205, no. January, 2021.

SILVA, Layla Bridi. **Avaliação de metais traço e de algumas características geoquímicas em sedimentos superficiais e testemunhos da Baía de Vitória, ES**.

2010. 197 f. Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.

SIUDEK, Patrycja. Inter-annual variability of trace elements in PM10 and the associated health risk in coastal-urban region (southern Baltic Sea, Poland). **Urban Climate**, vol. 37, no. March, 2021.

SMRZKA, D.; ZWICKER, J.; BACH, W.; FENG, D.; HIMMLER, T.; CHEN, D.; PECKMANN, J. **The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review.** [S. l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2019. vol. 65.

SØNDERGAARD, Jens; ASMUND, Gert; LARSEN, Martin M. Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line pre-concentration on a Chelex-100 column using a “standard” instrument setup. **MethodsX**, vol. 2, p. 323–330, 2015.

SORIANO, Eva; PASTOR, Agustín; DE LA GUARDIA, Miguel. Multielemental determination of trace mineral elements in seawater by dynamic reaction cell inductively coupled plasma- mass spectrometry after Al(OH)₃ coprecipitation. **Microchemical Journal**, vol. 157, no. April, p. 104864, 2020.

SOUSA, Rafael Mantovaneli. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA Avaliação da Contaminação das Areias de Praia do Litoral do Espírito Santo por Elementos-traço Rafael Mantovaneli Sousa Dissertação de Mestrado em Química. 2015.

SRICHANDAN, Suchismita; PANIGRAHY, R. C.; BALIARSINGH, S. K.; RAO B., Srinivasa; PATI, Premalata; SAHU, Biraja K.; SAHU, K. C. Distribution of trace metals in surface seawater and zooplankton of the Bay of Bengal, off Rushikulya estuary, East Coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 111, no. 1–2, p. 468–475, 2016.

TAATI, Abbas; SALEHI, Mohammad Hassan; MOHAMMADI, Jahangard; MOHAJER, Reza; DÍEZ, Sergi. Pollution assessment and spatial distribution of trace elements in soils of Arak industrial area, Iran: Implications for human health. **Environmental research**, vol. 187, no. February, p. 109577, 2020.

TAN, İbrahim; ASLAN, Ertuğrul. Metal pollution status and ecological risk assessment

in marine sediments of the inner Izmit Bay. **Regional Studies in Marine Science**, vol. 33, p. 1–10, 2020.

TEIXEIRA, Paulo César; CAMPOS, David Vilas Boas de; SALDANHA, Marcelo Francisco Costa. pH do solo (Parte II - Análises Químicas). **Manual de métodos de análise de solo (Portuguese)**, , p. 573, 2017. Available at: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/194786/1/Pt-5-Cap-1-Micromorfologia-do-solo.pdf>.

TÜZEN, Mustafa. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, vol. 80, no. 1, p. 119–123, 2003.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégias para evitar a formação de fluoretos insolúveis. *R. Bras. Ci. Solo*, 29; 547-553, 2005.

VITAL, Helenice; DA SILVEIRA, Iracema Miranda; AMARO, Venerando Eustáquio. Carta sedimentológica da plataforma continental brasileira – área Guamaré a Macau (NE Brasil), utilizando integração de dados geológicos e sensoriamento remoto. **Revista Brasileira de Geofísica**, vol. 23, no 3, p. 233 – 241, 2005. *apud* FREIRE, G. S. S.; CALVACANTI, V. M. M.; MAIA, L. P.; LIMA, S. F. Classificação dos Sedimentos da Plataforma Continental do Estado do Ceará. *In Anais do Simpósio de Geologia do Nordeste*, p. 209 – 211, 1997.

WANG, L.; HE, J.; XIA, A.; CHENG, M.; YANG, Q.; DU, C.; WEI, H.; HUANG, X.; ZHOU, Q. Toxic effects of environmental rare earth elements on delayed outward potassium channels and their mechanisms from a microscopic perspective. *Chemosphere*, v. 181, p. 690-698, 2017.

WANG, C.; CHEN, G.; ZHU, Y; YAO, D; WANG, W; W, L. Assessment of leaching behavior and human bioaccessibility of rare Earth elements in typical hospital waste incineration ash in China. *Front. Environ. Sci. Eng.* V. 11(6): 5 2017.

WEDEPOHL, K. Hans. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 59, no. 7, p. 1217–1232, 1995.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines. Global update 2005. **World Health Organization**, 2006.

WRIGHT, Ian A.; WRIGHT, Susan; GRAHAM, Kristy; BURGIN, Shelley. Environmental protection and management: A water pollution case study within the Greater Blue Mountains World Heritage Area, Australia. **Land Use Policy**, vol. 28, no. 1, p. 353–360, 2011.

XING, Jianwei; SONG, Jinming; YUAN, Huamao; WANG, Qidong; LI, Xuegang; LI, Ning; DUAN, Liqin; QU, Baoxiao. Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: Fluxes, sources and potential effects on aquatic environments. **Chemosphere**, vol. 174, p. 428–436, 2017.

XU, Shaochun; YU, Zonghe; ZHOU, Yi; WANG, Feng; YUE, Shidong; ZHANG, Xiaomei. Insights into spatiotemporal distributions of trace elements in kelp (*Saccharina japonica*) and seawater of the western Yellow Sea, northern China. **Science of the Total Environment**, vol. 774, 2021.

ZHANG, Anguo; WANG, Lili; ZHAO, Shilan; YANG, Xiaolong; ZHAO, Qian; ZHANG, Xuehui; YUAN, Xiutang. Heavy metals in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay of China: Levels, distribution and potential risks. **Regional Studies in Marine Science**, vol. 11, p. 32–42, 2017.

ZHANG, Ling; SHI, Zhen; ZHANG, Jingping; JIANG, Zhijian; WANG, Fei; HUANG, Xiaoping. Toxic heavy metals in sediments, seawater, and molluscs in the eastern and western coastal waters of Guangdong Province, South China. **Environmental Monitoring and Assessment**, vol. 188, no. 5, 2016.

APÊNDICE A: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO

Tabela 1A. Concentração de As em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	As				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	45,78 ± 3,62	42,58 ± 2,57	33,48 ± 2,15	37,17 ± 0,45	20,91 ± 0,39
PM 1.0 F	41,94 ± 5,75	31,92 ± 2,05	25,46 ± 2,27	27,85 ± 0,4	9,64 ± 0,09
PM 1.1	NC	31,87 ± 0,76	NC	30,46 ± 0,67	NC
PM 1.2	NC	40,4 ± 2,98	NC	37,44 ± 3,07	17,38 ± 0,87
PM 1.3	NC	154,34 ± 11,01	NC	NC	41,47 ± 3,8
PM 1.4	NC	28,47 ± 0,68	NC	NC	14,59 ± 0,33
PT 2.1	NC	29,77 ± 1,53	4,35 ± 0,2	37,15 ± 1,81	28,64 ± 2,75
PT 2.2	18,19 ± 1,72	28,15 ± 3,37	NC	44,86 ± 2,31	25,94 ± 1,27
PT 2.3	56,36 ± 5,87	31,83 ± 5,55	35,15 ± 0,55	13,13 ± 1,41	16,31 ± 0,07
PC 3.0	132,03 ± 6,2	129,66 ± 15,11	118,22 ± 13,79	90,86 ± 1,15	61,44 ± 1,3
PC 3.0 F	141,51 ± 10,97	32,39 ± 3,01	89,19 ± 3,49	66,12 ± 1,2	42,35 ± 4,09
PC 3.1	96,51 ± 5,26	91,3 ± 9,58	59,43 ± 4,92	37,75 ± 0	19,69 ± 0,16
PC 3.2	22,13 ± 0,58	61,45 ± 1,61	39,58 ± 2,55	35,06 ± 1,13	12,46 ± 0,03
PC 3.3	25,27 ± 1,56	4,76 ± 0,84	4,25 ± 0,71	7,62 ± 0,41	22,86 ± 15,11
PC 3.4	30,48 ± 0,31	35,63 ± 1,02	21,71 ± 0,14	23,16 ± 1,93	15,82 ± 0,15
PC 4.0	199,98 ± 12,26	6,44 ± 0,5	6,22 ± 0,54	6,48 ± 0,35	2,46 ± 0,29
PC 4.0 F	12,34 ± 0,52	9,67 ± 0,18	3,62 ± 0,43	6,98 ± 0,51	2,01 ± 0,31
PC 4.1	66,13 ± 1,68	79,2 ± 5,33	20,18 ± 2,55	24,5 ± 2,56	26,11 ± 2,33
PC 4.2	14,85 ± 1,22	30,88 ± 2,57	26,9 ± 2,78	27,47 ± 2,45	11,87 ± 0,5
PC 4.3	36,3 ± 2,25	44,38 ± 2	6,43 ± 0,12	4,46 ± 0,07	24,34 ± 0,62
PC 4.4	33,9 ± 2,14	10,59 ± 1,59	23 ± 1,03	22,85 ± 1,09	13,53 ± 0,9
PC 5.0	10,3 ± 0,93	106,76 ± 6,29	73,61 ± 4,19	72,34 ± 7,17	33,56 ± 3,14
PC 5.0 F	56,64 ± 2,38	13,61 ± 0,65	66,09 ± 7,29	71,3 ± 1,84	21,56 ± 2,6
PC 5.1	106,18 ± 4,14	85,61 ± 8,65	18,17 ± 1,03	45,83 ± 0,07	8,45 ± 0,85
PC 5.2	19,95 ± 2,17	NC	13,31 ± 1,9	25,76 ± 1,99	14,21 ± 1,91
PC 5.3	22,6 ± 2,18	35,97 ± 1,86	17,62 ± 1,49	20,38 ± 0,69	23,94 ± 3,46
PC 5.4	31,11 ± 1,47	31,28 ± 2,9	26,18 ± 1,39	31,31 ± 2,06	12,25 ± 0,52

NC = Não coletado.

Tabela 2A. Concentração de Cr em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Cr				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	7,56 ± 1,02	<LQ	12,54 ± 1,54	8,51 ± 0,35	8,01 ± 0,08
PM 1.0 F	3,89 ± 0,58	<LQ	4,8 ± 0,94	6,25 ± 0,03	<LQ
PM 1.1	NC	<LQ	NC	16,5 ± 0,99	NC
PM 1.2	NC	<LQ	NC	11,72 ± 1,25	8,76 ± 0,77
PM 1.3	NC	6,75 ± 1,51	NC	NC	12,51 ± 0,3
PM 1.4	NC	13,11 ± 0,22	NC	NC	14,71 ± 1,09
PT 2.1	NC	<LQ	10,88 ± 1,71	15,49 ± 0,29	12,39 ± 1,79
PT 2.2	17,7 ± 1,92	<LQ	NC	10,5 ± 0,76	14,15 ± 0,09
PT 2.3	72,34 ± 9,1	<LQ	52,53 ± 1,18	39,52 ± 0,96	11,29 ± 1,23
PC 3.0	22,99 ± 1,79	2,34 ± 4,78	21,64 ± 2,81	17,26 ± 0,09	17,22 ± 0,3
PC 3.0 F	22,79 ± 2,65	<LQ	16,96 ± 1,36	8,65 ± 0,88	2,83 ± 1,17
PC 3.1	24,73 ± 2,42	10,22 ± 3,12	21,88 ± 2,1	21,49 ± 1,3	17,55 ± 0,25
PC 3.2	2,93 ± 0,33	58,87 ± 2,45	63,19 ± 3,64	53,63 ± 1,49	39,71 ± 1,48
PC 3.3	10,41 ± 0,06	<LQ	5,33 ± 9,19	<LQ	9,42 ± 3,16
PC 3.4	39,72 ± 1,06	33,16 ± 1,29	38,17 ± 0,85	36,73 ± 2,78	35,73 ± 2,14
PC 4.0	30,74 ± 2,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.1	18,43 ± 0,98	15,91 ± 2,18	4,3 ± 0,86	4,78 ± 0,31	10,11 ± 1,15
PC 4.2	<LQ	<LQ	33,93 ± 3,22	25,53 ± 2,1	4,64 ± 0,08
PC 4.3	26,89 ± 1,12	4,53 ± 1,26	3,33 ± 0,42	<LQ	31,06 ± 0,44
PC 4.4	19,81 ± 2,19	<LQ	30,96 ± 1,39	33,76 ± 0,5	38,86 ± 3,06
PC 5.0	<LQ	7,62 ± 0,83	18,05 ± 1,25	22,24 ± 1,18	4,32 ± 1,13
PC 5.0 F	<LQ	<LQ	11,69 ± 2,03	17,68 ± 0,73	<LQ
PC 5.1	34,03 ± 2,19	15,12 ± 1,76	25,53 ± 1,16	31,39 ± 0,48	<LQ
PC 5.2	42,33 ± 4,95	NC	2,78 ± 0,4	27,93 ± 1,48	15,51 ± 1,83
PC 5.3	<LQ	<LQ	17,12 ± 0,53	8,63 ± 0,79	16,23 ± 1,95
PC 5.4	38,74 ± 2,52	<LQ	47,51 ± 2,98	37,69 ± 1,61	30,04 ± 0,3

NC = Não coletado. <LQ ≤ 2,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 3A. Concentração de Pb em mg·kg⁻¹ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Pb				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	5,46 ± 0,99	3,73 ± 0,25	5,67 ± 0,69	6,35 ± 0,02	3,92 ± 0,19
PM 1.0 F	5,45 ± 2,45	2,97 ± 0,26	2,85 ± 0,39	5,3 ± 0,22	1,05 ± 0,11
PM 1.1	NC	3,08 ± 0,11	NC	8,09 ± 0,23	NC
PM 1.2	NC	5,83 ± 0,44	NC	6,02 ± 0,36	4,82 ± 0,53
PM 1.3	NC	11,74 ± 0,6	NC	NC	7,21 ± 0,21
PM 1.4	NC	8,43 ± 0,19	NC	NC	6,45 ± 0,3
PT 2.1	NC	5,36 ± 0,39	12,63 ± 1,47	6,38 ± 0,33	10,51 ± 1,69
PT 2.2	30,58 ± 1,5	4,03 ± 0,23	NC	5,96 ± 0,24	8,73 ± 0,03
PT 2.3	24,41 ± 10,02	3,65 ± 0,59	17,06 ± 0,47	15,48 ± 0,63	5,87 ± 0,49
PC 3.0	11,15 ± 1,86	9,05 ± 1,36	10,21 ± 1,1	10,54 ± 0,04	9,33 ± 0,16
PC 3.0 F	10,04 ± 3,16	2,3 ± 0,31	8,04 ± 0,33	8,21 ± 0,77	3,7 ± 0,46
PC 3.1	10,98 ± 1,77	8,88 ± 1,25	7,65 ± 0,66	11,11 ± 0,48	8,87 ± 0,18
PC 3.2	7,53 ± 0,91	24,03 ± 0,67	24,18 ± 2,56	21,54 ± 0,02	16,66 ± 0,15
PC 3.3	6,47 ± 3,09	4,32 ± 0,07	5,74 ± 0,93	6,16 ± 0,08	6,63 ± 1,34
PC 3.4	15,17 ± 0,81	17,05 ± 0,59	13,71 ± 0,19	15,9 ± 0,89	13,79 ± 0,92
PC 4.0	14,38 ± 1,67	0,89 ± 0,09	1,07 ± 0,14	3,54 ± 0,4	1,67 ± 0,88
PC 4.0 F	4,66 ± 0,11	4,89 ± 0,34	1,52 ± 0,28	3 ± 0,01	4,38 ± 1,6
PC 4.1	6,44 ± 1,14	11,19 ± 0,72	3,97 ± 0,32	5,57 ± 0,2	9,66 ± 0,54
PC 4.2	6,35 ± 0,61	5,43 ± 0,59	12,71 ± 1,28	16,02 ± 0,73	5,77 ± 0,31
PC 4.3	12,11 ± 1,16	17,53 ± 1,36	4,58 ± 0,51	4,55 ± 0,16	12,93 ± 0,33
PC 4.4	10,39 ± 2,42	6,82 ± 0,54	11,21 ± 0,52	14,32 ± 0,03	15,63 ± 0,9
PC 5.0	0,81 ± 0,92	8,68 ± 0,49	6,78 ± 0,48	9,83 ± 0,35	2,23 ± 0,56
PC 5.0 F	4,97 ± 1,88	1,22 ± 0,09	6,22 ± 0,49	8,64 ± 0,41	1,94 ± 0,19
PC 5.1	14,82 ± 1,92	10,2 ± 1,03	13,04 ± 1,6	15,82 ± 0,38	3,38 ± 0,58
PC 5.2	18,98 ± 4,99	NC	4,04 ± 0,32	15,34 ± 0,87	17,82 ± 2,31
PC 5.3	12,81 ± 0,38	18,51 ± 1,32	21,97 ± 0,71	23,02 ± 1,93	24,02 ± 2,31
PC 5.4	13,36 ± 2,59	8,96 ± 1,13	16,62 ± 0,66	17,92 ± 0,97	12,07 ± 0,01

NC = Não coletado.

Tabela 4A. Concentração de Cd em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Cd				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM 1.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM 1.1	NC	<LQ	NC	<LQ	NC
PM 1.2	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ
PM 1.3	NC	<LQ	NC	NC	$1,45 \pm 0,01$
PM 1.4	NC	<LQ	NC	NC	<LQ
PT 2.1	NC	<LQ	<LQ	<LQ	$1,42 \pm 0,01$
PT 2.2	<LQ	<LQ	NC	<LQ	$1,44 \pm 0,02$
PT 2.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 3.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 3.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 3.1	$0,091 \pm 0,02$	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 3.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 3.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	$1,38 \pm 0,01$
PC 3.4	$0,094 \pm 0$	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	$1,4 \pm 0,01$
PC 4.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	$1,43 \pm 0$
PC 4.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 5.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 5.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 5.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 5.2	<LQ	NC	<LQ	<LQ	$1,37 \pm 0,01$
PC 5.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	$1,42 \pm 0,01$
PC 5.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

NC = Não coletado. <LQ $\leq 0,43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 5A. Concentração de Co em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Co				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	1,89 ± 0,15	0,82 ± 0,08	1,55 ± 0,11	2,66 ± 0,05	1,35 ± 0,03
PM 1.0 F	1,64 ± 0,22	0,67 ± 0,08	0,74 ± 0,09	2,36 ± 0,03	<LQ
PM 1.1	NC	0,66 ± 0,03	NC	3,51 ± 0,12	NC
PM 1.2	NC	1,46 ± 0,13	NC	2,98 ± 0,13	1,84 ± 0,1
PM 1.3	NC	3,11 ± 0,35	NC	NC	3,33 ± 0,06
PM 1.4	NC	2,85 ± 0,05	NC	NC	2,48 ± 0,11
PT 2.1	NC	0,46 ± 0,04	0,97 ± 0,19	2,45 ± 0,01	2,36 ± 0,15
PT 2.2	1,38 ± 0,21	0,3 ± 0,07	NC	2,41 ± 0,1	3,03 ± 0,02
PT 2.3	8,57 ± 0,87	0,19 ± 0,07	5,52 ± 0,08	4,5 ± 0,05	1,89 ± 0,12
PC 3.0	3,39 ± 0,15	1,42 ± 0,3	2,3 ± 0,18	3,72 ± 0,01	2,37 ± 0,05
PC 3.0 F	2,64 ± 0,26	0,33 ± 0,06	2,3 ± 0,08	2,63 ± 0,04	0,88 ± 0,11
PC 3.1	3,02 ± 0,2	1,71 ± 0,22	1,92 ± 0,18	3,73 ± 0,09	2,4 ± 0,02
PC 3.2	1,1 ± 0,07	6,63 ± 0,23	5,54 ± 0,48	6,98 ± 0,06	4,28 ± 0,09
PC 3.3	1,13 ± 0,06	0,11 ± 0,01	<LQ	1,68 ± 0,05	2,43 ± 0,33
PC 3.4	5,2 ± 0,09	4,83 ± 0,14	4 ± 0,05	5,38 ± 0,21	4,37 ± 0,24
PC 4.0	4,05 ± 0,2	<LQ	<LQ	1,61 ± 0,02	0,22 ± 0,04
PC 4.0 F	0,42 ± 0,01	0,07 ± 0,01	<LQ	1,58 ± 0,04	0,26 ± 0,07
PC 4.1	2,06 ± 0,06	2,38 ± 0,2	<LQ	1,91 ± 0,07	2,13 ± 0,05
PC 4.2	0,84 ± 0,04	0,56 ± 0,08	3,17 ± 0,29	4,03 ± 0,23	1,16 ± 0,05
PC 4.3	2,91 ± 0,02	1,11 ± 0,08	<LQ	1,6 ± 0,08	4,68 ± 0,09
PC 4.4	2,29 ± 0,14	0,49 ± 0,11	3,41 ± 0,11	5,15 ± 0,02	4,58 ± 0,26
PC 5.0	0,29 ± 0,02	2,58 ± 0,13	1,76 ± 0,11	3,84 ± 0,06	0,25 ± 0,09
PC 5.0 F	1,6 ± 0,09	0,22 ± 0,02	1,51 ± 0,15	3,41 ± 0,08	<LQ
PC 5.1	4,18 ± 0,32	3,12 ± 0,34	2,49 ± 0,12	4,47 ± 0,08	0,38 ± 0,04
PC 5.2	2,59 ± 0,22	NC	<LQ	4,36 ± 0,21	2,06 ± 0,06
PC 5.3	1,06 ± 0,18	1,1 ± 0,21	1,45 ± 0,02	2,15 ± 0,14	2,51 ± 0,12
PC 5.4	4,28 ± 0,25	1,48 ± 0,09	4,74 ± 0,26	5,54 ± 0,15	3,66 ± 0,02

NC = Não coletado. <LQ ≤ 0,09 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 6A. Concentração de Mo em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Mo				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	<LQ	$0,59 \pm 0,09$	<LQ	$1,79 \pm 0,02$	<LQ
PM 1.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	$1,75 \pm 0,01$	<LQ
PM 1.1	NC	<LQ	NC	$1,8 \pm 0,01$	NC
PM 1.2	NC	<LQ	NC	$1,81 \pm 0,01$	<LQ
PM 1.3	NC	$2,34 \pm 0,46$	NC	NC	$2,11 \pm 0,09$
PM 1.4	NC	<LQ	NC	NC	<LQ
PT 2.1	NC	<LQ	<LQ	$2,11 \pm 0,01$	$1,79 \pm 0,04$
PT 2.2	<LQ	<LQ	NC	$2,54 \pm 0,05$	$1,87 \pm 0$
PT 2.3	<LQ	<LQ	<LQ	$0,63 \pm 0,04$	<LQ
PC 3.0	<LQ	<LQ	<LQ	$1,99 \pm 0$	<LQ
PC 3.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	$1,9 \pm 0$	<LQ
PC 3.1	<LQ	<LQ	<LQ	$1,85 \pm 0,01$	<LQ
PC 3.2	<LQ	$0,7 \pm 0,05$	<LQ	$2,11 \pm 0,01$	<LQ
PC 3.3	<LQ	<LQ	<LQ	$1,69 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$
PC 3.4	$0,64 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,04$	<LQ	$2,11 \pm 0,03$	<Lq
PC 4.0	$1,02 \pm 0,06$	<LQ	<LQ	$1,69 \pm 0,02$	<LQ
PC 4.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	$1,68 \pm 0,04$	<LQ
PC 4.1	<LQ	<LQ	<LQ	$1,74 \pm 0,04$	$1,71 \pm 0,02$
PC 4.2	<LQ	<LQ	<LQ	$1,97 \pm 0,01$	<LQ
PC 4.3	<LQ	<LQ	<LQ	$1,8 \pm 0,03$	$1,92 \pm 0,05$
PC 4.4	<LQ	<LQ	<LQ	$2 \pm 0,02$	<LQ
PC 5.0	<LQ	$0,55 \pm 0,06$	<LQ	$1,99 \pm 0,02$	<LQ
PC 5.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	$2,02 \pm 0,02$	<LQ
PC 5.1	<LQ	$0,47 \pm 0,05$	<LQ	$2,14 \pm 0$	<LQ
PC 5.2	$0,96 \pm 0,11$	NC	<LQ	$2,05 \pm 0,08$	$1,7 \pm 0,03$
PC 5.3	<LQ	<LQ	<LQ	$1,75 \pm 0,14$	$1,74 \pm 0,05$
PC 5.4	<LQ	<LQ	<LQ	$2,07 \pm 0,02$	<LQ

NC = Not collected. <LQ $\leq 0,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 7A. Concentração de V em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	V				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	31,45 ± 2,27	23,81 ± 2,16	34,99 ± 3,56	23,77 ± 0,23	15,98 ± 0,08
PM 1.0 F	29,53 ± 4,76	22,53 ± 1,41	20,31 ± 1,26	19,06 ± 0,58	7,94 ± 0,3
PM 1.1	NC	19,22 ± 0,59	NC	30,93 ± 0,66	NC
PM 1.2	NC	31,77 ± 2,61	NC	31,14 ± 2,49	15,7 ± 0,7
PM 1.3	NC	97,88 ± 7,11	NC	NC	33,63 ± 2,01
PM 1.4	NC	44,99 ± 0,54	NC	NC	22,65 ± 0,61
PT 2.1	NC	25,38 ± 0,62	41,86 ± 9,32	29,01 ± 2,51	30,6 ± 3,87
PT 2.2	57,54 ± 8,72	23,78 ± 3,92	NC	32,96 ± 1,97	27,28 ± 0,46
PT 2.3	110,57 ± 14,17	27,4 ± 7,52	99,15 ± 2,27	33,68 ± 0,55	18,46 ± 0,85
PC 3.0	88,45 ± 4,97	59,97 ± 9,15	92,39 ± 9,14	60,91 ± 0,02	37,87 ± 0,76
PC 3.0 F	94,38 ± 9,43	19,06 ± 1,9	69,23 ± 3,13	40,23 ± 1,72	23,12 ± 2,49
PC 3.1	74,57 ± 4,54	62,26 ± 6,46	63,84 ± 5,59	46,48 ± 1,1	25,45 ± 0,54
PC 3.2	24,82 ± 1,04	99,63 ± 1,41	102,64 ± 2,62	80,51 ± 1,72	36,08 ± 0,43
PC 3.3	32,51 ± 2,09	11,32 ± 1,53	17,41 ± 0,2	12,47 ± 0,72	25,01 ± 0,3
PC 3.4	68,76 ± 0,96	76,47 ± 0,87	73,99 ± 3,72	58 ± 3,17	34,22 ± 1,19
PC 4.0	107,95 ± 6,59	6,51 ± 0,56	7,32 ± 0,64	8,28 ± 1,01	6,18 ± 0,9
PC 4.0 F	12,75 ± 0,37	11,44 ± 0,04	8,24 ± 1,02	8,24 ± 0,53	8,49 ± 1,52
PC 4.1	65,94 ± 2,12	65,72 ± 5,61	23,49 ± 4,22	18,92 ± 1,93	27,74 ± 2,16
PC 4.2	15,69 ± 1,2	26,48 ± 2,69	80,43 ± 8,37	46,76 ± 3,43	15,01 ± 0,31
PC 4.3	62,03 ± 1	44,46 ± 2,5	15,06 ± 0,84	9,51 ± 0,42	46,64 ± 2,41
PC 4.4	47,83 ± 4,4	17,05 ± 3,54	56,73 ± 1,98	53,49 ± 0,4	35,18 ± 0,23
PC 5.0	7,41 ± 0,79	78,62 ± 3,91	68,75 ± 3,65	64,59 ± 2,92	22,35 ± 2,08
PC 5.0 F	36,68 ± 2,1	11,64 ± 0,85	49,35 ± 5,41	55,13 ± 1,94	16,14 ± 0,48
PC 5.1	90,95 ± 3,61	81,75 ± 9,7	53,64 ± 2,13	59,08 ± 1,52	12,38 ± 1
PC 5.2	126,14 ± 14,25	NC	19,57 ± 0,94	48,73 ± 4,12	31,44 ± 3,52
PC 5.3	26,82 ± 1,29	31,59 ± 1,11	44,1 ± 1,35	23,23 ± 0,26	38,03 ± 3,36
PC 5.4	70,08 ± 3,8	28,19 ± 1,8	88,94 ± 4,36	62,6 ± 1,8	32,56 ± 0,2

NC = Não coletado.

Tabela 8A. Concentração de Zn em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Zn				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	5,59 ± 0,58	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM 1.0 F	7,4 ± 1,28	<LQ	11,3 ± 14,36	<LQ	<LQ
PM 1.1	NC	<LQ	NC	9,05 ± 2,73	NC
PM 1.2	NC	<LQ	NC	<LQ	<LQ
PM 1.3	NC	<LQ	NC	NC	<LQ
PM 1.4	NC	17,67 ± 0,23	NC	NC	<LQ
PT 2.1	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT 2.2	4,16 ± 0,65	<LQ	NC	<LQ	3,27 ± 0,56
PT 2.3	59,86 ± 7,39	<LQ	41,65 ± 3,07	11,42 ± 0,86	<LQ
PC 3.0	47 ± 2,64	31,77 ± 5,71	31,63 ± 6,17	30,84 ± 0,68	15,18 ± 0,71
PC 3.0 F	43,19 ± 4,58	<LQ	41,49 ± 5,84	14,8 ± 1,13	4,25 ± 1,52
PC 3.1	43,3 ± 3,04	37,44 ± 5,71	20,37 ± 2,87	38,83 ± 0,95	16,18 ± 0,67
PC 3.2	11,15 ± 0,79	60,48 ± 5,46	90,05 ± 4,09	55,57 ± 1,42	21,51 ± 0,12
PC 3.3	9,56 ± 1,4	<LQ	<LQ	<LQ	6,82 ± 1,86
PC 3.4	33,06 ± 0,22	28,72 ± 1,58	27,6 ± 2,71	29,73 ± 4,97	11,76 ± 1,18
PC 4.0	48,64 ± 2,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.0 F	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC 4.1	41,1 ± 2,1	57,28 ± 4,5	<LQ	<LQ	9,74 ± 2,08
PC 4.2	9,3 ± 0,67	21,05 ± 1,98	35,57 ± 5,07	36,73 ± 6,72	6,75 ± 0,05
PC 4.3	28,49 ± 1,94	<LQ	<LQ	<LQ	22,13 ± 0,36
PC 4.4	20,65 ± 1,27	<LQ	<LQ	26,26 ± 0,52	15,74 ± 0,52
PC 5.0	<LQ	40,7 ± 7,87	<LQ	35,37 ± 1,71	9,46 ± 1,09
PC 5.0 F	21,32 ± 0,65	<LQ	<LQ	27,41 ± 2,41	4,93 ± 1,31
PC 5.1	66,21 ± 7	49,94 ± 5,92	34,79 ± 4,01	54,45 ± 2,38	<LQ
PC 5.2	210,56 ± 1,34	NC	<LQ	46,91 ± 5,9	4,64 ± 1,38
PC 5.3	9,32 ± 0,34	<LQ	10,14 ± 3,49	<LQ	4 ± 1,07
PC 5.4	37,19 ± 1,6	<LQ	<LQ	31,75 ± 2,82	11,89 ± 1,02

NC = Não coletado. < LQ ≤ 2,3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 9A. Concentração de Fe em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Fe				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	16807,41 ± 2559,26	16602,08 ± 1604,83	19602,9 ± 1681,99	18492,03 ± 1948,27	14828,43 ± 549,73
PM 1.0 F	12327,01 ± 2229,32	6635,03 ± 103,19	13675,68 ± 2097,4	15675,21 ± 2786,33	11092,85 ± 628,93
PM 1.1	NC	10268,18 ± 1009,71	NC	28533,84 ± 1032,7	NC
PM 1.2	NC	12678,86 ± 1360,07	NC	24447,96 ± 2204,54	16613,85 ± 473,03
PM 1.3	NC	33038,42 ± 97,2	NC	NC	14074,96 ± 1262,72
PM 1.4	NC	25060,36 ± 850,58	NC	NC	19815,79 ± 600,19
PT 2.1	NC	6464,92 ± 909,11	18518,28 ± 312,48	13438,22 ± 91,85	12436,53 ± 1572,04
PT 2.2	24306,25 ± 0	6454,83 ± 529,61	NC	18713,3 ± 1447,26	13687,31 ± 205,23
PT 2.3	42860,55 ± 1588,5	7506,14 ± 901,37	47554,95 ± 2362,23	49427,1 ± 7311,78	15815,25 ± 1301,01
PC 3.0	52041,99 ± 4835,91	56002,6 ± 6759,16	73175,5 ± 10135,4	65358,89 ± 10807,04	4897,79 ± 272,71
PC 3.0 F	59559,11 ± 6043,6	8880,65 ± 517,65	51447,23 ± 7013,27	53901,61 ± 2748,11	34234,37 ± 6390,99
PC 3.1	41459,51 ± 1674,09	43262,82 ± 4479,55	37420,26 ± 2194,26	40181,74 ± 68,3	27110,44 ± 579,2
PC 3.2	12305,09 ± 1926,08	51386,32 ± 3868,99	57518,2 ± 2463	74026,13 ± 2032,61	32741,93 ± 33215,26
PC 3.3	20743,74 ± 1619,76	2620,44 ± 275,28	7859,02 ± 198,11	9348,88 ± 1935,86	15575,18 ± 4879,56
PC 3.4	37254,11 ± 2831,48	24969,63 ± 616,72	34465,22 ± 1224,18	46811,14 ± 5473,78	33806,28 ± 432,24
PC 4.0	62370,19 ± 3976,78	1269,94 ± 252,14	5146,31 ± 666,69	6422,5 ± 1781,63	5107,58 ± 238,96
PC 4.0 F	4520,66 ± 1274,86	4477,27 ± 432,31	4886,16 ± 372,41	6103,75 ± 144,38	6305,65 ± 88,74
PC 4.1	44028,22 ± 1087,63	47143,21 ± 2955,12	13105,94 ± 2691,73	17264,46 ± 2988,18	13843,59 ± 77,35
PC 4.2	11402,51 ± 1333,86	26000,83 ± 2402,48	41366,08 ± 2039,04	37109,31 ± 4872,13	20762,7 ± 82,35
PC 4.3	31555,28 ± 2423,28	<LQ	7336,13 ± 844,82	6107,22 ± 280,58	26885,31 ± 33,86
PC 4.4	25418,2 ± 4126,88	<LQ	30174,57 ± 1100,48	58285,42 ± 2008,11	48238,96 ± 893,8
PC 5.0	2230,29 ± 375,68	45622,32 ± 8941,85	54080,17 ± 2181,6	80854,4 ± 4297,59	32877,61 ± 3547,43
PC 5.0 F	27079,31 ± 516,18	33999,42 ± 6264,41	34181,45 ± 2963,37	66998,72 ± 1009,24	19191,67 ± 6676,44
PC 5.1	36629,21 ± 5985,81	42238,27 ± 2422,78	30759,82 ± 2143,41	62143,01 ± 3249,16	9233,77 ± 1590,06
PC 5.2	39336,8 ± 1092,3	NC	12546,87 ± 778,11	49307,85 ± 1930,07	13190,11 ± 549,47
PC 5.3	10972,92 ± 1191,6	15159,2 ± 4011,42	21750,69 ± 3778,66	15564,64 ± 260,69	16022,01 ± 2297,12
PC 5.4	39024,66 ± 2951,09	12459,75 ± 12459,75	49001,91 ± 2767,72	48718,41 ± 2911,97	30582,04 ± 3015,91

NC = Não coletado. <LQ ≤ 733 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 10A. Concentração de Mn em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Mn				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	215,46 ± 10,88	204,62 ± 7,99	217,94 ± 2,87	251,27 ± 4,71	191,41 ± 33,108
PM 1.0 F	149,04 ± 2,88	125,49 ± 15,12	184,34 ± 2,39	195,23 ± 4,94	126,56 ± 1,155
PM 1.1	NC	287,79 ± 24,2	NC	15,51 ± 22,64	NC
PM 1.2	NC	228,21 ± 23,28	NC	200,17 ± 10,6	324,02 ± 4,856
PM 1.3	NC	800,07 ± 115,08	NC	NC	221,39 ± 12,126
PM 1.4	NC	222,78 ± 13,37	NC	NC	197,85 ± 3,962
PT 2.1	NC	66,14 ± 7,93	356,24 ± 7,59	167,41 ± 4,87	210,23 ± 12,674
PT 2.2	230,19 ± 6,56	214,75 ± 12,89	NC	330,83 ± 0,96	266,02 ± 0,254
PT 2.3	586,26 ± 6,44	104,56 ± 14,7	668,18 ± 12,09	569,18 ± 9,06	285,22 ± 6,26
PC 3.0	298,56 ± 13,97	320,64 ± 14,08	405,7 ± 22,89	374,78 ± 5,64	357,5 ± 12,941
PC 3.0 F	440,15 ± 33,8	35,38 ± 4,76	447,4 ± 3,93	223,45 ± 1,57	156,64 ± 16,614
PC 3.1	305,2 ± 9,16	359,74 ± 11,55	327,07 ± 37,29	336,93 ± 0,03	327,68 ± 4,662
PC 3.2	83,07 ± 2,22	686,98 ± 4,76	625,24 ± 8,37	661,64 ± 1,36	379,03 ± 3,167
PC 3.3	146,63 ± 24,86	<LQ	46,95 ± 2,05	38,18 ± 3,5	136,7 ± 2,393
PC 3.4	310,39 ± 23,08	383,21 ± 18,95	404,98 ± 5,54	335,05 ± 19,19	423,21 ± 12,35
PC 4.0	411,47 ± 20,74	<LQ	33,99 ± 1,45	24,2 ± 2,89	22,95 ± 3,58
PC 4.0 F	<LQ	<LQ	24,99 ± 1,51	27,39 ± 0,94	32,99 ± 3,172
PC 4.1	249,66 ± 12,23	464,78 ± 7,75	122,13 ± 17,42	97,45 ± 20,3	107,94 ± 5,313
PC 4.2	54,66 ± 0,78	239,07 ± 21,64	444,03 ± 31,53	304,95 ± 4,17	155,08 ± 2,493
PC 4.3	382,02 ± 15,48	188,57 ± 13,91	40,81 ± 1,86	20,43 ± 1,46	329,94 ± 8,891
PC 4.4	229,38 ± 1,85	34,07 ± 1,14	398,31 ± 13,44	373,31 ± 1,9	398,92 ± 9,94
PC 5.0	<LQ	320,24 ± 27,29	254,78 ± 5,29	336,41 ± 16,18	198,29 ± 4,884
PC 5.0 F	71,98 ± 31,95	168,08 ± 209,79	180,46 ± 7,24	253,1 ± 0,33	117,09 ± 4,541
PC 5.1	358,22 ± 13,51	365,76 ± 4,02	354,68 ± 5,7	352,21 ± 23,22	70,2 ± 5,457
PC 5.2	83,6 ± 10,99	NC	87,88 ± 1,64	260,84 ± 42,29	102,88 ± 2,496
PC 5.3	77,97 ± 8,01	98,58 ± 13,21	169,57 ± 5,44	111,86 ± 8,04	165,87 ± 3,223
PC 5.4	373,16 ± 19,88	124,99 ± 12,99	407,75 ± 69,05	<LQ	329,38 ± 9,793

NC = Não coletado. <LQ ≤ 37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 11A. Concentração de Ni em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

	Ni				
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	13,3 ± 1,2	10,33 ± 0,37	4,05 ± 0,30	6,49 ± 0,29	7,75 ± 0,35
PM 1.0 F	13,7 ± 1,8	6,71 ± 0,56	4,35 ± 0,47	5,887 ± 0,076	3,67 ± 0,12
PM 1.1	NC	9,22 ± 0,25	NC	7,46 ± 0,50	NC
PM 1.2	NC	8,68 ± 0,98	NC	5,53 ± 0,48	8,50 ± 0,58
PM 1.3	NC	10,2 ± 1,1	NC	NC	7,58 ± 0,16
PM 1.4	NC	14,87 ± 0,28	NC	NC	9,84 ± 0,62
PT 2.1	NC	2,37 ± 0,52	1,63 ± 0,23	5,66 ± 0,15	4,29 ± 0,31
PT 2.2	2,06 ± 0,41	2,50 ± 0,51	NC	3,01 ± 0,14	6,33 ± 0,14
PT 2.3	22,9 ± 2,4	1,77 ± 0,50	8,01 ± 0,31	11,14 ± 0,31	7,75 ± 0,50
PC 3.0	9,28 ± 0,46	2,577 ± 0,091	1,87 ± 0,24	5,187 ± 0,035	5,66 ± 0,19
PC 3.0 F	7,23 ± 0,61	<LQ	3,81 ± 0,24	3,08 ± 0,11	2,19 ± 0,25
PC 3.1	12,57 ± 0,72	8,1 ± 1,2	2,72 ± 0,34	6,31 ± 0,22	7,272 ± 0,042
PC 3.2	2,90 ± 0,14	20,7 ± 1,2	11,14 ± 0,91	10,558 ± 0,016	9,32 ± 0,47
PC 3.3	2,98 ± 0,21	<LQ	<LQ	1,4934 ± 0,0043	3,15 ± 0,59
PC 3.4	14,14 ± 0,12	14,39 ± 0,86	6,09 ± 0,16	8,07 ± 0,68	10,29 ± 0,58
PC 4.0	10,32 ± 0,44	<LQ	<LQ	1,340 ± 0,093	<LQ
PC 4.0 F	0,498 ± 0,057	<LQ	<LQ	1,461 ± 0,058	0,620 ± 0,016
PC 4.1	6,07 ± 0,16	10,29 ± 0,67	<LQ	1,985 ± 0,098	2,67 ± 0,13
PC 4.2	2,261 ± 0,084	1,72 ± 0,46	3,709 ± 0,060	5,72 ± 0,50	3,706 ± 0,079
PC 4.3	7,87 ± 0,38	2,76 ± 0,52	<LQ	1,49 ± 0,16	7,253 ± 0,071
PC 4.4	6,83 ± 0,50	<LQ	5,39 ± 0,27	8,16 ± 0,10	11,2 ± 1,1
PC 5.0	0,474 ± 0,066	6,97 ± 0,41	2,54 ± 0,19	5,308 ± 0,064	0,90 ± 0,13
PC 5.0 F	5,9 ± 1,3	<LQ	2,37 ± 0,12	4,55 ± 0,13	<LQ
PC 5.1	16,9 ± 1,8	9,2 ± 1,2	3,14 ± 0,23	6,656 ± 0,062	0,707 ± 0,076
PC 5.2	5,28 ± 0,50	NC	<LQ	6,66 ± 0,22	2,82 ± 0,28
PC 5.3	2,54 ± 0,14	1,35 ± 0,21	2,086 ± 0,065	2,149 ± 0,012	3,11 ± 0,17
PC 5.4	13,35 ± 0,71	3,54 ± 0,29	7,46 ± 0,65	8,85 ± 0,54	8,701 ± 0,050

NC = Não coletado. <LQ ≤ 0,36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabela 12A. Concentração de Al em $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ nas amostras de sedimento marinho coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

Al					
	1C	2C	3C	4C	5C
PM 1.0	1811,93 ± 19,1	1330,8 ± 75,24	4346,83 ± 480,87	3283,83 ± 75,6	2724,67 ± 231,8
PM 1.0 F	1293,77 ± 112,46	1015,08 ± 27,42	2642,9 ± 368,97	2691,27 ± 591,71	1877,19 ± 242,32
PM 1.1	NC	1442,39 ± 64,28	NC	12205,89 ± 145,67	NC
PM 1.2	NC	2878,28 ± 97,37	NC	4778,03 ± 816,18	6461,5 ± 103,93
PM 1.3	NC	2080,59 ± 150,7	NC	NC	4415,42 ± 584,13
PM 1.4	NC	10574,78 ± 551,6	NC	NC	14958,1 ± 187,93
PT 2.1	NC	1156,85 ± 17,81	4411,4 ± 663,57	3907,11 ± 566,8	2289,12 ± 373,84
PT 2.2	2232,84 ± 341,47	602,54 ± 328,11	NC	3960,42 ± 129,41	4958,25 ± 551,62
PT 2.3	38772,84 ± 2539,19	871,69 ± 213,38	41790,43 ± 4994,04	38294,16 ± 10422,75	8086,61 ± 1173,81
PC 3.0	9922,61 ± 1035,56	5115,78 ± 294,64	10274,06 ± 1312,1	15602,75 ± 2907,58	2007,34 ± 100,01
PC 3.0 F	9162,76 ± 649,58	1753,48 ± 259,9	14178,41 ± 2038,74	10389,67 ± 462,85	5751,92 ± 828,7
PC 3.1	11406,07 ± 197,35	10864,6 ± 48,6	13690,97 ± 1246,34	21911,48 ± 2421,42	16810,2 ± 1238,89
PC 3.2	5036,42 ± 0	47254,84 ± 517,19	65996,69 ± 5016,26	57323,25 ± 2394,55	20896,53 ± 25000,27
PC 3.3	8637,25 ± 720,52	1586,85 ± 31,13	4139,34 ± 304,79	4232,45 ± 252,25	7173,2 ± 1454,51
PC 3.4	21172,21 ± 1992,13	2558,12 ± 91,65	29746,79 ± 2882,27	32905,09 ± 8143,85	28731,79 ± 1939,2
PC 4.0	10620,44 ± 974,45	179,11 ± 111,03	3666,76 ± 288,05	3050,19 ± 743,07	1915,98 ± 91,48
PC 4.0 F	1030,01 ± 181,35	1315,24 ± 51,66	2004,69 ± 78,63	3534,23 ± 424,1	2147,72 ± 47,24
PC 4.1	10899,18 ± 1074,24	13566,26 ± 498,04	3825,18 ± 174,08	5861,43 ± 1571,7	4601,12 ± 214,52
PC 4.2	4481,11 ± 646,32	5170,19 ± 493,84	37177,82 ± 3209,67	26883,68 ± 17,24	9138,43 ± 160,47
PC 4.3	14295,79 ± 2036,42	3235,8 ± 474,22	4873,74 ± 333,1	4219,28 ± 706,39	24795,83 ± 2442,08
PC 4.4	11468,08 ± 616,66	2781,89 ± 140,03	24258,32 ± 3222,18	44548,6 ± 5072,8	33884,52 ± 2047,77
PC 5.0	1133,99 ± 361,67	11049,74 ± 363,66	15080,24 ± 1305,68	21552,83 ± 2266,8	11279,64 ± 177,63
PC 5.0 F	5990,88 ± 344,04	11321,45 ± 226,69	9622,65 ± 1011,3	19518,1 ± 464,46	8530,48 ± 3281,33
PC 5.1	12153,19 ± 544,38	12605,51 ± 272,86	22774,42 ± 1864,99	29994,22 ± 3048,23	3314,37 ± 762,68
PC 5.2	30247,59 ± 2085,53	NC	4991,46 ± 598,22	34450,28 ± 3384,87	3856,91 ± 286,81
PC 5.3	2613,67 ± 145,77	3634,6 ± 537,1	10267,49 ± 2570,78	4188,25 ± 143,41	4194,42 ± 906,77
PC 5.4	25603,56 ± 276,47	6305,88 ± 839,98	42662,56 ± 2592,69	34811,74 ± 5398,03	25501,98 ± 3557,07

NC = Não coletado.

APÊNDICE B: CORRELAÇÃO DE PEARSON PARA AVALIAR A RELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS COM TEOR DE FINOS, DE MATÉRIA ORGÂNICA, DE CARBONATO E pH PRESENTE NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO DOS GRUPOS A E B.

Tabela 1B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo A referentes a campanha 1.

	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,97	1,00															
Pb	0,96	0,95	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	0,31	0,36	0,19	-	1,00												
Ni	0,40	0,41	0,46	-0,23	1,00												
Co	0,95	0,93	0,96	0,24	0,61	1,00											
Mo	0,70	0,64	0,67	0,49	0,22	0,63	1,00										
V	0,99	0,97	0,96	0,24	0,40	0,95	0,58	1,00									
Zn	0,96	0,92	0,92	0,28	0,31	0,92	0,51	0,98	1,00								
Fe	0,97	0,94	0,93	0,20	0,35	0,92	0,53	0,99	0,99	1,00							
Mn	0,92	0,94	0,89	0,09	0,56	0,90	0,50	0,94	0,86	0,92	1,00						
% Areia fina e muito fina	0,41	0,38	0,45	-0,41	0,77	0,60	-0,11	0,49	0,49	0,51	0,57	1,00					
% Finos	0,09	0,18	0,13	-0,37	0,70	0,26	-0,10	0,12	0,01	0,11	0,39	0,64	1,00				
pH	-0,64	-0,57	-0,77	0,41	-0,63	-0,72	-0,34	-0,66	-0,63	-0,65	-0,65	-0,68	-0,25	1,00			
% CaCO ₃	-0,15	-0,07	-0,19	-0,06	0,67	0,02	-0,13	-0,16	-0,26	-0,20	0,12	0,33	0,68	0,12	1,00		
% MO	0,50	0,45	0,54	-0,27	0,82	0,67	0,04	0,56	0,56	0,55	0,59	0,88	0,36	-0,76	0,33	1,00	



Tabela 2B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo B referentes a campanha 1.

Correlação Negativa ← → Correlação Positiva

	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	%Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,32	1,00															
Pb	-0,05	0,56	1,00														
Cd	0,54	0,02	-0,10	1,00													
Cu	0,14	0,94	0,39	-0,11	1,00												
Ni	0,62	0,86	0,31	0,21	0,80	1,00											
Co	0,39	0,93	0,44	0,04	0,92	0,95	1,00										
Mo	-0,25	0,34	0,23	-0,08	0,35	0,02	0,14	1,00									
V	0,42	0,87	0,55	0,11	0,73	0,66	0,69	0,52	1,00								
Zn	0,11	0,51	0,26	0,01	0,44	0,20	0,25	0,77	0,80	1,00							
Fe	0,59	0,80	0,28	0,29	0,64	0,71	0,69	0,30	0,84	0,51	1,00						
Mn	0,52	0,81	0,40	0,12	0,74	0,88	0,88	-0,20	0,56	-0,01	0,70	1,00					
% Areia fina e muito fina	0,59	0,31	-0,10	0,31	0,19	0,53	0,41	-0,04	0,30	0,15	0,43	0,32	1,00				
% Finos	0,82	0,48	0,19	0,65	0,34	0,72	0,55	0,03	0,52	0,25	0,51	0,49	0,65	1,00			
pH	0,02	-0,60	-0,42	-0,08	-0,50	-0,29	-0,39	-0,70	-0,67	-0,65	-0,56	-0,21	-0,19	-0,24	1,00		
% CaCO ₃	0,54	0,38	0,31	-	0,24	0,65	0,49	-0,28	0,25	-0,11	0,40	0,55	0,63	0,44	0,02	1,00	
% MO	0,41	0,88	0,74	-	0,80	0,91	0,93	0,18	0,68	0,24	0,76	0,78	0,82	0,66	-0,45	0,59	1,00

Tabela 3B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo A referentes a campanha 2.

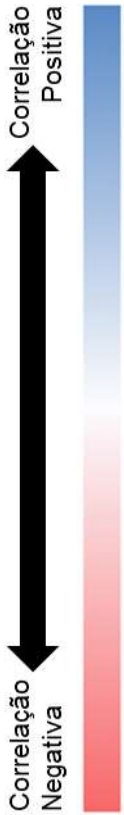
	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,74	1,00															
Pb	0,91	0,76	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	-	-	-	-	1,00												
Ni	0,37	0,33	0,33	-	1,00												
Co	0,87	0,93	0,83	-	0,57	1,00											
Mo	0,36	0,55	0,37	-	0,81	0,64	1,00										
V	0,94	0,91	0,90	-	0,43	0,98	0,50	1,00									
Zn	0,93	0,92	0,90	-	0,26	0,92	0,39	0,97	1,00								
Fe	0,85	0,67	0,74	-	0,17	0,74	0,26	0,81	0,84	1,00							
Mn	0,86	0,69	0,74	-	0,57	0,85	0,54	0,84	0,80	0,90	1,00						
% Areia fina e muito fina	0,80	0,64	0,73	-	0,79	0,84	0,78	0,80	0,70	0,69	0,90	1,00					
% Finos	0,72	0,16	0,62	-	-0,07	0,31	-0,22	0,48	0,54	0,67	0,53	0,39	1,00				
pH	-0,14	-0,21	-0,08	-	0,11	-0,19	-0,16	-0,19	-0,13	-0,34	-0,16	-0,09	0,11	1,00			
% CaCO ₃	0,52	0,19	0,42	-	0,89	0,51	0,53	0,45	0,29	0,29	0,63	0,79	0,31	0,22	1,00		
% MO	0,56	0,70	0,45	-	0,80	0,83	0,77	0,71	0,57	0,51	0,76	0,80	-0,06	-0,26	0,64	1,00	

Tabela 4B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo B referentes a campanha 2.

Correlação Negativa ← → Correlação Positiva


	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,26	1,00															
Pb	0,30	0,73	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	0,09	0,96	0,69	-	1,00												
Ni	0,42	0,84	0,51	-	0,77	1,00											
Co	0,44	0,94	0,75	-	0,88	0,90	1,00										
Mo	0,79	0,30	0,32	-	0,21	0,40	0,50	1,00									
V	0,79	0,76	0,67	-	0,61	0,77	0,88	0,71	1,00								
Zn	0,39	0,76	0,46	-	0,65	0,66	0,70	0,09	0,70	1,00							
Fe	0,68	0,68	0,45	-	0,56	0,73	0,73	0,39	0,82	0,90	1,00						
Mn	0,83	0,64	0,49	-	0,53	0,76	0,76	0,78	0,90	0,57	0,78	1,00					
% Areia fina e muito fina	0,27	0,34	0,01	-	0,20	0,51	0,34	-0,10	0,36	0,72	0,69	0,34	1,00				
% Finos	0,26	0,44	0,21	-	0,35	0,42	0,39	-0,06	0,42	0,82	0,73	0,41	0,70	1,00			
pH	-0,10	-0,53	-0,34	-	-0,51	-0,34	-0,51	-0,15	-0,39	-0,49	-0,38	-0,25	-0,21	-0,20	1,00		
% CaCO ₃	0,29	-0,03	-0,41	-	-0,04	0,50	0,08	-0,04	0,07	0,08	0,20	0,31	0,29	0,01	0,19	1,00	
% MO	0,39	0,78	0,37	-	0,69	0,83	0,77	0,30	0,71	0,74	0,76	0,65	0,53	0,54	-0,23	0,50	1,00

Tabela 5B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo A referentes a campanha 3.




	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,94	1,00															
Pb	0,97	0,98	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	-	-	-	-	1,00												
Ni	0,33	0,47	0,43	-	0,34	0,94											
Co	0,93	0,97	0,97	-	0,59	1,00											
Mo	-	-	-	-	-	-	1,00										
V	0,99	0,97	0,98	-	0,34	0,94	0,63	1,00									
Zn	0,69	0,55	0,64	-	0,33	0,64	0,99	0,64	1,00								
Fe	0,98	0,95	0,95	-	0,27	0,90	0,90	0,64	1,00								
Mn	0,91	0,90	0,92	-	0,59	0,95	0,90	0,84	0,87	1,00							
% Areia fina e muito fina	0,65	0,74	0,67	-	0,68	0,72	0,70	0,53	0,70	0,77	1,00						
% Finos	0,05	-0,02	-0,01	-	0,61	0,09	0,00	0,47	0,00	0,31	0,50	1,00					
pH	-0,24	-0,05	-0,23	-	0,39	-0,07	-0,15	-0,14	-0,15	-0,01	0,38	0,35	1,00				
% CaCO₃	0,04	0,14	0,15	-	0,87	0,29	-0,06	0,25	-0,06	0,34	0,42	0,65	0,22	1,00			
% MO	0,19	0,39	0,38	-	0,75	0,49	0,11	0,19	0,11	0,43	0,34	0,12	0,09	0,80	1,00		

Tabela 6B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo B referentes a campanha 3.




	As	Cr	Pb	Cd	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	%Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																		
Cr	0,59	1,00																	
Pb	0,31	0,78	1,00																
Cd	-	-	-	1,00															
Cu	0,48	0,96	0,75	1,00	1,00														
Ni	0,55	0,99	0,78	0,93	1,00	1,00													
Co	0,57	0,99	0,75	0,93	0,97	1,00	1,00												
Mo	-	-	-	-	-	-	-	1,00											
V	0,67	0,97	0,75	0,91	0,93	0,97	0,97	1,00											
Zn	0,54	0,75	0,65	0,83	0,73	0,68	0,68	0,72	1,00										
Fe	0,73	0,96	0,73	0,91	0,93	0,95	0,95	0,98	0,74	1,00									
Mn	0,58	0,92	0,70	0,86	0,90	0,93	0,93	0,95	0,73	0,92	1,00								
% Areia fina e muito fina	0,34	0,73	0,43	0,72	0,77	0,73	0,73	0,63	0,54	0,62	0,63	1,00							
% Finos	0,81	0,38	0,08	0,20	0,35	0,40	0,40	0,48	0,16	0,54	0,37	0,18	1,00						
pH	-0,21	-0,11	0,35	-0,20	-0,11	-0,07	-0,07	-0,03	-0,16	-0,13	0,05	-0,30	-0,18	1,00					
% CaCO ₃	0,40	0,22	0,06	-0,01	0,26	0,29	0,29	0,31	-0,12	0,30	0,38	0,22	0,66	0,17	1,00				
% MO	0,54	0,96	0,84	0,90	0,94	0,97	0,97	0,93	0,68	0,91	0,88	0,66	0,35	0,02	0,20	1,00			

Tabela 7B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo A referentes a campanha 4.




	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,90	1,00															
Pb	0,99	0,94	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	0,92	0,95	0,95	0,77	1,00												
Ni	0,52	0,62	0,57	0,97	0,67	1,00											
Co	0,94	0,99	0,97	0,91	0,47	0,95	1,00										
Mo	0,96	0,95	0,96	0,93	0,49	0,97	0,98	1,00									
V	0,96	0,97	0,97	0,82	0,31	0,91	0,94	0,97	1,00								
Zn	0,90	0,93	0,91	0,88	0,38	0,93	0,97	0,99	0,97	1,00							
Fe	0,94	0,94	0,95	0,98	0,79	0,95	0,86	0,89	0,78	0,82	1,00						
Mn	0,92	0,91	0,95	0,62	0,78	0,47	0,39	0,36	0,18	0,35	0,56	1,00					
% Areia fina e muito fina	0,38	0,47	0,41	0,19	0,33	0,11	0,16	0,05	0,01	0,04	0,06	0,46	1,00				
% Finos	0,11	0,16	0,11	0,30	0,75	0,23	0,08	0,03	-0,12	-0,10	0,35	0,56	1,00				
pH	0,13	0,25	0,19	0,43	0,91	0,30	0,07	0,08	-0,11	-0,03	0,48	0,72	0,38	1,00			
% CaCO ₃	0,42	0,57	0,41	0,57	0,60	0,54	0,55	0,46	0,38	0,41	0,46	0,61	0,85	0,65	1,00		
% MO																0,49	1,00

Tabela 8B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo B referentes a campanha 4.




	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,27	1,00															
Pb	0,06	0,72	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	0,20	0,92	0,74	-	1,00												
Ni	0,25	0,93	0,53	-	0,78	1,00											
Co	0,28	0,98	0,69	-	0,92	0,90	1,00										
Mo	0,58	-0,01	-0,03	-	0,07	-0,19	0,10	1,00									
V	0,50	0,92	0,68	-	0,89	0,77	0,95	0,35	1,00								
Zn	0,36	0,78	0,63	-	0,88	0,61	0,81	0,26	0,88	1,00							
Fe	0,33	0,94	0,68	-	0,91	0,84	0,95	0,05	0,92	0,88	1,00						
Mn	0,27	0,72	0,46	-	0,67	0,64	0,64	-0,11	0,62	0,55	0,71	1,00					
% Areia fina e muito fina	0,13	0,71	0,43	-	0,63	0,79	0,72	-0,20	0,61	0,65	0,76	0,46	1,00				
% Finos	0,05	0,79	0,50	-	0,72	0,84	0,78	-0,26	0,65	0,64	0,79	0,60	0,96	1,00			
pH	0,37	-0,08	-0,07	-	-0,07	0,04	-0,09	0,17	-0,05	-0,23	-0,15	0,09	-0,20	-0,18	1,00		
% CaCO₃	0,55	0,10	-0,27	-	-0,13	0,37	0,10	0,09	0,10	-0,11	0,03	-0,02	0,26	0,17	0,51	1,00	
% MO	0,27	0,91	0,56	-	0,80	0,89	0,88	-0,06	0,80	0,67	0,87	0,73	0,79	0,88	-0,03	0,21	1,00

Tabela 9B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo A referentes a campanha 5.



	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	0,80	1,00															
Pb	0,70	0,88	1,00														
Cd	-	-	-	1,00													
Cu	-	-	-	-	1,00												
Ni	0,40	0,70	0,50	-	0,74	1,00											
Co	0,76	0,95	0,91	-	1,00	1,00											
Mo	-	-	-	-	-	-	1,00										
V	0,98	0,86	0,78	-	0,40	0,80	0,80	1,00									
Zn	0,88	0,75	0,67	-	0,14	0,60	0,60	0,92	1,00								
Fe	0,35	-0,16	-0,30	-	-0,18	-0,18	-0,18	0,24	0,18	1,00							
Mn	0,91	0,92	0,72	-	0,65	0,82	0,82	0,92	0,83	0,13	1,00						
% Areia fina e muito fina	0,29	-0,05	-0,35	-	0,16	-0,17	-0,17	0,19	0,16	0,68	0,32	1,00					
% Finos	-0,12	-0,25	-0,41	-	0,23	-0,26	-0,26	-0,24	-0,30	0,19	-0,01	0,52	1,00				
pH	-0,19	-0,63	-0,77	-	-0,46	-0,72	-0,72	-0,29	-0,21	0,77	-0,31	0,71	0,46	1,00			
% CaCO ₃	0,13	0,40	0,08	-	0,86	0,34	0,34	0,11	-0,03	-0,10	0,48	0,44	0,54	-0,09	1,00		
% MO	0,38	0,57	0,19	-	0,81	0,45	0,45	0,38	0,25	0,16	0,66	0,53	0,28	-0,02	0,89	1,00	

Tabela 10B. Correlação de Pearson das amostras de sedimento marinho do grupo B referentes a campanha 5.



	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Ni	Co	Mo	V	Zn	Fe	Mn	% Areia fina e muito fina	% Finos	pH	% CaCO ₃	% MO
As	1,00																
Cr	-0,17	1,00															
Pb	-0,01	0,61	1,00														
Cd	0,75	-0,21	0,27	1,00													
Cu	-0,23	0,95	0,51	-0,24	1,00												
Ni	-0,10	0,71	0,08	-0,50	0,63	1,00											
Co	0,17	0,92	0,51	0,05	0,86	0,71	1,00										
Mo	0,79	-0,20	0,24	1,00	-0,23	-0,46	0,08	1,00									
V	0,36	0,74	0,76	0,45	0,67	0,29	0,84	0,46	1,00								
Zn	-0,20	0,77	0,43	-0,14	0,84	0,36	0,69	-0,14	0,60	1,00							
Fe	-0,36	0,87	0,38	-0,49	0,84	0,74	0,75	-0,48	0,45	0,75	1,00						
Mn	-0,11	0,80	0,21	-0,44	0,71	0,89	0,76	-0,42	0,40	0,56	0,79	1,00					
% Areia fina e muito fina	-0,29	0,57	0,08	-0,45	0,55	0,64	0,48	-0,45	0,24	0,61	0,62	0,60	1,00				
% Finos	-0,33	0,59	0,12	-0,60	0,55	0,65	0,43	-0,60	0,14	0,57	0,64	0,76	0,75	1,00			
pH	0,44	0,09	0,06	0,21	-0,07	0,33	0,22	0,22	0,17	-0,26	-0,08	0,28	-0,10	-0,01	1,00		
% CaCO ₃	0,30	-0,10	-0,43	-0,20	-0,20	0,56	0,04	-0,16	-0,22	-0,42	-0,08	0,37	0,13	0,17	0,58	1,00	
% MO	0,09	0,57	0,15	-0,26	0,48	0,83	0,61	-0,22	0,34	0,18	0,47	0,75	0,57	0,58	0,26	0,63	1,00

APÊNDICE C: MEDIDAS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA DO MAR COLETADA DURANTE AS CAMPANHAS AMOSTRAIS

Tabela 1C. Parâmetros físico-químicos das amostras de água do mar coletadas em cada ponto amostra da campanha 1.

Ponto de Coleta	Temp. (°C)	pH	O ₂ Dissolv. (mg·L ⁻¹)	O ₂ Dissolv. (%L)	Salinidade (ppt)	Profundidade (m)
PM1.0	26,5	7,36	8,7	130	32,9	
PM1.1	24	7,5	7,6	108	32,9	3,5
PM1.2	24	7,6	6,9	99	32,9	17,9
PM1.3	24	7,6	6,9	100	32,9	28,1
PM1.4				Não Coletado		
PT2.1	23,8	7,7	6,7	96	32,9	11,2
PT2.2	23,6	7,7	6,9	98	32,6	10,9
PT2.3	23,6	7,7	7	100	32,9	20,9
PC3.0	28,1	7,12	5,9	90	32,9	
PC3.1	24	7,6	7	100	32,9	4,2
PC3.2	24,1	7,6	7,6	108	32,9	25,9
PC3.3	23,9	7,6	7,6	108	32,9	18
PC3.4	23,7	7,5	6,7	96	32,9	26,1
PC4.0	26,6	7,21	7	105	32,9	
PC4.1	23,9	7,7	6,7	95	32,9	4,8
PC4.2	23,9	7,7	7,1	101	32,9	9,5
PC4.3	24,2	7,7	7	100	32,9	16,5
PC4.4	23,6	7,8	6,8	97	32,9	23
PC5.0	25,6	7,3	6,3	93	32,9	
PC5.1	23,9	7,93	6,5	93	32,9	5,5
PC5.2	23,3	7,5	7	95	32,9	9,5
PC5.3	23	7,8	6,8	96	32,9	15,5
PC5.4	23,2	7,9	7	99	32,9	21,5

Tabela 2C. Parâmetros físico-químicos das amostras de água do mar coletadas em cada ponto amostra da campanha 2.

Ponto de Coleta	Temp. (°C)	pH	Potencial Redox (ORPmV)	Condutividade (mS-cm ⁻¹)	Turbidez (ntu)	O ₂ Dissolv. (mg-L ⁻¹)	O ₂ Dissolv. (%L)	Sol. Tot. Diss. (g-L ⁻¹)	Salinidade (ppt)
PM1.0	25,43	8,59	165	56,0	72,1	7,43	110,9	34,6	37,3
PM1.1	25,36	8,91	279	62,9	7,1	7,09	113,7	37,7	42,4
PM1.2	25,08	8,90	285	63,1	10,5	6,59	105,3	37,8	42,6
PM1.3	25,16	8,99	286	63,1	2,6	6,95	111,2	37,9	42,6
PM1.4	25,09	8,87	281	63,1	1,1	6,60	105,6	37,9	42,6
PT2.1	25,93	8,82	263	62,7	4,7	6,60	106,8	37,6	42,3
PT2.2	26,41	8,84	257	62,8	4,1	6,47	105,4	37,7	42,3
PT2.3	25,14	8,87	284	62,7	3,7	6,30	100,5	37,6	42,3
PC3.0	26,01	9,01	253	58,9	64,9	7,73	119,9	35,9	39,4
PC3.1	25,86	8,94	260	61,0	1,5	7,72	123,6	36,6	41,0
PC3.2	25,52	8,91	255	62,0	1,8	6,73	107,7	37,2	41,7
PC3.3	25,32	8,94	252	62,7	0,6	7,26	116,2	37,6	42,3
PC3.4	25,20	8,93	282	60,6	0,6	7,04	111,2	36,4	40,7
PC4.0	25,81	8,62	298	61,7	35,4	5,98	96,0	37	41,5
PC4.1	26,07	8,99	265	60,7	6,1	9,09	145,7	36,4	40,7
PC4.2	25,61	8,90	262	62,6	1	7,41	119,1	37,5	42,1
PC4.3	26,20	8,94	274	61,4	2,1	8,11	130,9	36,8	41,3
PC4.4	25,18	8,94	285	61,4	1,7	15,37	244,0	36,9	41,3
PC5.0	26,69	9,12	282	61,3	34	9,66	157,0	36,8	41,3
PC5.1	26,09	8,80	262	60,5	11,7	7,26	116,3	36,3	40,6
PC5.2	26,55	9,00	260	60,8	4,5	8,83	142,8	36,5	40,9
PC5.3	25,27	8,88	298	62,8	2,3	6,44	103,0	37,7	42,3
PC5.4	25,15	8,89	293	62,8	1,1	6,60	105,5	37,7	42,3

Tabela 3C. Parâmetros físico-químicos das amostras de água do mar coletadas em cada ponto amostra da campanha 3.

Ponto de Coleta	Temp. (°C)	pH	Potencial Redox (ORPmV)	Condutividade (mS·cm ⁻¹)	Turbidez (ntu)	O ₂ Dissolv. (mg·L ⁻¹)	O ₂ Dissolv. (%L)	Sol. Tot. Diss. (g·L ⁻¹)	Salinidade (ppt)	Profundidade (m)
PM1.0										
PM1.1										
PM1.2										
PM1.3										
PM1.4										
PT2.1										
PT2.2										
PT2.3										
PC3.0										
PC3.1										
PC3.2										
PC3.3										
PC3.4										
PC4.0										
PC4.1										
PC4.2										
PC4.3	21,94	8,82	148	55,9	7,7	9,03	132,1	33,5	37,1	
PC4.4	21,86	8,78	181	56,4	6,1	7,62	111,6	33,8	37,5	
PC5.0										
PC5.1										
PC5.2										
PC5.3	21,77	7,2	208	54,1	8,4	11,65	168,2	32,4	35,5	
PC5.4	21,78	8,69	190	56,0	5,9	7,85	114,6	36,6	37,2	

* O equipamento apresentou falha durante a coleta não possibilitando a aquisição dos dados para todos os pontos.

Tabela 4C. Parâmetros físico-químicos das amostras de água do mar coletadas em cada ponto amostra da campanha 4.

Ponto de Coleta	Temp. (°C)	pH	Potencial Redox (ORPmV)	Condutividade (mS·cm ⁻¹)	Turbidez (ntu)	O ₂ Dissolv. (mg·L ⁻¹)	O ₂ Dissolv. (%L)	Sol. Tot. Diss. (g·L ⁻¹)	Salinidade (ppt)	Profundidade (m)
PM1.0	24,11	8,73	215	59,5	59,8	25,75	397,6	35,7	39,8	
PM1.1	22,48	8,94	247	61,3	14,6	6,90	104,6	36,8	41,2	
PM1.2	22,49	8,90	250	61,4	4,6	7,07	107,4	36,8	41,2	
PM1.3	22,77	8,9	235	61,1	1,5	6,69	101,8	36,6	41	
PM1.4	22,84	8,81	235	61,5	5	7,72	117,9	36,9	41,3	
PT2.1	23,04	8,81	237	61,8	1,4	7,86	120,6	37,1	41,6	
PT2.2	22,42	8,76	217	60,0	4,9	7,15	107,6	36	40,1	
PT2.3	22,72	8,76	237	58,1	4,4	7,96	119,2	34,9	38,7	
PC3.0	24,15	8,71	216	50,8	52,1	50,00	500,0	31,5	33,4	
PC3.1	23,47	8,87	253	52,9	8,8	7,80	115,2	31,7	34,8	
PC3.2	22,62	8,86	257	58,0	7,1	6,71	100,3	34,8	38,6	
PC3.3	22,59	8,76	230	61,0	3,7	7,85	119,0	36,6	40,9	
PC3.4	22,41	8,72	244	57,7	4,3	3,86	57,4	34,6	38,4	
PC4.0	23,90	8,68	248	57,9	107	9,69	147,9	34,7	38,6	
PC4.1	22,92	8,85	266	56,5	7	6,82	101,7	33,9	37,6	
PC4.2	22,53	8,85	262	58,3	6,8	6,68	99,9	35	38,9	
PC4.3	22,60	8,85	245	61,1	2,2	6,89	104,6	36,7	41	
PC4.4	22,30	8,75	231	60,0	4,6	7,43	111,6	36	40,1	
PC5.0	25,29	8,64	256	50,9	19,2	50,00	500,0	30,6	33,4	
PC5.1	22,89	8,82	262	56,2	8,2	6,64	98,8	33,7	37,3	
PC5.2	22,54	8,91	272	60,5	11,6	7,04	106,4	36,3	40,6	
PC5.3	22,39	8,44	201	59,1	4,1	6,88	103,1	35,4	39,4	
PC5.4	22,35	8,61	239	60,6	6,2	3,83	57,7	36,4	40,6	

APÊNDICE D: PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCEDIMENTO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

Para a otimização dos parâmetros utilizados na pré-concentração dos elementos traço, utilizou-se uma amostra de água do mar que foi filtrada com uma membrana de nitrato de celulose com tamanho de poro 0,45 μm da marca Millipore, posteriormente as amostras foram acidificadas com HNO_3 ($\text{pH} < 2$) a fim de que a amostra fosse preservada até preparo para posterior análise. Para a determinação das melhores condições de retenção e eluição dos elementos na resina quelante, foi realizada o estudo nas seguintes condições:

Tabela 1D. Condições utilizadas no procedimento proposto para pré-concentração dos elementos nas amostras de água do mar coletadas.

Parâmetros	
Volume do eluente (HNO_3)	40,0 mL
Concentração do eluente (HNO_3)	10% v·v ⁻¹
Fluxo da coluna	3,0 mL·min ⁻¹
Volume da amostra	200,0 mL
Massa da resina Chelex-100®	4,0 g

Avaliou-se a eficiência da resina variando o pH em 4,0, 7,0 e 8,0 e a quantidade de vezes em que a amostra foi percolada na coluna (1 ou 2 vezes). Para a avaliação foi realizada adição de analito na concentração de 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água antes do procedimento de pré-concentração. Os elementos foram eluidos e acondicionados em frasco de polipropileno e avolumado com água ultrapura para o volume final de 50,0 mL. O procedimento de condicionamento da coluna utilizado foi o mesmo descrito no item 5.2.2.

As análises foram realizadas em ICP-MS conforme parâmetros já citados anteriormente e os resultados estão dispostos na Tabela 2D.

Tabela 2D. Porcentagem de recuperação de analito nas amostras de água do mar conforme metodologia de preparo estudada.

	Recuperação de analito (%)							
	Zn	As	Cd	Cr	Cu	Pb*	Ni*	Mn*
Amostra 1 ^a	82,9	4,26	104,7	8,83	84,18	93,96	97,81	100,22
Amostra 2 ^b	32,1	-4,86	110,4	-11,2	39,14	92,52	63,41	91,53
Amostra 3 ^c	128,1	4,06	114,1	10,95	110,15	96,37	95,43	97,74
Amostra 4 ^d	102,3	1,79	111,9	-0,11	92,18	92,80	93,61	97,59
Amostra 5 ^e	89,4	2,25	116,3	-3,98	96,68	98,44	87,83	99,12

Condições das amostras: ^apH 4,0 percolada 1 vez; ^bpH 4,0 percolada 2 vezes; ^cpH 8,0 percolada 1 vez; ^dpH 8,0 percolada 2 vezes; ^epH7 percolada 1 vez.

* Foi utilizado Rh como PI.

Observa-se pelos resultados obtidos que para a maioria dos elementos estudados foram obtidas boas recuperações, conforme a concentração adicionada, para a amostra nas seguintes condições: pH ajustado para 4,0 e percolação uma vez pela coluna. Dessa forma tal procedimento

foi adotado possibilitando um fator de pré-concentração de 4x.

Já para as espécies de As e Cr não foram obtidas boas recuperações, tal fato pode ser justificado pelas possíveis interferências poliatômicas (Tabela 3D), uma vez que estas são passíveis de grande formação durante essas análises, uma vez que o plasma é rico em argônio, e a matriz estudada rica em espécies como o sódio e o cloro, além, de haver abundância de oxigênio e hidrogênio.

Tabela 3D. Possíveis interferências poliatômicas nas análises realizadas por ICP-MS.

Elemento	Abundância (%)	Interferências
⁷⁵ As	100	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ³⁸ Ar ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ³⁹ K, ⁴³ Ca ¹⁶ O ₂ , ²³ Na ¹² C ⁴⁰ Ar, ¹² C ³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺
⁵³ Cr	9,51	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁸ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁷ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺
⁵² Cr	83,79	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁵ N ⁺ , ³⁴ S ¹⁸ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺

Apesar da resina ser utilizada para fins de pré-concentração, foi avaliado também a capacidade da redução da salinidade das amostras após o preparo. Para determinação do teor final de cloreto nas amostras foi realizado uma titulação com AgNO₃ 0,09809 mol·L⁻¹ previamente padronizado. Com a finalidade de comparação dos teores de cloreto uma alíquota da amostra original sem tratamento também foi titulada. Os resultados obtidos indicam uma eficiência de retirada da salinidade entre 87 e 98,5%, assegurando que grande parte do cloreto de sódio presente na amostra foi eliminado no pré-tratamento, fato que pode ser reafirmado pela recuperação obtida na adição de analito pós preparo de amostra na qual verificou-se a ausência de interferências. A acidez residual também foi avaliada e os resultados obtidos indicam que as amostras apresentam acidez entre 0,4 e 1,5%.

Além dos elementos reportados nessa primeira etapa dos estudos, posteriormente foram adicionados ao trabalho de determinação e monitoramento os elementos Co, V e Fe.

APÊNDICE E: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

Tabela 1E. Concentração de Pb total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguinhos.

		AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C		1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FT	6,18 ± 0,47	1,17 ± 0,14	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.1 ST	2,28 ± 0,02	8,41 ± 4,01	<LQ	<LQ	1,17 ± 0,06
PM1.2 FT	1,6 ± 0,03	1,71 ± 0,55	<LQ	<LQ	2,12 ± 1,32	PM1.2 ST	1,67 ± 0,1	1,45 ± 0,12	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.3 FT	<LQ	1,19 ± 0,31	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FT	<LQ	0,48 ± 0,1	<LQ	<LQ	4,07 ± 0,95	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.1 FT	1,29 ± 0,05	<LQ	4,58 ± 1,51	<LQ	<LQ	PT2.1 ST	0,44 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FT	<LQ	2,56 ± 0,44	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.2 ST	3,33 ± 0,14	0,56 ± 0,34	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.3 FT	0,64 ± 0,17	0,98 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.3 ST	2,22 ± 0,01	0,57 ± 0,02	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.1 FT	0,71 ± 0,01	0,59 ± 0,05	<LQ	<LQ	0,59 ± 0,07	PC3.1 ST	1,47 ± 0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.2 FT	3,63 ± 0,24	<LQ	<LQ	1,84 ± 0,01	<LQ	PC3.2 ST	<LQ	0,66 ± 0,23	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.3 FT	1,42 ± 0,16	1,2 ± 0,12	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.3 ST	1,08 ± 0,03	0,7 ± 0,29	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.4 FT	1,39 ± 0,02	0,9 ± 0,16	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 ST	1,49 ± 0,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.1 FT	1,05 ± 0,05	1,5 ± 0,43	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.1 ST	1,69 ± 0,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.2 FT	1,13 ± 0,03	<LQ	7,98 ± 0,34	<LQ	<LQ	PC4.2 ST	1,44 ± 0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.3 FT	1,36 ± 0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.3 ST	4,18 ± 0,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.4 FT	3,79 ± 0,21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.4 ST	<LQ	0,43 ± 0,04	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.1 FT	4,66 ± 0,04	<LQ	<LQ	0,95 ± 0,14	<LQ	PC5.1 ST	2,96 ± 1,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.2 FT	1,86 ± 0,11	2,11 ± 0,07	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.2 ST	2,49 ± 0,12	0,83 ± 0,22	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.3 FT	1,45 ± 0,1	0,7 ± 0,13	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.3 ST	1,73 ± 0,03	2,27 ± 0,87	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.4 FT	1,82 ± 0,04	0,77 ± 0,07	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 ST	2,72 ± 0	1,24 ± 0,02	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 2E. Concentração de Pb dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C		1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	1,38 ± 0,05	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.1 SD	0,99 ± 0,05	6,41 ± 1,06	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.2 FD	1,67 ± 0,09	0,84 ± 0,13	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.2 SD	1,29 ± 0,1	1,18 ± 0,24	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.3 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 SD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,02 ± 0,03	PM1.4 SD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,25 ± 0,23
PT2.1 FD	0,75 ± 0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.1 SD	0,81 ± 0,08	0,43 ± 0,15	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FD	0,91 ± 0,02	0,54 ± 0,05	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.2 SD	0,74 ± 0,06	0,8 ± 0,1	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.3 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.3 SD	0,93 ± 0,03	<LQ	<LQ	23,31 ± 5,44	<LQ
PC3.1 FD	0,54 ± 0,07	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.1 SD	1,13 ± 0,31	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.2 FD	1,84 ± 0,09	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.2 SD	1,71 ± 0,05	<LQ	<LQ	0,53 ± 0,13	<LQ
PC3.3 FD	0,73 ± 0,12	<LQ	<LQ	3,54 ± 0,19	<LQ	PC3.3 SD	0,84 ± 0,17	0,76 ± 0,11	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.4 FD	1,25 ± 0,03	0,69 ± 0,03	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 SD	0,85 ± 0,16	<LQ	<LQ	7,47 ± 1,49	<LQ
PC4.1 FD	1,07 ± 0,16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.1 SD	1,28 ± 0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.2 FD	1,18 ± 0,22	0,41 ± 0,01	<LQ	0,68 ± 0,18	<LQ	PC4.2 SD	0,79 ± 0,17	0,52 ± 0,17	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.3 FD	0,95 ± 0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.3 SD	2,16 ± 0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.4 FD	1,94 ± 0,21	0,83 ± 0,16	<LQ	0,71 ± 0,03	<LQ	PC4.4 SD	3,05 ± 0,05	0,73 ± 0,05	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.1 FD	0,89 ± 0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.1 SD	3,28 ± 0,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.2 FD	1,68 ± 0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.2 SD	1,53 ± 0,04	0,56 ± 0,02	<LQ	2,24 ± 0,35	<LQ
PC5.3 FD	1,37 ± 0,03	0,8 ± 0,18	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.3 SD	1,22 ± 0,06	7,66 ± 0,74	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.4 FD	<LQ	3,27 ± 0,45	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	1,78 ± 0,07	0,91 ± 0,04	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 3E. Concentração de Cd total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Mangueiros.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FT	0,23 ± 0,06	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.1 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.2 FT	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.2 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.3 FT	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 ST	0,23 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FT	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.1 FT	0,23 ± 0	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.1 ST	0,14 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FT	<LQ	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.2 ST	0,23 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.3 FT	<LQ	<LQ	0,25 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.3 ST	0,16 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.1 FT	<LQ	<LQ	0,11 ± 0,01	<LQ	<LQ	PC3.1 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.2 FT	<LQ	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	PC3.2 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.3 FT	<LQ	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	PC3.3 ST	0,15 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.4 FT	0,16 ± 0,02	<LQ	0,09 ± 0	<LQ	<LQ	PC3.4 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.1 FT	<LQ	<LQ	0,13 ± 0,01	<LQ	<LQ	PC4.1 ST	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.2 FT	0,24 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.2 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.3 FT	0,11 ± 0	<LQ	0,25 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.3 ST	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.4 FT	0,23 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.1 FT	0,17 ± 0	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.1 ST	0,17 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.2 FT	0,23 ± 0	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.2 ST	0,24 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.3 FT	0,16 ± 0,01	<LQ	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.3 ST	0,15 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.4 FT	0,16 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.4 ST	0,24 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 4E. Concentração de Cd dissolvida em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C		1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	0,15 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.1 SD	0,16 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.2 FD	0,08 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.2 SD	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.3 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 SD	0,15 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.4 SD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.1 FD	<LQ	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.1 SD	0,23 ± 0,01	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ
PT2.2 FD	0,16 ± 0	<LQ	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.2 SD	0,11 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.3 FD	0,11 ± 0,01	<LQ	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	PT2.3 SD	0,22 ± 0,01	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ
PC3.1 FD	0,12 ± 0,03	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC3.1 SD	0,26 ± 0,01	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ
PC3.2 FD	0,16 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.2 SD	0,13 ± 0	<LQ	0,28 ± 0,01	<LQ	<LQ
PC3.3 FD	0,1 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.3 SD	0,23 ± 0	<LQ	0,27 ± 0,01	<LQ	<LQ
PC3.4 FD	0,16 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 SD	0,24 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.1 FD	0,24 ± 0,01	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.1 SD	0,23 ± 0	<LQ	0,13 ± 0,01	<LQ	<LQ
PC4.2 FD	0,16 ± 0	<LQ	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.2 SD	0,15 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ
PC4.3 FD	0,17 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.3 SD	0,15 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ
PC4.4 FD	<LQ	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.4 SD	0,23 ± 0	<LQ	0,06 ± 0	<LQ	<LQ
PC5.1 FD	0,16 ± 0	<LQ	0,12 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.1 SD	0,18 ± 0	<LQ	0,08 ± 0,02	<LQ	<LQ
PC5.2 FD	0,24 ± 0,01	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.2 SD	0,16 ± 0,01	<LQ	0,11 ± 0	<LQ	<LQ
PC5.3 FD	0,23 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.3 SD	0,23 ± 0	<LQ	0,14 ± 0	<LQ	<LQ
PC5.4 FD	<LQ	<LQ	0,08 ± 0,02	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	0,24 ± 0	<LQ	0,27 ± 0	<LQ	<LQ

Tabela 5E. Concentração de Mn total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C	
PM1.1 FT	3,99 ± 0,74	6,75 ± 0,9	<LQ	3,81 ± 2,56	3,74 ± 0,98	PM1.1 ST	3,44 ± 0,08	3,56 ± 1,99	<LQ	5,83 ± 1,59	3,22 ± 0,02
PM1.2 FT	1,43 ± 0,05	<LQ	<LQ	1,44 ± 0,44	2,32 ± 0,04	PM1.2 ST	2,35 ± 0,18	2,36 ± 0,08	<LQ	2,28 ± 0,74	2,81 ± 0,31
PM1.3 FT	<LQ	8,08 ± 1,97	<LQ	1,15 ± 0,37	2,26 ± 0	PM1.3 ST	1,86 ± 0,08	2,66 ± 0,71	<LQ	0,82 ± 0,58	1,85 ± 0,01
PM1.4 FT	<LQ	2,17 ± 0,05	<LQ	0,98 ± 0,39	2,49 ± 0,62	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	1,09 ± 0,22	2,57 ± 0,47
PT2.1 FT	4,01 ± 0,28	2,72 ± 0,14	512,8 ± 113,77	0,76 ± 0,24	1,98 ± 0,03	PT2.1 ST	3,24 ± 0,09	1,63 ± 0,94	1,79 ± 0,99	<LQ	2,42 ± 0,02
PT2.2 FT	<LQ	4,49 ± 0,53	36,68 ± 8,5	<LQ	3,56 ± 0	PT2.2 ST	3,37 ± 0,12	1,94 ± 0,32	<LQ	2,21 ± 0,02	2,78 ± 0,06
PT2.3 FT	1,86 ± 0,22	3,11 ± 0,18	18,3 ± 9,87	1,8 ± 0,34	2,57 ± 0,08	PT2.3 ST	1,74 ± 0,16	2,81 ± 0,42	<LQ	3,4 ± 1	2,32 ± 0,07
PC3.1 FT	10,59 ± 0,23	15,08 ± 1,02	17,24 ± 11,28	4,73 ± 1,09	21,44 ± 2,06	PC3.1 ST	10,06 ± 0,16	4,26 ± 2,6	2,71 ± 1,07	3,39 ± 1,61	4,33 ± 0,26
PC3.2 FT	3,63 ± 0,28	<LQ	2,83 ± 1,12	8,58 ± 1,37	2,25 ± 0,05	PC3.2 ST	<LQ	3,23 ± 0,66	1,83 ± 0,83	5,65 ± 1,73	2,65 ± 0,43
PC3.3 FT	3,12 ± 0,19	<LQ	1,43 ± 0,16	2,63 ± 0,56	0,63 ± 0,13	PC3.3 ST	8,4 ± 0,28	0,64 ± 0,18	1,19 ± 0,87	3,52 ± 0,5	2,44 ± 0
PC3.4 FT	11,64 ± 0,27	1,66 ± 0,32	<LQ	1,7 ± 0,24	3,03 ± 0,16	PC3.4 ST	10,51 ± 2,13	2,93 ± 0,77	<LQ	2,39 ± 0,5	1,71 ± 0,15
PC4.1 FT	10,06 ± 0,4	44,31 ± 5,91	58,34 ± 23,46	<LQ	15,73 ± 1,7	PC4.1 ST	11,52 ± 0,78	5,67 ± 1,76	3,87 ± 1,54	4,52 ± 0,81	3,27 ± 0,85
PC4.2 FT	8,76 ± 0,56	<LQ	419,99 ± 14,46	5,69 ± 0,04	1,76 ± 0,15	PC4.2 ST	13,78 ± 0,35	0,83 ± 0,28	2,9 ± 0,02	5,36 ± 1,44	2,69 ± 0,13
PC4.3 FT	16,17 ± 0,47	2,27 ± 0,14	7,46 ± 5,33	1,28 ± 0,73	0,97 ± 0	PC4.3 ST	13,59 ± 0,12	11,29 ± 2,46	1,05 ± 0,79	<LQ	4,35 ± 0,58
PC4.4 FT	3,52 ± 0,14	<LQ	<LQ	0,83 ± 1,18	2 ± 0,17	PC4.4 ST	<LQ	2,28 ± 0,05	1,26 ± 0,01	1,95 ± 1,27	5,19 ± 1,67
PC5.1 FT	38,53 ± 0,95	17,25 ± 0,21	69,41 ± 19,01	4,06 ± 0,69	1,43 ± 0	PC5.1 ST	11,87 ± 4,81	11,36 ± 3,1	2,6 ± 1,77	2,85 ± 0,13	2,41 ± 0,4
PC5.2 FT	4,52 ± 0,23	5,85 ± 0,02	7,6 ± 4,26	3,78 ± 0,33	1,61 ± 0,07	PC5.2 ST	16,99 ± 0,93	6,03 ± 1	1,18 ± 0,69	2,46 ± 0,3	2,68 ± 0,31
PC5.3 FT	3,06 ± 0,2	1,84 ± 1,02	<LQ	2,25 ± 0,83	3,12 ± 0,14	PC5.3 ST	8,88 ± 0,3	1,53 ± 0,53	1,5 ± 0,45	2,22 ± 0,01	1,1 ± 0,07
PC5.4 FT	3,22 ± 0,06	3,06 ± 0,09	6,56 ± 0,63	2,34 ± 1,16	2,97 ± 0,01	PC5.4 ST	4,22 ± 0,06	1,9 ± 0,03	<LQ	2,13 ± 0,63	0,96 ± 0,12

Tabela 6E. Concentração de Mn dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Mangueinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C	
PM1.1 FD	1,06 ± 0,03	1,64 ± 0,12	<LQ	0,4 ± 0,21	1,23 ± 0,13	PM1.1 SD	0,92 ± 0,06	0,31 ± 0,11	<LQ	<LQ	1,51 ± 0,3
PM1.2 FD	1,26 ± 0,06	0,67 ± 0,05	<LQ	<LQ	1,46 ± 0,18	PM1.2 SD	1,05 ± 0,13	1,29 ± 0,05	<LQ	<LQ	0,57 ± 0,05
PM1.3 FD	<LQ	0,77 ± 0,03	<LQ	<LQ	0,59 ± 0,01	PM1.3 SD	0,66 ± 0,05	0,58 ± 0,01	<LQ	0,73 ± 0,21	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,91 ± 0,03	PM1.4 SD	<LQ	<LQ	<LQ	0,6 ± 0,21	0,81 ± 0,15
PT2.1 FD	1,5 ± 0,07	<LQ	1,7 ± 0,58	<LQ	<LQ	PT2.1 SD	2,2 ± 0,08	<LQ	<LQ	1,12 ± 0,43	0,45 ± 0,01
PT2.2 FD	1,09 ± 0,04	0,78 ± 0,07	1,67 ± 0,73	<LQ	<LQ	PT2.2 SD	2,15 ± 0,45	3,06 ± 0,48	<LQ	1,15 ± 0,38	1,4 ± 0,23
PT2.3 FD	1,49 ± 0,04	<LQ	<LQ	0,23 ± 0,06	<LQ	PT2.3 SD	1,7 ± 0,02	0,45 ± 0,11	<LQ	1,65 ± 0,45	<LQ
PC3.1 FD	6,07 ± 0,39	<LQ	1,63 ± 0,63	0,6 ± 0,11	0,52 ± 0,27	PC3.1 SD	7,78 ± 0,52	<LQ	1,1 ± 0,22	1,55 ± 0,41	0,79 ± 0,12
PC3.2 FD	1,93 ± 0,18	0,49 ± 0,72	<LQ	1,68 ± 0,68	<LQ	PC3.2 SD	5,11 ± 0,19	1,07 ± 0,18	<LQ	4,26 ± 0,05	<LQ
PC3.3 FD	1,46 ± 0,23	<LQ	<LQ	0,94 ± 0,13	0,52 ± 0,02	PC3.3 SD	6,19 ± 1,96	0,78 ± 0,06	<LQ	2,2 ± 0,03	0,33 ± 0,1
PC3.4 FD	8,41 ± 0,28	0,58 ± 0,01	<LQ	<LQ	0,51 ± 0,09	PC3.4 SD	6,38 ± 0,99	0,89 ± 0,11	<LQ	2,47 ± 0,36	1,28 ± 0,71
PC4.1 FD	6,59 ± 0,01	3,11 ± 0,12	<LQ	1,34 ± 0,17	<LQ	PC4.1 SD	7,24 ± 0,33	1,89 ± 0,42	0,87 ± 0,01	<LQ	3,02 ± 0,05
PC4.2 FD	3,2 ± 0,66	0,9 ± 0,01	0,65 ± 0,16	2,33 ± 0,46	0,68 ± 0,27	PC4.2 SD	8,13 ± 3,49	0,94 ± 0,01	0,44 ± 0,05	4,05 ± 0,67	13,65 ± 1,18
PC4.3 FD	10,73 ± 0,13	1,29 ± 0,26	<LQ	0,61 ± 0,2	<LQ	PC4.3 SD	8,72 ± 0,28	<LQ	1,55 ± 0,06	1,63 ± 0,58	0,64 ± 0,22
PC4.4 FD	2,01 ± 0,11	0,64 ± 0,14	0,3 ± 0,08	0,62 ± 0,13	0,78 ± 0,09	PC4.4 SD	9,14 ± 0,54	0,97 ± 0,01	<LQ	<LQ	2,38 ± 0,66
PC5.1 FD	7,52 ± 0,2	2,27 ± 0,36	2,87 ± 0,05	1,03 ± 0,57	<LQ	PC5.1 SD	8,65 ± 0,2	12,23 ± 1,12	<LQ	1,2 ± 0,41	1,2 ± 0,46
PC5.2 FD	2,92 ± 0,26	1,68 ± 0,58	0,43 ± 0,01	0,95 ± 0,15	<LQ	PC5.2 SD	10,49 ± 0,28	3,15 ± 0,02	<LQ	1,54 ± 0,24	1,15 ± 0,39
PC5.3 FD	2,56 ± 0,03	0,7 ± 0,2	0,51 ± 0,02	<LQ	0,86 ± 0,02	PC5.3 SD	7,78 ± 0,02	2,53 ± 0,31	0,19 ± 0,04	1,25 ± 0,07	1,11 ± 0,19
PC5.4 FD	<LQ	0,83 ± 0,06	<LQ	<LQ	1,21 ± 0,58	PC5.4 SD	2,59 ± 0,06	0,51 ± 0,17	<LQ	<LQ	0,96 ± 0,05

Tabela 7E. Concentração de V total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Bata do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C	
PM1.1 FT	4,38 ± 0,26	1,75 ± 0,43	<LQ	<LQ	3,42 ± 0,45	PM1.1 ST	3,67 ± 0,64	2,99 ± 1,63	<LQ	<LQ	1,77 ± 0,12
PM1.2 FT	4,5 ± 0,65	<LQ	<LQ	<LQ	1,64 ± 0,14	PM1.2 ST	4,35 ± 0,43	1,91 ± 0,31	<LQ	<LQ	3,61 ± 0,38
PM1.3 FT	<LQ	1,68 ± 0,56	<LQ	<LQ	3,28 ± 0	PM1.3 ST	3,93 ± 0,09	2,94 ± 1,13	<LQ	<LQ	3,38 ± 0,3
PM1.4 FT	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,43 ± 0,68	PM1.4 ST	<LQ	2,51 ± 1,24	<LQ	<LQ	2,9 ± 0,02
PT2.1 FT	4,37 ± 0,17	<LQ	15,09 ± 3,77	<LQ	1,69 ± 0,15	PT2.1 ST	4,78 ± 0,36	<LQ	2,25 ± 0,97	<LQ	1,75 ± 0,01
PT2.2 FT	<LQ	<LQ	3,4 ± 1,08	1,08 ± 0,29	4,05 ± 0	PT2.2 ST	4,3 ± 0,38	2,1 ± 1,43	<LQ	<LQ	1,55 ± 0,05
PT2.3 FT	3,7 ± 0,42	4,54 ± 0,65	<LQ	<LQ	1,71 ± 0,21	PT2.3 ST	3,21 ± 0,43	2,62 ± 0,31	<LQ	<LQ	1,49 ± 0,2
PC3.1 FT	3,08 ± 0,2	3,32 ± 0,01	<LQ	0,93 ± 0,23	2,7 ± 0,36	PC3.1 ST	3,86 ± 0,08	2,53 ± 1,63	<LQ	<LQ	3,01 ± 0,19
PC3.2 FT	3,87 ± 0,24	<LQ	2,32 ± 0,81	1,26 ± 0,23	1,92 ± 0,06	PC3.2 ST	<LQ	1,97 ± 0,21	<LQ	<LQ	3,86 ± 0,12
PC3.3 FT	3,79 ± 0,14	1,62 ± 0,36	1,95 ± 0,03	<LQ	1,32 ± 0,14	PC3.3 ST	3,79 ± 0,09	<LQ	<LQ	<LQ	3,89 ± 0
PC3.4 FT	3,04 ± 0,33	3,49 ± 0,73	<LQ	<LQ	3,25 ± 0,39	PC3.4 ST	3,49 ± 0,75	3,37 ± 0,92	2,14 ± 0,8	<LQ	0,93 ± 0,02
PC4.1 FT	3,55 ± 0,29	1,72 ± 0,41	6,19 ± 2,97	<LQ	1,84 ± 0,18	PC4.1 ST	4,13 ± 0,44	1,55 ± 0,27	3,37 ± 1,47	0,95 ± 0,11	<LQ
PC4.2 FT	4,43 ± 0,27	2,54 ± 1,28	12,9 ± 1,42	<LQ	1,18 ± 0,21	PC4.2 ST	3,67 ± 0,06	3,76 ± 2,06	3,32 ± 0,03	<LQ	1,54 ± 0
PC4.3 FT	4,52 ± 0,26	3,14 ± 0,27	<LQ	<LQ	1,04 ± 0,03	PC4.3 ST	4,34 ± 0,53	3,53 ± 0,37	<LQ	1,75 ± 0,21	1,54 ± 0,21
PC4.4 FT	4,31 ± 0,33	2,65 ± 1,32	<LQ	1,1 ± 0,12	1,07 ± 0,18	PC4.4 ST	<LQ	1,41 ± 0,26	1,97 ± 0,05	<LQ	1,81 ± 0,71
PC5.1 FT	4,61 ± 0,49	1,77 ± 0,1	7,65 ± 2,68	<LQ	1,7 ± 0,14	PC5.1 ST	2,88 ± 1,43	1,36 ± 0,47	<LQ	<LQ	1,77 ± 0,27
PC5.2 FT	4,14 ± 0,51	<LQ	<LQ	<LQ	1,25 ± 0,13	PC5.2 ST	5,04 ± 0,28	<LQ	<LQ	<LQ	1,63 ± 0,18
PC5.3 FT	4,07 ± 0,64	<LQ	<LQ	<LQ	1,56 ± 0,17	PC5.3 ST	3,59 ± 0,57	2,87 ± 1,14	3,14 ± 0,64	<LQ	1,43 ± 0,28
PC5.4 FT	4,25 ± 0,37	<LQ	1,65 ± 0,06	<LQ	1,79 ± 0,14	PC5.4 ST	3,9 ± 0,2	<LQ	<LQ	<LQ	0,99 ± 0,22

Tabela 8E. Concentração de V dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manginhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C	
PM1.1 FD	4,14 ± 0,51	2,13 ± 0,08	<LQ	<LQ	2,15 ± 0,11	PM1.1 SD	4,63 ± 0,26	2,28 ± 0,38	<LQ	1,46 ± 0,3	2,05 ± 0,24
PM1.2 FD	4,85 ± 0,61	2,52 ± 0,34	<LQ	<LQ	1,86 ± 0,55	PM1.2 SD	3,49 ± 0,3	2,34 ± 0,07	<LQ	<LQ	1,63 ± 0,08
PM1.3 FD	<LQ	1,93 ± 0,07	<LQ	1,02 ± 0,25	1,61 ± 0,37	PM1.3 SD	4,06 ± 0,15	2,46 ± 0,09	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	1,36 ± 0,36	<LQ	1,32 ± 0,07	2,21 ± 0,21	PM1.4 SD	<LQ	2,87 ± 1,61	<LQ	1,05 ± 0,29	1,56 ± 0,26
PT2.1 FD	3,82 ± 0,21	1,34 ± 0,08	2,72 ± 0,76	<LQ	<LQ	PT2.1 SD	5,37 ± 0,22	1,93 ± 0,11	3,58 ± 1,18	<LQ	1,52 ± 0,16
PT2.2 FD	5,12 ± 0,15	<LQ	<LQ	1,41 ± 0,28	<LQ	PT2.2 SD	5,06 ± 0,65	1,97 ± 0,25	3,07 ± 0,46	1,17 ± 0,27	1,49 ± 0,07
PT2.3 FD	4,23 ± 1,08	<LQ	<LQ	1,11 ± 0,21	<LQ	PT2.3 SD	3,6 ± 0,38	1,68 ± 0,73	1,77 ± 0,51	<LQ	1,79 ± 0,33
PC3.1 FD	4,95 ± 0,34	2,65 ± 0,85	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.1 SD	3,68 ± 0,41	2,32 ± 1,32	4,47 ± 0,78	<LQ	1,07 ± 0,36
PC3.2 FD	4,34 ± 0,21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.2 SD	4,72 ± 0,39	1,91 ± 0,27	<LQ	0,98 ± 0,09	<LQ
PC3.3 FD	4,53 ± 0,7	<LQ	<LQ	0,99 ± 0,13	<LQ	PC3.3 SD	3,95 ± 0,99	3,21 ± 0,55	<LQ	1,36 ± 0,02	<LQ
PC3.4 FD	4,11 ± 0,05	2,57 ± 0,41	<LQ	<LQ	1,26 ± 0,31	PC3.4 SD	3,89 ± 1,01	1,47 ± 0,03	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.1 FD	5,09 ± 0,02	<LQ	3,39 ± 1,47	0,87 ± 0,24	<LQ	PC4.1 SD	4,88 ± 0,15	1,59 ± 0,16	5,13 ± 0,08	<LQ	1,35 ± 0,04
PC4.2 FD	3,85 ± 1,21	3,07 ± 0,89	<LQ	1,09 ± 0,3	<LQ	PC4.2 SD	3,45 ± 1,94	3,02 ± 0,96	1,09 ± 0,12	<LQ	2,64 ± 0,17
PC4.3 FD	4,93 ± 0,42	1,68 ± 0,39	<LQ	1,2 ± 0,26	<LQ	PC4.3 SD	4,3 ± 0,32	2,22 ± 0,89	1,76 ± 0,17	1,14 ± 0,36	<LQ
PC4.4 FD	3,44 ± 0,1	1,69 ± 0,58	1,79 ± 0,56	1,07 ± 0,37	0,87 ± 0,03	PC4.4 SD	4,72 ± 0,07	2,73 ± 0,04	3,06 ± 1,31	<LQ	1,5 ± 0,59
PC5.1 FD	3,95 ± 0,14	2,82 ± 0,09	4,71 ± 0,23	<LQ	<LQ	PC5.1 SD	4,14 ± 0,22	2,23 ± 0,18	<LQ	0,87 ± 0,22	<LQ
PC5.2 FD	5,26 ± 1,07	1,59 ± 0,43	<LQ	1,19 ± 0,42	<LQ	PC5.2 SD	4,12 ± 0,17	1,37 ± 0,03	3,78 ± 1,43	0,99 ± 0,1	<LQ
PC5.3 FD	5,16 ± 0,24	1,84 ± 0,47	1,03 ± 0,09	<LQ	<LQ	PC5.3 SD	4,33 ± 0,08	3,15 ± 0,96	3,18 ± 0,05	1,19 ± 0,01	1,1 ± 0,37
PC5.4 FD	<LQ	2,06 ± 0,08	3,55 ± 1,8	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	5,23 ± 0,32	2,19 ± 0,2	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 9E. Concentração de Ni total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C	
PM1.1 FT	7,65 ± 0,3	6,35 ± 1	<LQ	3,13 ± 0,58	6,37 ± 1,16	PM1.1 ST	11,03 ± 0,17	<LQ	<LQ	3,26 ± 0,17	5,47 ± 0,11
PM1.2 FT	7,66 ± 0,12	<LQ	<LQ	<LQ	7,9 ± 0,14	PM1.2 ST	8,79 ± 1,61	5,36 ± 0	<LQ	<LQ	4,42 ± 0,41
PM1.3 FT	<LQ	7,73 ± 1,01	<LQ	3,14 ± 0,21	6,09 ± 0	PM1.3 ST	7,76 ± 2,2	5,71 ± 1,3	<LQ	<LQ	4,69 ± 0,11
PM1.4 FT	<LQ	5,07 ± 0,22	<LQ	3,38 ± 0,12	11,43 ± 3,47	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,04 ± 0,22
PT2.1 FT	9,24 ± 0,46	5,08 ± 0,39	4,85 ± 1,39	3,41 ± 0,16	4,01 ± 0,34	PT2.1 ST	7,16 ± 0,34	<LQ	3,68 ± 1,12	<LQ	5,29 ± 0,95
PT2.2 FT	<LQ	5,15 ± 0,25	4,23 ± 0,4	3,15 ± 0,18	5,96 ± 0	PT2.2 ST	8,19 ± 0,32	3,39 ± 0,36	<LQ	<LQ	6,31 ± 2,19
PT2.3 FT	5,98 ± 1,16	6,32 ± 0,8	5,17 ± 0,64	3,69 ± 0,02	4,57 ± 0,14	PT2.3 ST	8,25 ± 0,51	<LQ	3,81 ± 0,72	3,83 ± 1,22	4,85 ± 0,21
PC3.1 FT	7,45 ± 1,3	6,58 ± 0,67	4,75 ± 1,44	3,5 ± 0,07	9,67 ± 0,98	PC3.1 ST	7,16 ± 0,25	<LQ	<LQ	<LQ	4,57 ± 0,13
PC3.2 FT	8,16 ± 0,77	5,31 ± 1,21	3,78 ± 0,38	3,83 ± 0,03	<LQ	PC3.2 ST	<LQ	4,92 ± 1,82	3,8 ± 0,43	<LQ	4,02 ± 0,62
PC3.3 FT	6,94 ± 0,57	4,86 ± 1,85	3,12 ± 1	4,53 ± 0,87	3,92 ± 0,92	PC3.3 ST	7,23 ± 0,32	<LQ	<LQ	<LQ	4,82 ± 0
PC3.4 FT	7,42 ± 0,5	5,34 ± 1,28	<LQ	<LQ	4,85 ± 0,48	PC3.4 ST	10,86 ± 0,67	<LQ	3,38 ± 0,27	<LQ	<LQ
PC4.1 FT	8,12 ± 0,63	5,92 ± 0,07	4,47 ± 0,12	3,13 ± 0,51	3,77 ± 0,5	PC4.1 ST	9,05 ± 1,34	5,73 ± 1,02	4,93 ± 0,16	<LQ	3,7 ± 0,01
PC4.2 FT	8,02 ± 0,65	5,17 ± 0,42	<LQ	3,38 ± 0,27	3,46 ± 0,33	PC4.2 ST	6,32 ± 0,59	4,76 ± 1,21	4,65 ± 1,14	<LQ	3,15 ± 0,29
PC4.3 FT	7,63 ± 2,3	<LQ	3,74 ± 0,71	<LQ	3,13 ± 0,13	PC4.3 ST	7,99 ± 0,37	4,22 ± 1,25	<LQ	<LQ	4,05 ± 0,57
PC4.4 FT	6,73 ± 2,7	4,51 ± 0,25	<LQ	<LQ	4,26 ± 0,45	PC4.4 ST	<LQ	8 ± 3,45	4,98 ± 0,11	<LQ	4,32 ± 0,53
PC5.1 FT	7,84 ± 0,18	6,57 ± 0,12	6,21 ± 0,04	3,32 ± 0,02	3,75 ± 0,03	PC5.1 ST	8,07 ± 3,09	6,03 ± 0,25	3,33 ± 0,31	<LQ	3,36 ± 0,58
PC5.2 FT	5,91 ± 1,48	5,08 ± 0,42	3,83 ± 0,6	3,9 ± 0,43	3,47 ± 0,12	PC5.2 ST	10,15 ± 0,61	3,65 ± 0,08	4,4 ± 0,63	<LQ	3,06 ± 0,45
PC5.3 FT	8,48 ± 1,82	4,94 ± 0,88	3,13 ± 0,56	3,31 ± 0,36	4,18 ± 0,26	PC5.3 ST	8,76 ± 0,6	4,15 ± 1,39	3,8 ± 0,17	<LQ	3,27 ± 0,15
PC5.4 FT	9,14 ± 0,36	5 ± 0,07	5,07 ± 0,37	3,78 ± 0,67	3,98 ± 0,66	PC5.4 ST	3,65 ± 0	6,96 ± 0,25	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 10E. Concentração de Ni dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Mangueinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	6,79 ± 1,12	5,46 ± 0,61	<LQ	<LQ	7,06 ± 2,61	PM1.1 SD	6,02 ± 0,61	5,16 ± 1,11	<LQ	<LQ
PM1.2 FD	9,7 ± 0,98	7,14 ± 0,54	<LQ	<LQ	6,89 ± 1,1	PM1.2 SD	7,24 ± 0,61	5,11 ± 0,4	<LQ	<LQ
PM1.3 FD	<LQ	8,46 ± 0,15	<LQ	<LQ	5,62 ± 1,7	PM1.3 SD	8,08 ± 0,45	5,2 ± 0,62	<LQ	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,83 ± 1,07	PM1.4 SD	<LQ	4,73 ± 0,67	<LQ	<LQ
PT2.1 FD	8,77 ± 0,5	6,22 ± 0,75	5,46 ± 1,19	3,11 ± 0,35	4,2 ± 0,9	PT2.1 SD	7,37 ± 0,69	4,52 ± 0,09	4,03 ± 0,75	3,09 ± 0,03
PT2.2 FD	7,5 ± 0,96	5,4 ± 0,13	5,48 ± 0,32	<LQ	3,78 ± 0,01	PT2.2 SD	10,88 ± 1,76	4,14 ± 1,08	3,26 ± 0,69	<LQ
PT2.3 FD	9,71 ± 0,45	<LQ	4,65 ± 0,02	<LQ	3,53 ± 0,01	PT2.3 SD	8,14 ± 0,08	4,3 ± 0,54	4,88 ± 0,37	5,07 ± 0,73
PC3.1 FD	8,71 ± 0,74	5,05 ± 0,85	5,93 ± 0,54	<LQ	3,9 ± 0,02	PC3.1 SD	9,17 ± 1,59	4,29 ± 0,4	4,45 ± 1,16	<LQ
PC3.2 FD	7,63 ± 1,14	5,36 ± 1,43	3,11 ± 0,06	<LQ	3,6 ± 0,28	PC3.2 SD	6,86 ± 1,23	4,33 ± 0,26	4,21 ± 0,73	3,25 ± 0,01
PC3.3 FD	7,49 ± 1,93	3,94 ± 0,48	<LQ	8,62 ± 0,75	3,79 ± 0,51	PC3.3 SD	7,69 ± 1,11	3,45 ± 0,27	3,34 ± 0,88	<LQ
PC3.4 FD	8,95 ± 0,2	6,72 ± 2,56	<LQ	<LQ	3,7 ± 0,31	PC3.4 SD	8,17 ± 0,95	5,47 ± 1,31	<LQ	41,72 ± 6,23
PC4.1 FD	11,34 ± 0,66	4,87 ± 0,16	3,91 ± 1,42	<LQ	4,48 ± 0,25	PC4.1 SD	9,65 ± 0,53	5,39 ± 1,4	3,69 ± 0,61	3,47 ± 0,09
PC4.2 FD	9,89 ± 0,59	4,32 ± 1,02	5,25 ± 0,09	<LQ	<LQ	PC4.2 SD	10,96 ± 0,84	3,51 ± 0,31	5,41 ± 0,27	<LQ
PC4.3 FD	8,31 ± 0,48	6,07 ± 0,22	5,77 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.3 SD	7,84 ± 0,84	3,88 ± 0,18	3,72 ± 1,18	<LQ
PC4.4 FD	8,45 ± 0,43	4,14 ± 0,78	6,54 ± 0,24	3,3 ± 0,04	3,09 ± 0,25	PC4.4 SD	7,02 ± 0,55	5,87 ± 0,24	4,28 ± 0,5	<LQ
PC5.1 FD	7,81 ± 0,26	4,25 ± 0,93	5,83 ± 0,4	3,72 ± 1,21	6,65 ± 0,68	PC5.1 SD	7,45 ± 0,09	4,48 ± 0,78	<LQ	<LQ
PC5.2 FD	7,93 ± 0,45	5,53 ± 1,83	3,98 ± 0,65	3,43 ± 0,19	5,06 ± 1,8	PC5.2 SD	7,75 ± 0,75	3,58 ± 0,03	3,51 ± 0,76	<LQ
PC5.3 FD	8,33 ± 1,1	6,45 ± 0,43	6,03 ± 0	<LQ	6,84 ± 0,65	PC5.3 SD	8,18 ± 0,31	8,6 ± 4,6	4,9 ± 1,09	3,66 ± 0,77
PC5.4 FD	<LQ	8,2 ± 0,64	<LQ	<LQ	7,37 ± 1,28	PC5.4 SD	9,51 ± 1,6	4,86 ± 0,96	3,67 ± 0,12	<LQ

Tabela 11E. Concentração de Zn total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FT	39 ± 4,88	9,07 ± 2,2	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.1 ST	18,1 ± 0,06	<LQ	<LQ	18,86 ± 2,04
PM1.2 FT	20,41 ± 1,43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.2 ST	31,92 ± 4,43	27,53 ± 0,5	<LQ	<LQ
PM1.3 FT	<LQ	25,74 ± 4,31	<LQ	<LQ	24,23 ± 0	PM1.3 ST	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.4 FT	<LQ	16,28 ± 2,61	<LQ	<LQ	102,22 ± 17,96	PM1.4 ST	<LQ	6,3 ± 2,29	<LQ	29,2 ± 2,58
PT2.1 FT	12,17 ± 0,97	11,43 ± 1,71	6,09 ± 1,84	<LQ	<LQ	PT2.1 ST	7,98 ± 1,45	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FT	<LQ	36,67 ± 5,36	<LQ	<LQ	<LQ	PT2.2 ST	34,41 ± 2,93	5,18 ± 1,27	<LQ	<LQ
PT2.3 FT	<LQ	<LQ	<LQ	5,74 ± 1,47	5,58 ± 0,26	PT2.3 ST	31,58 ± 2,24	7,05 ± 0,44	<LQ	<LQ
PC3.1 FT	<LQ	6,03 ± 1,25	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.1 ST	12,36 ± 2,15	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.2 FT	21,21 ± 1,11	<LQ	<LQ	15,61 ± 3,88	<LQ	PC3.2 ST	<LQ	10,45 ± 3,07	<LQ	456,68 ± 250,11
PC3.3 FT	16,79 ± 4,93	<LQ	<LQ	12,85 ± 7,13	<LQ	PC3.3 ST	13,87 ± 1,13	<LQ	8,85 ± 3,13	<LQ
PC3.4 FT	17,23 ± 1,67	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 ST	14,58 ± 0,47	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.1 FT	<LQ	<LQ	8,91 ± 2,64	<LQ	<LQ	PC4.1 ST	25,09 ± 2,09	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.2 FT	7,89 ± 0,27	<LQ	11,52 ± 0,7	<LQ	<LQ	PC4.2 ST	<LQ	6,66 ± 0,65	11,02 ± 3,81	<LQ
PC4.3 FT	16,9 ± 3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.3 ST	31,1 ± 2,41	<LQ	<LQ	8,36 ± 3,31
PC4.4 FT	28,5 ± 1,29	<LQ	<LQ	13,72 ± 14,32	<LQ	PC4.4 ST	<LQ	65,09 ± 24,99	<LQ	<LQ
PC5.1 FT	84,04 ± 17,8	7,59 ± 0,13	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.1 ST	55,69 ± 0,01	6,71 ± 2,46	<LQ	<LQ
PC5.2 FT	40,02 ± 1,69	16,63 ± 0,3	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.2 ST	47,02 ± 13,9	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.3 FT	<LQ	17,81 ± 3,07	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.3 ST	10,02 ± 0,42	35,33 ± 26,72	21,13 ± 11,36	10,12 ± 1,07
PC5.4 FT	18,91 ± 3,38	18,47 ± 0,36	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 ST	72,13 ± 0,1	69,84 ± 1,08	30,75 ± 10,68	<LQ

Tabela 12E. Concentração de Zn dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C		1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	19,33 ± 1,05	16,25 ± 1,65	<LQ	32,74 ± 2,44	<LQ	PM1.1 SD	15,88 ± 3,02	52,44 ± 6,53	<LQ	6,23 ± 0,67	<LQ
PM1.2 FD	25,01 ± 2,34	<LQ	<LQ	<LQ	6,08 ± 0,16	PM1.2 SD	19,53 ± 4,81	16,2 ± 1,88	<LQ	14,63 ± 3,5	<LQ
PM1.3 FD	<LQ	13,04 ± 1,45	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 SD	7,59 ± 1,64	11,36 ± 0,66	<LQ	8,18 ± 2,83	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	19,15 ± 2,5	59,21 ± 0,42	PM1.4 SD	<LQ	23 ± 3,91	<LQ	<LQ	18,72 ± 3,1
PT2.1 FD	<LQ	15,4 ± 2,96	<LQ	<LQ	15,96 ± 2,17	PT2.1 SD	9,74 ± 1,38	10,28 ± 0,15	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FD	10,53 ± 1,46	16,03 ± 4,53	<LQ	16,05 ± 8,86	<LQ	PT2.2 SD	<LQ	16,85 ± 2,38	8,3 ± 1,99	26,35 ± 10,64	<LQ
PT2.3 FD	<LQ	<LQ	<LQ	16,53 ± 0,92	<LQ	PT2.3 SD	<LQ	61,73 ± 12,72	<LQ	572,12 ± 129,15	<LQ
PC3.1 FD	6,48 ± 0,79	15,27 ± 3,81	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.1 SD	<LQ	14,8 ± 1,97	<LQ	<LQ	<LQ
PC3.2 FD	17,88 ± 1,76	<LQ	<LQ	16,91 ± 8,47	<LQ	PC3.2 SD	21,47 ± 5,19	18,04 ± 0,99	13,93 ± 7,12	30,04 ± 3,16	<LQ
PC3.3 FD	7,28 ± 0,99	<LQ	<LQ	89,4 ± 12,22	<LQ	PC3.3 SD	17,33 ± 1,83	16,29 ± 0,73	<LQ	21,75 ± 0,44	<LQ
PC3.4 FD	20,47 ± 0,46	19,03 ± 3,46	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 SD	23,87 ± 2,75	30,75 ± 1,23	<LQ	65,95 ± 11,64	<LQ
PC4.1 FD	12,45 ± 2,46	10,65 ± 0,31	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.1 SD	9,72 ± 2,72	5,78 ± 1,79	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.2 FD	14,61 ± 1,15	6,92 ± 0,57	<LQ	11,8 ± 3,54	<LQ	PC4.2 SD	16,76 ± 2,1	6,91 ± 1,41	<LQ	20,41 ± 0,52	<LQ
PC4.3 FD	17,43 ± 0,07	8,55 ± 3,91	<LQ	10,98 ± 0,71	<LQ	PC4.3 SD	20,03 ± 2,56	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PC4.4 FD	6,59 ± 1,39	17,1 ± 4,33	<LQ	20,56 ± 0,39	<LQ	PC4.4 SD	26,35 ± 0,2	35,46 ± 0,67	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.1 FD	54,86 ± 15,97	<LQ	<LQ	20,99 ± 8,06	<LQ	PC5.1 SD	56,41 ± 0,96	14 ± 0,4	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.2 FD	39,71 ± 0,67	<LQ	<LQ	13,9 ± 0,32	<LQ	PC5.2 SD	27,85 ± 0,01	13,76 ± 0,04	<LQ	56,43 ± 4,94	<LQ
PC5.3 FD	22,51 ± 0,68	31,82 ± 5,75	<LQ	13,78 ± 2,16	<LQ	PC5.3 SD	14,43 ± 2,03	18,93 ± 2,42	9,23 ± 3,6	34,33 ± 25,87	<LQ
PC5.4 FD	<LQ	30,66 ± 2,71	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	20,6 ± 3,13	38,29 ± 7,01	<LQ	<LQ	<LQ

Tabela 13E. Concentração de Co total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO						AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE					
	1C	2C	3C	4C	5C		1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FT	<LQ	0,27 ± 0,03	<LQ	<LQ	0,29 ± 0,05	PM1.1 ST	0,3 ± 0,01	<LQ	<LQ	0,11 ± 0,02	0,21 ± 0
PM1.2 FT	0,26 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,24 ± 0,02	PM1.2 ST	0,31 ± 0,03	0,28 ± 0,05	<LQ	<LQ	0,23 ± 0,02
PM1.3 FT	<LQ	0,35 ± 0,02	<LQ	<LQ	0,29 ± 0	PM1.3 ST	0,47 ± 0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,24 ± 0
PM1.4 FT	<LQ	0,24 ± 0	<LQ	<LQ	0,24 ± 0,09	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	<LQ	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01
PT2.1 FT	0,52 ± 0,02	0,25 ± 0,01	1,48 ± 0,3	<LQ	0,15 ± 0,01	PT2.1 ST	0,29 ± 0	<LQ	0,11 ± 0,04	<LQ	0,16 ± 0,01
PT2.2 FT	<LQ	0,28 ± 0	0,32 ± 0,06	<LQ	0,28 ± 0	PT2.2 ST	0,46 ± 0,01	0,23 ± 0,01	<LQ	0,26 ± 0,01	0,2 ± 0
PT2.3 FT	0,33 ± 0,03	0,4 ± 0,01	0,32 ± 0,08	0,2 ± 0,01	0,13 ± 0	PT2.3 ST	0,27 ± 0	<LQ	0,21 ± 0,05	<LQ	0,18 ± 0,01
PC3.1 FT	0,35 ± 0,01	0,33 ± 0,01	<LQ	<LQ	0,26 ± 0,03	PC3.1 ST	0,26 ± 0,01	<LQ	0,24 ± 0,02	<LQ	0,27 ± 0,03
PC3.2 FT	0,36 ± 0,02	<LQ	0,14 ± 0,03	<LQ	0,16 ± 0	PC3.2 ST	<LQ	0,28 ± 0,04	0,26 ± 0,03	<LQ	0,24 ± 0,04
PC3.3 FT	0,31 ± 0,02	0,35 ± 0,05	<LQ	<LQ	0,17 ± 0,05	PC3.3 ST	0,3 ± 0,01	0,29 ± 0,02	<LQ	<LQ	0,24 ± 0
PC3.4 FT	0,29 ± 0,03	0,37 ± 0,03	<LQ	<LQ	0,2 ± 0,02	PC3.4 ST	0,3 ± 0,03	<LQ	0,11 ± 0,02	<LQ	0,13 ± 0,01
PC4.1 FT	0,36 ± 0,02	0,44 ± 0,03	0,34 ± 0,11	<LQ	0,24 ± 0,04	PC4.1 ST	0,38 ± 0,02	0,33 ± 0,08	0,22 ± 0,03	<LQ	0,11 ± 0,01
PC4.2 FT	0,47 ± 0,02	0,22 ± 0	1,46 ± 0,07	<LQ	0,1 ± 0,01	PC4.2 ST	0,3 ± 0,01	0,28 ± 0,03	0,18 ± 0,06	<LQ	0,09 ± 0,02
PC4.3 FT	0,39 ± 0,02	<LQ	0,27 ± 0,09	<LQ	0,12 ± 0	PC4.3 ST	0,3 ± 0	0,26 ± 0,06	0,18 ± 0,06	<LQ	0,14 ± 0,03
PC4.4 FT	0,5 ± 0,02	0,22 ± 0,01	0,1 ± 0,14	<LQ	0,2 ± 0,01	PC4.4 ST	<LQ	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	<LQ	0,21 ± 0,02
PC5.1 FT	0,39 ± 0,01	0,29 ± 0	0,43 ± 0,09	<LQ	0,12 ± 0	PC5.1 ST	0,26 ± 0,06	0,34 ± 0	0,24 ± 0,05	<LQ	0,18 ± 0,03
PC5.2 FT	0,49 ± 0,01	0,24 ± 0	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.2 ST	0,5 ± 0,02	0,33 ± 0,12	0,23 ± 0,03	<LQ	0,16 ± 0,02
PC5.3 FT	0,28 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,24 ± 0,06	<LQ	0,14 ± 0,01	PC5.3 ST	0,3 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,19 ± 0	<LQ	0,11 ± 0,02
PC5.4 FT	0,31 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,33 ± 0,01	<LQ	0,17 ± 0,01	PC5.4 ST	0,49 ± 0,01	0,31 ± 0	<LQ	<LQ	0,16 ± 0,01

Tabela 14E. Concentração de Co dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Mangueinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	0,26 ± 0,01	0,33 ± 0,06	<LQ	<LQ	0,18 ± 0,02	PM1.1 SD	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	0,18 ± 0,05
PM1.2 FD	0,36 ± 0,01	0,12 ± 0,01	<LQ	<LQ	0,2 ± 0,01	PM1.2 SD	0,25 ± 0,01	0,45 ± 0,05	<LQ	0,2 ± 0,02
PM1.3 FD	<LQ	0,29 ± 0,02	<LQ	<LQ	0,15 ± 0,02	PM1.3 SD	0,27 ± 0,01	0,32 ± 0,17	<LQ	<LQ
PM1.4 FD	<LQ	0,2 ± 0,06	<LQ	<LQ	0,18 ± 0,02	PM1.4 SD	<LQ	0,23 ± 0,05	<LQ	0,1 ± 0,02
PT2.1 FD	0,35 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,17 ± 0,06	0,19 ± 0,02	<LQ	PT2.1 SD	0,51 ± 0,01	0,29 ± 0,08	0,18 ± 0,05	0,18 ± 0,01
PT2.2 FD	0,27 ± 0,01	0,25 ± 0,04	0,31 ± 0,02	<LQ	<LQ	PT2.2 SD	0,39 ± 0,02	0,3 ± 0,05	0,22 ± 0,03	<LQ
PT2.3 FD	0,38 ± 0,02	<LQ	0,27 ± 0,01	<LQ	0,11 ± 0	PT2.3 SD	0,46 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,18 ± 0,02
PC3.1 FD	0,43 ± 0,08	0,34 ± 0,05	0,3 ± 0,02	<LQ	<LQ	PC3.1 SD	0,49 ± 0,11	0,31 ± 0,08	0,14 ± 0,05	<LQ
PC3.2 FD	0,26 ± 0,01	<LQ	0,2 ± 0,03	<LQ	0,09 ± 0,03	PC3.2 SD	0,27 ± 0,01	<LQ	0,26 ± 0,01	<LQ
PC3.3 FD	0,33 ± 0,04	0,17 ± 0,03	<LQ	2,39 ± 0,08	0,1 ± 0,03	PC3.3 SD	0,49 ± 0,03	0,33 ± 0,05	0,26 ± 0,02	<LQ
PC3.4 FD	0,28 ± 0	0,37 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 SD	0,49 ± 0,03	0,3 ± 0,06	0,18 ± 0,01	0,09 ± 0,03
PC4.1 FD	0,5 ± 0,01	0,26 ± 0,01	<LQ	<LQ	<LQ	PC4.1 SD	0,46 ± 0,02	0,3 ± 0,04	0,16 ± 0,01	0,12 ± 0
PC4.2 FD	0,26 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,25 ± 0,01	<LQ	<LQ	PC4.2 SD	0,29 ± 0,04	0,32 ± 0,02	<LQ	0,17 ± 0,04
PC4.3 FD	0,3 ± 0,01	<LQ	0,26 ± 0	<LQ	<LQ	PC4.3 SD	0,26 ± 0,01	0,35 ± 0,09	0,29 ± 0,01	<LQ
PC4.4 FD	0,35 ± 0,01	<LQ	0,31 ± 0,01	0,11 ± 0,02	<LQ	PC4.4 SD	0,51 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,16 ± 0,04	<LQ
PC5.1 FD	0,28 ± 0,01	0,43 ± 0,05	0,24 ± 0,08	<LQ	0,1 ± 0,05	PC5.1 SD	0,28 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,19 ± 0,03	<LQ
PC5.2 FD	0,54 ± 0,01	0,23 ± 0,06	0,24 ± 0,04	<LQ	0,09 ± 0,01	PC5.2 SD	0,28 ± 0	0,25 ± 0,06	0,15 ± 0,03	<LQ
PC5.3 FD	0,5 ± 0	0,39 ± 0,01	0,29 ± 0	<LQ	<LQ	PC5.3 SD	0,49 ± 0	0,34 ± 0,11	0,19 ± 0,06	<LQ
PC5.4 FD	<LQ	0,36 ± 0,03	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	0,47 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0	0,12 ± 0,04

Tabela 15E. Concentração de Fe total em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manguiinhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FT	764 ± 63	<LQ	<LQ	781 ± 377	24,6 ± 4,0	PM1.1 ST	403 ± 85	<LQ	641 ± 250	<LQ
PM1.2 FT	610 ± 83	<LQ	<LQ	187 ± 50	157 ± 16	PM1.2 ST	377 ± 32	<LQ	264 ± 155	33,56 ± 0,37
PM1.3 FT	<LQ	<LQ	<LQ	148,8 ± 8,7	<LQ	PM1.3 ST	295 ± 20	<LQ	82 ± 59	<LQ
PM1.4 FT	<LQ	<LQ	<LQ	217 ± 21	<LQ	PM1.4 ST	<LQ	<LQ	138,2 ± 8,3	26,408 ± 0,059
PT2.1 FT	698 ± 95	<LQ	20957 ± 7011	90,2 ± 6,6	<LQ	PT2.1 ST	374 ± 11	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.2 FT	637 ± 93	<LQ	3040 ± 934	41 ± 15	22	PT2.2 ST	371 ± 53	<LQ	206 ± 40	<LQ
PT2.3 FT	520 ± 26	<LQ	1498 ± 1027	181 ± 88	238 ± 30	PT2.3 ST	351 ± 82	<LQ	254 ± 71	<LQ
PC3.1 FT	454 ± 15	<LQ	1650 ± 713	338 ± 38	78,8 ± 4,7	PC3.1 ST	309 ± 24	<LQ	267 ± 119	31,953 ± 0,095
PC3.2 FT	648 ± 53	<LQ	304 ± 41	509 ± 134	<LQ	PC3.2 ST	306 ± 33	<LQ	350 ± 98	<LQ
PC3.3 FT	650 ± 57	<LQ	251 ± 27	228 ± 74	<LQ	PC3.3 ST	314 ± 32	<LQ	328 ± 37	<LQ
PC3.4 FT	804 ± 50	<LQ	<LQ	304 ± 40	<LQ	PC3.4 ST	338,9 ± 5,1	<LQ	220 ± 47	<LQ
PC4.1 FT	38 ± 48	<LQ	7754 ± 3602	1141 ± 933	171,7 ± 2,8	PC4.1 ST	338 ± 41	<LQ	408 ± 16	<LQ
PC4.2 FT	714 ± 76	<LQ	31709 ± 2030	368 ± 73	<LQ	PC4.2 ST	376 ± 38	<LQ	397 ± 165	<LQ
PC4.3 FT	716 ± 90	<LQ	869 ± 717	187,2 ± 3,3	<LQ	PC4.3 ST	398 ± 79	<LQ	304 ± 196	<LQ
PC4.4 FT	683 ± 33	<LQ	102 ± 146	142 ± 26	<LQ	PC4.4 ST	273 ± 49	<LQ	221 ± 154	<LQ
PC5.1 FT	1160 ± 38	<LQ	7578 ± 2780	380 ± 52	<LQ	PC5.1 ST	338 ± 59	<LQ	272 ± 65	<LQ
PC5.2 FT	501 ± 94	<LQ	817 ± 574	264 ± 106	<LQ	PC5.2 ST	348 ± 16	<LQ	241,2 ± 4,6	<LQ
PC5.3 FT	751 ± 109	<LQ	29 ± 59	262 ± 70	<LQ	PC5.3 ST	218,3 ± 9,5	<LQ	283 ± 26	<LQ
PC5.4 FT	1017 ± 162	<LQ	774 ± 32	132 ± 39	<LQ	PC5.4 ST	274,0 ± 3,8	<LQ	290 ± 93	<LQ

Tabela 16E. Concentração de Fe dissolvido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de água do mar coletadas na Baía do Espírito Santo e na Praia de Manginhos.

	AMOSTRAS COLETADAS NO FUNDO					AMOSTRAS COLETADAS NA SUPERFÍCIE				
	1C	2C	3C	4C	5C	1C	2C	3C	4C	5C
PM1.1 FD	667 ± 157	<LQ	<LQ	50 ± 19	46 ± 31	PM1.1 SD	359 ± 34	<LQ	<LQ	<LQ
PM1.2 FD	558 ± 40	<LQ	<LQ	22,5 ± 9,6	<LQ	PM1.2 SD	365 ± 48	<LQ	<LQ	77 ± 17
PM1.3 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.3 SD	328 ± 18	<LQ	<LQ	20 ± 13
PM1.4 FD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PM1.4 SD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PT2.1 FD	543 ± 30	<LQ	138 ± 31	29 ± 20	<LQ	PT2.1 SD	629 ± 356	<LQ	<LQ	56 ± 23
PT2.2 FD	835 ± 152	<LQ	249 ± 71	<LQ	<LQ	PT2.2 SD	391,0 ± 7,2	<LQ	<LQ	25,6 ± 8,8
PT2.3 FD	722 ± 67	<LQ	52 ± 2,1	<LQ	<LQ	PT2.3 SD	484 ± 67	<LQ	73,1 ± 7,5	24 ± 20
PC3.1 FD	665 ± 130	<LQ	309 ± 83	26,0 ± 9,9	<LQ	PC3.1 SD	445,4 ± 4,1	<LQ	<LQ	21,0 ± 5,8
PC3.2 FD	737,6 ± 8,6	<LQ	<LQ	95 ± 18	<LQ	PC3.2 SD	301,9 ± 8,5	<LQ	52,9 ± 9,0	43,98 ± 0,26
PC3.3 FD	762 ± 128	<LQ	<LQ	29,6 ± 2,1	<LQ	PC3.3 SD	362 ± 60	<LQ	<LQ	49,46 ± 0,69
PC3.4 FD	777 ± 112	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC3.4 SD	342 ± 18	<LQ	<LQ	155 ± 12
PC4.1 FD	665 ± 14	<LQ	<LQ	86 ± 21	<LQ	PC4.1 SD	356 ± 40	<LQ	<LQ	36 ± 19
PC4.2 FD	688 ± 57	<LQ	153 ± 17	54,9 ± 9,9	<LQ	PC4.2 SD	390 ± 124	<LQ	77,5 ± 3,6	27,5 ± 4,5
PC4.3 FD	909 ± 171	<LQ	53 ± 17	<LQ	<LQ	PC4.3 SD	405 ± 16	<LQ	110 ± 19	<LQ
PC4.4 FD	413 ± 4,9	<LQ	44,8 ± 7,5	53,8 ± 5,8	<LQ	PC4.4 SD	319,0 ± 1,9	<LQ	288 ± 96	23 ± 13
PC5.1 FD	794 ± 102	<LQ	214 ± 20	26 ± 11	<LQ	PC5.1 SD	203 ± 20	<LQ	<LQ	<LQ
PC5.2 FD	644 ± 68	<LQ	115 ± 23	90 ± 17	<LQ	PC5.2 SD	215,5 ± 7,1	<LQ	<LQ	48 ± 11
PC5.3 FD	487 ± 61	<LQ	104,83 ± 0,34	39,1 ± 5,0	<LQ	PC5.3 SD	437 ± 12	<LQ	<LQ	57 ± 16
PC5.4 FD	622 ± 35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	PC5.4 SD	349 ± 13	<LQ	<LQ	38 ± 19

Ni	3,49 ± 0,59	3,073 ± 0,066	3,19 ± 0,32	3,33 ± 0,56	<LQ	3,530 ± 0,029	3,82 ± 0,34	3,66 ± 0,20
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11,69 ± 1,75	<LQ	<LQ	<LQ
Co	0,278 ± 0,072	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,184 ± 0,046	0,220 ± 0,022	0,316 ± 0,041
Fe	3,49 ± 0,59	1086 ± 868	141 ± 31	6173 ± 2559	184 ± 66	3704 ± 927	44 ± 32	11215 ± 2529
Pb	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	34,7 ± 4,8	<LQ	<LQ	<LQ
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mn	<LQ	14,8 ± 2,4	2,22 ± 0,10	161,1 ± 43,4	426 ± 94	53 ± 13	2,24 ± 0,17	13,5 ± 4,1
V	<LQ	1,84 ± 0,40	2,004 ± 0,022	4,9 ± 1,4	<LQ	3,47 ± 0,80	1,962 ± 0,062	2,20 ± 0,20
5C Ni	4,30 ± 0,89	4,81 ± 0,32	5,04 ± 0,27	5,53 ± 0,29	396,9 ± 7,6	4,84 ± 0,16	4,259 ± 0,036	4,73 ± 0,91
Zn	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Co	<LQ	0,2736 ± 0,0019	0,1570 ± 0,0019	0,55 ± 0,10	23,7 ± 1,9	0,398 ± 0,040	0,13353 ± 0,00076	<LQ
Fe	<LQ	122 ± 53	<LQ	1647 ± 383	27,08 ± 0,42	427 ± 102	<LQ	191,54 ± 0

Tabela 2F. Elementos que não apresentam valores apropriados para a classificação da água como sendo classe 1 conforme proposto na Resolução CONAMA para as amostras coletadas nas isóbatas.

	1C		2C		3C		4C		5C		
	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	
PM1.0	Fe	Fe	-	-	-	Fe	-	Fe	-	-	T
PC3.0	Fe	Fe	-	-	-	Fe	-	Fe	-	-	Mn, Fe
PC4.0	Fe	Fe	-	-	-	Fe	-	Fe	-	Pb, Mn, Ni, Co	Zn, Fe
PC5.0	Fe	Mn, Fe	-	-	-	Fe	-	Fe	-	-	-

APÊNDICE G: CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO CEDIDAS PELO IEMA.

Tabela 1G. Concentração em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dos elementos terras raras nas amostras de material particulado cedidas pelo IEMA.

Amostra	Concentração em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$									
	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	
PM10 - E1 ^a	46	0,69	0,4	2,8	2,1	< 0,0073	19	< 0,0049	16	
PM10 - E2 ^a	33	0,51	0,32	2	1,6	< 0,0073	13	< 0,0049	11	
PM10 - E3 ^a	27	0,2	0,17	2,9	1,3	< 0,0073	11	< 0,0049	9,1	
PM10 - E4 ^a	140	0,73	0,84	9,3	6,4	< 0,0073	51	< 0,0049	49	
PM10 - E5 ^a	31	0,42	0,25	3,2	1,5	< 0,0073	14	< 0,0049	10	
PM10 - E6 ^a	45	0,61	0,29	2	2,1	< 0,0073	20	< 0,0049	16	
PM10 - E7 ^a	31	0,46	0,28	2	1,6	< 0,0073	14	< 0,0049	11	
PM10 - E8 ^a	50	0,58	0,27	2,6	2,2	< 0,0073	22	< 0,0049	18	
PM10 - E9 ^a	12	< 0,022	0,07	2,2	0,6	< 0,0073	4,6	< 0,0049	4,3	
PTS - E1 ^a	35	0,47	0,27	2,1	1,6	< 0,0073	14	< 0,0049	11	
PTS - E3 ^a	38	0,44	0,25	2,1	1,7	< 0,0073	15	< 0,0049	13	
PTS - E4 ^a	46	0,62	0,39	2,8	2,2	< 0,0073	16	< 0,0049	16	
PTS - E5 ^a	46	< 0,022	< 0,016	1,9	1,9	< 0,0073	21	< 0,0049	17	
PTS - E6 ^a	49	0,7	0,33	2,2	2,4	< 0,0073	22	< 0,0049	18	
PM2.5 - E4 ^a	11	0,36	0,28	4,4	0,69	< 0,0073	6	< 0,0049	3,9	
PM2.5 - E6 ^a	18	0,37	0,26	3,7	0,94	< 0,0073	8,6	< 0,0049	6,4	
PS - Italo Brasileiro ^b	40	0,98	0,49	0,46	2,2	0,1	19	< 0,0015	16	
PS - Jardim Camburi ^b	70	1,8	0,91	0,9	4,2	0,24	33	0,03	28	
PS - Mãe-Bá ^b	40	1,4	0,77	0,52	2,6	0,18	19	0,02	16	
PS - Ubú ^b	0,39	0,011	0,0062	0,0049	0,023	< 0,0022	0,18	< 0,0015	0,15	
PS - Meaípe ^b	57	1,6	0,81	0,56	3,6	0,21	27	0,02	23	
PS - Ceasa ^b	108	3,6	1,6	2	7,5	0,51	48	0,07	48	

PS - Belo Horizonte^b	25	0,53	0,3	0,24	1,2	0,02	11	< 0,0015	8,6
PS - Hotel Senac^b	33	0,79	0,43	0,37	1,8	0,07	16	< 0,0015	12
PS - Ministério da Fazenda^b	118	2,7	1,2	1,5	6,5	0,36	53	0,05	46
PS - Anchieta^b	43	0,76	0,37	0,37	2,1	0,05	20	< 0,0015	16
PS - Dório Silva^b	68	2,3	1,2	1,1	4,4	0,34	30	0,08	28
PS - Centro Vila Velha^b	81	1,3	2	0,73	3,7	0,14	34	< 0,0015	28
PS - Arcelor Mittal^b	41	1,1	0,63	0,47	2,3	0,13	19	0,01	15
PS - Polícia Militar^b	115	2,5	1,2	1,3	5,9	0,33	54	0,05	44
PS - Bombeiros^b	85	1,8	0,84	0,92	4,5	0,22	38	0,01	33
PS - Guanabara^b	52	2,1	1,1	0,76	3,5	0,29	24	0,05	20
Areia^b	3,02 ± 0,70 (23%)	< 0,0067	< 0,0049	< 0,0030	0,0659 ± 0,0059 (9,0%)	< 0,0022	0,9466 ± 0,0093 (1,0%)	< 0,0015	0,753 ± 0,059 (7,8%)
Cimento^{b,c}	79,9 ± 3,4 (4,3%)	7,04 ± 0,14 (2,0%)	4,847 ± 0,055 (1,1%)	1,84 ± 0,047 (2,6%)	8,71 ± 0,14 (1,6%)	1,463 ± 0,029 (2,0%)	39,7 ± 1,5 (3,8%)	0,667 ± 0,016 (2,4%)	35,6 ± 1,4 (3,9%)
MSR^{b,c}	2,19 ± 0,25 (11%)	0,134 ± 0,016 (12%)	0,132 ± 0,012 (9,1%)	0,0295 ± 0,0024 (8,1%)	0,281 ± 0,018 (6,4%)	< 0,0022	1,03 ± 0,12 (12%)	< 0,0015	0,952 ± 0,072 (7,6%)
Asfalto^{b,c,d}	165 ± 27 (16%)	6,1 ± 1,4 (23%)	2,55 ± 0,55 (22%)	3,79 ± 0,88 (23%)	15,2 ± 3,2 (21%)	0,849 ± 0,204 (24%)	65 ± 13 (20%)	0,1296 ± 0,0088 (6,8%)	77 ± 10 (13%)
MCR^{b,c}	2,67 ± 0,50 (19%)	< 0,0067	< 0,0049	< 0,0030	0,140 ± 0,035 (25%)	< 0,0022	0,83 ± 0,15 (18%)	< 0,0015	0,62 ± 0,15 (24%)
MCRS^{b,c}	2,18 ± 0,30 (14%)	< 0,0067	< 0,0049	< 0,0030	0,105 ± 0,015 (14%)	< 0,0022	0,639 ± 0,093 (15%)	< 0,0015	0,46 ± 0,10 (22%)

^aLQ calculado com massa de 0,0300 g. ^bLQ calculado com massa de 0,1000 g. ^cMédia ± Desvio Padrão (Desvio Padrão Relativo). ^dPara Ce, La e Nd foi realizada diluição na leitura de 100 vezes.

Continuação Tabela 1G.

Amostra	Concentração em mg·kg ⁻¹										
	Sc	Sm	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb	Yc	Yd	Ye
PM10 - E1 ^a	11	5,9	< 0,0078	3,7	< 0,0030	1,5	4,1	0,26			
PM10 - E2 ^a	7,1	4,3	< 0,0078	2,2	< 0,0030	1,1	3,0	0,20			
PM10 - E3 ^a	6,7	5,4	< 0,0078	1,6	< 0,0030	0,46	2,5	0,10			
PM10 - E4 ^a	19	20	< 0,0078	7,2	< 0,0030	3,2	11	0,52			
PM10 - E5 ^a	6,6	5,3	< 0,0078	1,7	< 0,0030	0,70	6,2	0,17			
PM10 - E6 ^a	8,3	4,7	0,030	1,9	< 0,0030	0,93	2,2	0,14			
PM10 - E7 ^a	4,9	4,2	< 0,0078	1,9	< 0,0030	0,67	3,1	0,18			
PM10 - E8 ^a	9,4	5,5	0,030	2,6	< 0,0030	0,81	2,9	0,15			
PM10 - E9 ^a	4,4	3,8	< 0,0078	0,63	< 0,0030	0,32	1,3	0,070			
PTS - E1 ^a	10	4,3	< 0,0078	2,9	< 0,0030	1,5	2,7	0,17			
PTS - E3 ^a	5,7	4,5	< 0,0078	1,8	< 0,0030	0,77	2,3	0,13			
PTS - E4 ^a	11	5,9	< 0,0078	1,8	< 0,0030	1,4	3,5	0,21			
PTS - E5 ^a	4,3	5,5	< 0,0078	3,1	< 0,0030	0,25	5,2	< 0,014			
PTS - E6 ^a	7,9	4,9	0,030	2,4	< 0,0030	0,87	3,2	0,18			
PM2.5 - E4 ^a	10	6,5	< 0,0078	0,63	< 0,0030	0,48	2,9	0,26			
PM2.5 - E6 ^a	9,3	6,2	< 0,0078	1,0	< 0,0030	0,46	2,8	0,21			
PS - Ítalo Brasileiro ^b	13	2,4	0,15	2,8	< 0,00089	1,3	4,5	0,29			
PS - Jardim Camburi ^b	18	4,4	0,33	4,4	0,030	1,5	8,7	0,52			
PS - Mãe-Bá ^b	11	2,8	0,21	5,3	0,020	1,5	6,9	0,56			
PS - Ubú ^b	< 0,62	0,025	< 0,0023	< 0,023	< 0,00089	< 0,030	0,060	< 0,0042			
PS - Meaípe ^b	13	4,0	0,28	10	0,020	1,7	7,1	0,53			
PS - Ceasa ^b	24	8,6	0,72	7,3	0,10	1,7	13	0,84			
PS - Belo Horizonte ^b	9,5	1,4	0,040	3,5	< 0,00089	1,4	2,5	0,20			
PS - Hotel Senac ^b	14	1,9	0,11	2,4	< 0,00089	1,5	3,9	0,25			
PS - Ministério da Fazenda ^b	22	7,2	0,53	6,4	0,060	2,2	11	0,66			
PS - Anchieta ^b	15	2,4	0,11	4,7	< 0,00089	1,4	3,1	0,22			
PS - Dório Silva ^b	8,6	4,9	0,40	8,0	0,080	2,2	11	0,80			

PS - Centro Vila Velha^b	16	4,0	0,24	3,4	< 0,00089	1,5	5,7	0,33
PS - Arcelor Mittal^b	19	2,4	0,16	3,4	0,0048	1,9	6,4	0,39
PS - Polícia Militar^b	22	6,7	0,49	6,1	0,060	2,0	11	0,63
PS - Bombeiros^b	19	5,0	0,34	4,4	0,020	1,5	8,2	0,46
PS - Guanabara^b	18	3,9	0,33	9,1	0,060	2,5	8,5	0,68
Areia^b	6,5 ± 1,3 (20%)	0,1150 ± 0,0010 (0,87%)	< 0,0023	0,493 ± 0,087 (18%)	< 0,00089	0,102 ± 0,029 (28%)	0,1575 ± 0,0069 (4,4%)	< 0,0042
Cimento^{b,c}	24,4 ± 1,0 (4,1%)	7,507 ± 0,088 (1,2%)	1,089 ± 0,025 (2,3%)	10,32 ± 0,36 (3,5%)	0,611 ± 0,014 (2,3%)	11,63 ± 0,26 (2,2%)	50 ± 1,6 (3,2%)	4,75 ± 0,12 (2,5%)
MSR^{b,c}	1,47 ± 0,34 (23%)	0,2414 ± 0,0092 (3,2%)	< 0,0023	0,1175 ± 0,0058 (4,9%)	< 0,00089	1,129 ± 0,057 (5,0%)	1,76 ± 0,11 (6,3%)	0,169 ± 0,023 (14%)
Asfalto^{b,c,d}	22,5 ± 3,9 (17%)	17,6 ± 3,9 (22%)	1,36 ± 0,33 (24%)	2,56 ± 0,35 (14%)	0,201 ± 0,018 (9,0%)	0,51 ± 0,075 (15%)	19,9 ± 4,4 (22%)	1,41 ± 0,22 (15,6%)
MCR^{b,c}	< 0,62	0,123 ± 0,020 (16%)	< 0,0023	0,177 ± 0,02 (11%)	< 0,00089	0,428 ± 0,037 (8,6%)	0,709 ± 0,092 (13%)	< 0,0042
MCRS^{b,c}	< 0,62	0,104 ± 0,016 (15%)	< 0,0023	0,1689 ± 0,0088 (5,2%)	< 0,00089	0,306 ± 0,023 (7,5%)	0,585 ± 0,028 (4,8%)	0,02184 ± 0,00021 (1,0%)

^aLQ calculado com massa de 0,0300 g. ^bLQ calculado com massa de 0,1000 g. ^cMédia ± Desvio Padrão (Desvio Padrão Relativo). ^dPara Ce, La e Nd foi realizada diluição na leitura de 100 vezes.