

**AVALIAÇÃO DE METAIS TRAÇO E DE
ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS
EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
TESTEMUNHOS DA BAÍA DE VITÓRIA, ES**

LAYLA BRIDI E SILVA

Dissertação de Mestrado em Química

Mestrado em Química

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Novembro de 2010

LAYLA BRIDI E SILVA

**AVALIAÇÃO DE METAIS TRAÇO E DE
ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS
EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E
TESTEMUNHOS DA BAÍA DE VITÓRIA, ES**

Dissertação 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 mestre em Química, na área de concentração Análise de Elementos Traços e Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Honório Coutinho de Jesus.

Vitória

2010

AVALIAÇÃO DE METAIS TRAÇO E DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS DA BAÍA DE VITÓRIA, ES

LAYLA BRIDI E SILVA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química.

Aprovada em 11/11/2010, por:

Prof. Dr. Honório Coutinho de Jesus – Orientador, UFES

Prof^a. Dr^a Rosângela Cristina Barthus – UFES

Prof^a. Dr^a. Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro - IFES

Prof. Dr. José Marcus Godoy – PUC-Rio

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Novembro de 2010**

Grafia atualizada segundo o Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990, que entrou em vigor no Brasil em 2009.

Silva, Layla Bridi e, 1986

Determinação de Metais Traço e Avaliação de Características Geoquímicas de Sedimentos Superficiais e Testemunhos da Baía de Vitória, ES [Vitória] 2010.

22, 197 p., 29,7 cm (UFES, M. Sc., Química, 2009)

Dissertação, Universidade Federal do Espírito Santo, PPGQUI. (texto fixo)

À Wagner, Sônia e Waguinho, pelo apoio incondicional e pela confiança em mim depositados, dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Wagner e Sônia, e ao meu irmão Waguinho, por sempre acreditarem em mim, mesmo quando não entendiam uma palavra do que eu dizia.

Aos meus verdadeiros amigos, pela ajuda, compreensão, motivação e momentos de diversão proporcionados.

Um parágrafo especial, dedicado à Rodrigo Negrelli Guzzo, pelo companheirismo, apoio e conforto emocional proporcionados.

A todos que fazem e fizeram parte da equipe do LQA, nestes longos anos de estrada, pela amizade, apoio acadêmico, e ajuda nas análises.

Ao Professor Honório Coutinho de Jesus, pela oportunidade de aprendizado.

À Professora Rosângela Cristina Barthus, pela crucial ajuda nas análises estatísticas, e pela participação na banca examinadora.

Ao Professor José Marcus Godoy e à doutoranda Cristiana Wanderley, da PUC-Rio, pela possibilidade de realização das análises de datação radiométrica com ^{210}Pb .

Aos Professores Araceli Verónica Flores de Nardy Ribeiro e José Marcus Godoy, pela participação na banca examinadora.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e ao Laboratório de Materiais Carbonosos (UFES), em especial aos Professores Jair C. C. Freitas e Alfredo G. Cunha e aos alunos Gustavo dos Reis Gonçalves e Mariana Arpini Vieira, pelas análises termogravimétricas e de raios-x.

À CAPES, pela bolsa concedida.

E a todos que não foram citados nominalmente, mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	XIV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	<u>23</u>
<u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>28</u>
2.1. CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO	28
2.2. BIOGEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS	29
2.3. METAIS TRAÇO	31
2.4. VALORES-GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS	33
2.4.1. VALORES GUIAS CANADENSES	35
2.4.2. LISTA HOLANDESA	36
2.4.3. LISTA ALEMÃ	37
2.4.4. MATERIAL DRAGADO – CONAMA 344, 2004	38
2.4.5. VALORES ORIENTADORES PARA SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO ESTADO DE SÃO PAULO	39
2.4.6. ÍNDICE DE GEO-ACUMULAÇÃO	40
2.5. METROLOGIA	42
<u>3. OBJETIVOS</u>	<u>48</u>
3.1. OBJETIVOS GERAIS	48
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
<u>4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</u>	<u>50</u>
4.1. FORMAÇÃO, EVOLUÇÃO, ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOMORFOLÓGICOS DA BAÍA DE VITÓRIA	52
4.2. ASPECTOS CLIMÁTICOS E OCEANOGRÁFICOS	54
4.3. SEDIMENTOLOGIA	55
<u>5. AMOSTRAGEM</u>	<u>58</u>
5.1. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	61
5.2. ANÁLISES REALIZADAS	62
5.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	62
5.4. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	63

5.5. TÉCNICAS DE ANÁLISE	64
5.5.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	65
5.5.2. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE	66
5.5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	67
5.5.4. DATAÇÃO RADIOMÉTRICA COM ²¹⁰ Pb	68
5.6. VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS	70
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	72
6.2. MÉTODOS DE ABERTURA DE AMOSTRAS	75
6.3. AVALIAÇÃO METROLÓGICA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR AAS	79
6.3.1. ESPECTROMETRIA DE AA COM FORNO DE GRAFITE	80
6.3.2. ESPECTROMETRIA DE AA COM CHAMA	81
6.3.3. ESPECIFICIDADE E SELETIVIDADE	82
6.3.4. LINEARIDADE	83
6.3.5. LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO	85
6.3.6. PRECISÃO	85
6.3.7. EXATIDÃO	86
6.4. METAIS E MATÉRIA ORGÂNICA NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS	88
6.4.1. METAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS	88
6.4.2. METAIS NOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS	100
6.4.3. MATÉRIA ORGÂNICA	111
6.5. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS	116
6.6. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	131
6.7. ANÁLISE DE DATAÇÃO RADIOMÉTRICA	135
7. CONCLUSÕES	143
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
ANEXO I	160
ANEXO II	161
ANEXO III	163
ANEXO IV	166
ANEXO V	172
ANEXO VI	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores-guias de qualidade de sedimentos canadense. Concentração em mg/kg de peso seco.	35
Tabela 2. Valores de referência para solo holandês. Concentração em mg/kg, peso seco.	36
Tabela 3. Valores de referência para solos – Lista Alemã. Concentrações em mg/kg base seca, solo fino.	38
Tabela 4. Níveis de classificação do material a ser dragado. Concentrações em mg/kg de peso seco.	39
Tabela 5. Valores orientadores para solo no estado de São Paulo. Concentrações em mg/kg de peso seco.	40
Tabela 6. Índice de geoacumulação (Igeo) de metais pesados.	41
Tabela 7. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de testemunhos.	59
Tabela 8. Tabela de meias vidas dos principais elementos radioativos usados na datação de materiais geológicos.	69
Tabela 9. Valores certificados e analisados dos metais no material de referência Mess-3, para cada tipo de digestão estudada. Concentração de Al e Fe em porcentagem (%); para os demais metais, µg/g. Entre parênteses, as eficiências de digestão para cada metal.	76
Tabela 10. Comparação das porcentagens de recuperação de metais para amostra de sedimento e Mess-3, pelos métodos parcial e total. Valores em %.	78
Tabela 11. Condições ótimas de trabalho para cada metal, nas análises por GF-AAS.	80
Tabela 12. Condições ótimas de trabalho para cada metal, nas análises por F-AAS.	82
Tabela 13. Tabela dos coeficientes angulares das curvas de calibração, de adição padrão e razão entre eles.	83
Tabela 14. Valores de R ² obtidos das curvas analíticas nas análises dos metais estudados para verificação da linearidade.	84
Tabela 15. Tabela dos Limites de Detecção e de Quantificação para os metais estudados.	85
Tabela 16. Critério de Aceitação para Precisão, segundo a AOAC (2002).	86
Tabela 17. Critério de aceitação para os estudos de recuperação, segundo AOAC (2002).	87
Tabela 18. Resultados dos testes de recuperação e da porcentagem de abertura do material de referência Mess-3 (NRC-Canadá) para todos os metais analisados.	87
Tabela 19. Teores médios de metais e matéria orgânica (MO) para as amostras de sedimento superficial nos pontos de amostragem. Teores em µg/g de peso seco. Al, Fe e MO em porcentagem (%).	88
Tabela 20. Concentração de metais traço em sedimentos de diversas localidades do Brasil e do mundo. Concentração expressa em µg/g de peso seco, exceto para Fe e Al, expressos em porcentagem (%).	94

Tabela 21. Resultado dos cálculos de I_{geo} para os sedimentos superficiais. Concentrações de background em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.	99
Tabela 22. Características faciológicas aproximadas dos sedimentos coletados. MO = matéria orgânica.....	99
Tabela 23. Média do teor de metais para as amostras de testemunhos. Concentrações expressas em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Fe e MO, expressas em porcentagem (%).	100
Tabela 24. Resultado dos cálculos de I_{geo} para os sedimentos superficiais. Concentrações de background (Jesus, 2009) em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.	110
Tabela 25. Coeficientes de correlação de Pearson para as amostras de sedimento superficial (n=18).	119
Tabela 26. Coeficientes de Correlação de Pearson para as amostras de testemunho (n=37).	120
Tabela 27. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação aos pontos de amostragem e em relação às campanhas, para as amostras de sedimento superficiais. Valores em negrito referem-se à diferenças significativas.....	122
Tabela 28. Teste de Duncan, a <i>posteriori</i> , para os dados de metais do Anexo II. Entre parênteses, são apresentadas as médias de cada grupo. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).	123
Tabela 29. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação aos transectos, para as amostras de testemunho. Valores em negrito referem-se à diferenças significativas. Teste de Duncan, a <i>posteriori</i> , para os dados de metais do Anexo III. Entre parênteses, são apresentadas as médias de cada grupo. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).	124
Tabela 30. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação às parcelas dos testemunhos (A e B, no caso de T1 e T3; e A, C e D no caso de T2). Valores em negrito referem-se à diferenças significativas.	125
Tabela 31. Idade das sub-amostras do testemunho T2A.	140
Tabela 32. Parâmetros físico-químicos das águas medidos durante as campanhas 1 e 2.	160
Tabela 33. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento superficial, nas frações peneirada e bruta da campanha 1, e na fração bruta da campanha 2. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).	161
Tabela 34. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de testemunho, Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).	163
Tabela 35. Granulometria do Testemunho T2A. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).	166
Tabela 36. Granulometria do Testemunho T2C. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).	168
Tabela 37. Granulometria do Testemunho T2D. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).	170
Tabela 38. Principais ângulos dos picos identificados nas análises de raio-x. Ângulos (2θ) em graus ($^{\circ}$).	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais processos que atuam na interface sedimento-água. Esquema adaptado de Santos (1999) e Santischi et al. (1990).	30
Figura 2. Localização do sistema costeiro. A região de estudo corresponde à Baía de Vitória. Fonte: Veronez Junior <i>et al.</i> , 2009.	51
Figura 3. Localização dos pontos de coleta das amostras. Em verde, pontos correspondentes à coleta de sedimentos superficiais, e em vermelho, pontos de coleta dos testemunhos. Mapa adaptado de Veronez Junior <i>et al.</i> , 2009.	58
Figura 4. Esquema de distribuição das amostras de sedimento superficial e testemunhos.	60
Figura 5. Gráfico dos resíduos da curva analítica para todos os metais.	84
Figura 6. Distribuição de matéria orgânica (MOV) e dos metais alumínio e arsênio nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em $\mu\text{g/g}$ de peso seco para os metais, e em porcentagem para MOV (%).	89
Figura 7. Distribuição dos metais cádmio, cromo e cobre nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.	90
Figura 8. Distribuição dos metais ferro, chumbo e zinco nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em $\mu\text{g/g}$ de peso seco para os metais, e em porcentagem para MOV (%).	91
Figura 9. Média de concentração dos metais encontrados nos sedimentos estudados em comparação com os valores orientadores de Conama 344 (2004). Concentrações em $\mu\text{g/g}$	96
Figura 10. Média de concentração dos metais encontrados nos testemunhos estudados em comparação com os valores orientadores descritos na Resolução Conama 344 (2004). Concentrações em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.	102
Figura 11. Distribuição de matéria orgânica e alumínio nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de MOV e metal, em porcentagem (%) respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).	104
Figura 12. Distribuição de arsênio e cádmio nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).	105
Figura 13. Distribuição de cromo e cobre nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).	106
Figura 14. Distribuição de ferro e chumbo nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em porcentagem (%) e em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).	107
Figura 15. Distribuição da concentração de zinco e cálcio nas amostras de testemunho. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco e em porcentagem (%), respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).	108

Figura 16. Correlações entre % CT e MOV para as amostras de sedimentos superficiais e testemunhos.....	113
Figura 17. Curva termogravimétrica da amostra de sedimento superficial V5MS (campanha 1), em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.....	114
Figura 18. Curva termogravimétrica da amostra de sedimento superficial V5MS, da campanha 2, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.....	115
Figura 19. Curva termogravimétrica da amostra de testemunho T2A2, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.....	115
Figura 20. Curva termogravimétrica da amostra de testemunho T2C5, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.....	116
Figura 21. Gráficos de probabilidade normal para os metais chumbo e cádmio.....	117
Figura 22. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T1 (testemunhos T1A e T1B). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T1A, enquanto que os pontos em verde representam as sub-amostras do testemunho T1B. (B) Pesos da PCA.....	127
Figura 23. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T2 (testemunhos T2A, T2C e T2D). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T2A, os pontos em verde representam as subamostras do testemunho T2C, enquanto que os pontos em azul representam as sub-amostras do testemunho T2D. (B) Pesos da PCA.....	128
Figura 24. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T3 (testemunhos T3A e T3B). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T3A, enquanto que os pontos em verde representam as sub-amostras do testemunho T3B. (B) Pesos da PCA.....	130
Figura 25. Difrátogramas das subamostras do testemunho T2A com representação dos minerais. Gb = gibbsita, G = goethita, H = hematita e Q = quartzo.....	132
Figura 26. Difrátogramas das subamostras do testemunho T2C com representação dos minerais. C = caulinita, Gb = gibbsita, G = goethita, H = hematita, Q = quartzo e R = rutilo.....	133
Figura 27. Curva do ^{210}Pb com a profundidade e com o tempo.....	136
Figura 28. Concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho T2A, com relação à profundidade.....	138
Figura 29. Gráfico de $\text{Ln}(C_x)$ versus a profundidade (cm) das sub-amostras de testemunho. $C(x)$ representa a atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ medido nas amostras (Bq/Kg).....	139
Figura 30. Gráfico de $\text{Ln}(C_x)$ versus a profundidade (cm) das sub-amostras de testemunho a partir de 24 centímetros de profundidade. $C(x)$ representa a atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ medido nas amostras (Bq/Kg).....	139
Figura 31. Gráficos ilustrando a distribuição dos metais em função da profundidade, no testemunho T2A.....	140
Figura 32. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2A. Em (A), a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.....	167

Figura 33. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2C. Em (A) a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.....	169
Figura 34. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2D. Em (A), a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.....	171
Figura 35. Imagem de sonar da área de estudo, obtida através de software próprio, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos, do Departamento de Ecologia e Recursos Naturais (DERN), UFES.	173

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	-	Agência Nacional de Águas
ANOVA	-	Análise de Variância
ANVISA	-	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	-	Association of Official Analytical Chemists
APHA	-	American Public Health Association
AP_{MAX}	-	Área de Proteção Máxima
CBPF	-	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCME	-	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment)
CETESB	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CETESB/GTZ	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo/Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit
COFAVI	-	Companhia de Ferro e Aço de Vitória
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	-	Carbono Total
CV	-	Coeficientes de Variação
DERN	-	Departamento de Ecologia e Recursos Naturais da UFES
DFIS	-	Departamento de Física da UFES
DPR	-	Desvio Padrão Relativo
ETE	-	Estação de Tratamento de Esgoto
FAAS	-	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FE	-	Fator de Enriquecimento
GFAAS	-	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
GIPME	-	Global Investigation of Pollution in the Marine Environment
GPS	-	Sistema de Posicionamento Global
GQS	-	Guias de Qualidade de Sedimentos

I	-	Valor de Intervenção (Lista Holandesa)
IBGE	-	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP MS	-	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP OES	-	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
I_{geo}	-	Índice de Geoacumulação
INMETRO	-	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
INPH	-	Instituto de Pesquisas Hidroviárias
ISO	-	International Organization for Standardization
IUPAC	-	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LD	-	Limite de Detecção
LMC	-	Laboratório de Materiais Carbonosos da UFES
LQ	-	Limite de Quantificação
LQA	-	Laboratório de Química Analítica da UFES
MES	-	Metais Extraídos Simultaneamente
MEV/EDS	-	Microscopia Eletrônica de Varredura/
MMAO	-	Ministério do Meio Ambiente da Província de Ontário (Ontario Ministry of the Environment)
MOV	-	Matéria Orgânica Volátil
MR	-	Material de Referência
NBR	-	Norma Brasileira
NFESC	-	Naval Facilities Engineering Command
NRC	-	National Research Council
OD	-	Oxigênio Dissolvido
OMS	-	Organização Mundial de Saúde
ORP	-	Potencial Redox
PCA	-	Análise de Componentes Principais
PEL	-	Probable Effect Level
PPB	-	Parte por bilhão
PPM	-	Parte por milhão
PPT	-	Parte por trilhão
PUC-Rio	-	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

RLFPS	-	Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas
S	-	Valor de Referência (Lista Holandesa)
SD	-	Desvio Padrão
SVA	-	Sulfeto Volatilizável por Acidificação
T	-	Valor de Alerta (Lista Holandesa)
TDS	-	Sólidos Totais Dissolvidos
TEL	-	Threshold Effect Level
UFES	-	Universidade Federal do Espírito Santo
USEPA	-	United States Environmental Protection Agency
VGQS	-	Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos
VGQSC	-	Valores-Guias para Qualidade de Sedimentos Canadense
VI	-	Valor de Intervenção (CETESB)
VP	-	Valor de Prevenção (CETESB)
VROM	-	Ministério do Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda
VRQ	-	Valor de Referência de Qualidade (CETESB)
VRR	-	Valores de Referência Regional

RESUMO

Os sistemas estuarinos são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde atividades humanas são intensivamente desenvolvidas. O Sistema Estuarino da Grande Vitória apresenta-se associado à áreas urbanas e bacias hidrográficas, onde predominam atividades agrícolas e industriais, apresentando diversos problemas relacionados à poluição e contaminação ambiental.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar amostras de sedimentos coletadas no sistema estuarino da Baía de Vitória quanto à concentração de metais traço e algumas características geoquímicas. As variáveis analisadas foram os teores de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de sedimentos superficiais e testemunhos. Foram realizadas duas campanhas amostrais, com 6 pontos de coleta de sedimentos de superfície. Para os testemunhos, apenas uma campanha foi realizada, e estes foram amostrados no meio do canal da Baía de Vitória, através da técnica de mergulho com cano de PVC. Todas as amostras foram centrifugadas, secadas e homogeneizadas, para posterior digestão e análise de metais. Os sedimentos superficiais foram peneirados, para que a fração < 63 µm fosse obtida. Para a abertura das amostras utilizou-se um método adaptado de USEPA 3050B. As análises de metais foram realizadas por GF-AAS e F-AAS, e certificadas com material de referência Mess-3. Também foram determinados os teores de matéria orgânica volátil (calcinação a 550°C).

Análises de difração de raios-x e de datação radiométrica com ^{210}Pb também foram realizadas, a fim de caracterizar os principais minerais que constituem o sedimento, e identificar a taxa de sedimentação à qual a Baía de Vitória está submetida.

Foi possível classificar os sedimentos superficiais como sendo de nível 1 (baixa probabilidade de efeito na biota), exceto para arsênio, que se encontra entre os níveis 1 e 2 (nível 2 – provável efeito adverso na biota), de acordo com CONAMA 344. Os testemunhos também apresentaram teores de metais abaixo dos valores

permitidos por lei, e foi possível observar uma queda na concentração de alguns dos metais e da matéria orgânica com a profundidade.

Os principais minerais identificados nas amostras foram caulinita, gibbsita, goethita, hematita, quartzo e rutilo. A taxa de sedimentação calculada foi de 1,7 cm/ano, e foi possível correlacionar altos teores de metais à épocas de criação de bairros da Grande Vitória.

ABSTRACT

The estuaries are transitional environments between land and ocean, where human activities are intensively developed. The Estuarine System of Grande Vitória presents itself associated with urban areas and basins, predominantly agricultural and industrial activities, with various problems related to pollution and environmental contamination.

The main objective of this study was to evaluate sediment samples collected in the estuarine system of Vitória Bay in the concentrations of trace metals and some geochemical characteristics. The variables were the contents of Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb and Zn in surface sediment samples and sediment cores. There were two sampling campaigns, with 6 points for sampling surface sediments. For the sediment cores, just a campaign was conducted, and these were sampled in the middle of the channel of Victoria Bay through the technical of diving with sampler PVC pipe. All samples were centrifuged, dried and homogenized for subsequent digestion and metal analysis. The sediments were sieved for the fraction <math> < 63 \mu\text{m}</math> were obtained. For the opening of the samples we used a method adapted from USEPA 3050B. Analyses of metals were performed by GF-AAS and F-AAS, and certified by the reference material Mess-3. We also determined the levels of volatile organic matter (calcination at 550 ° C).

Analysis of x-ray diffraction and radiometric dating with ^{210}Pb were also performed in order to characterize the main minerals forming the sediment, and identify the sedimentation rate present in the Vitoria Bay.

It was possible to classify the sediments as level 1 (low probability of effect on biota), except for arsenic, which is located between levels 1 and 2 (level 2 - probable adverse effect on biota), according the CONAMA 344. The testimony also showed levels of metals below the values permitted by law, and it was possible to observe a decrease in concentration of some metals and organic matter with depth.

The main minerals identified in the samples were kaolinite, gibbsite, goethite, hematite, quartz and rutile. The sedimentation rate was calculated at 1.7 cm / year, and it was possible to correlate high levels of metals at times of creating districts of Grande Vitória.

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são corpos d'água costeiros, semi-fechados, que apresentam uma livre conexão com o mar aberto, dentro do qual a água salgada é diluída gradativamente pela água doce proveniente da drenagem terrestre (SUGUIO, 2003). Nos estuários, as condições ambientais são muito especiais e adversas, o que os torna altamente vulneráveis, podendo ser destruídos se houver alterações abruptas em alguns dos seus parâmetros ambientais. A dinâmica dos estuários é particularmente complexa, devido às influências de cheias e vazantes dos rios, bem como das marés. A complexidade e vulnerabilidade à influência do homem são características comuns a todos os estuários (MIRANDA *et al*, 2002).

A região estuarina apresenta-se ocupada por um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestre e marinho, chamado manguezal. Característico de regiões tropicais e subtropicais, este ecossistema está sujeito ao regime das marés, e é dominado por espécies vegetais e animais típicas. É constituído por uma vegetação lenhosa e arbórea que coloniza solos lodosos, adaptados às condições específicas deste ambiente. É rico em matéria orgânica, tem baixo teor de oxigênio, apresenta grande variedade de espécies de microorganismos, macro-algas, crustáceos e moluscos. A cobertura vegetal, ao contrário do que acontece nas praias arenosas e nas dunas, instala-se em substratos de granulometria fina (substratos de vasa) de formação recente, de pequena declividade, sob a ação diária das marés de água salgada ou, pelo menos, salobra.

Este ecossistema se caracteriza como um dos mais dinâmicos, com variações de temperatura, salinidade, maré, oxigênio e correntes. Apresentam fortes gradientes e discontinuidades, tanto no que diz respeito à distribuição dos componentes químicos e compostos maiores (como elementos dissolvidos e material particulado em suspensão), quanto constituintes menores (como nutrientes, matéria orgânica e oxigênio) (KRAMER *et al.*, 1994).

A riqueza biológica dos ecossistemas costeiros faz com que essas áreas sejam os grandes "berçários" naturais, tanto para as espécies características desses ambientes, como para peixes e outros animais que migram para as áreas costeiras durante, pelo menos, uma fase do ciclo de sua vida. Ambientes como os estuários apresentam papéis ecológicos importantes, pois funcionam como exportadores de nutrientes e matéria orgânica para águas costeiras adjacentes, possuindo elevada importância biológica e sócio-econômica. A capacidade de renovação periódica de suas águas faz destes locais um importante elo de ligação entre os ecossistemas fluvial e marinho. Além disso, cerca de 2/3 das grandes cidades estão localizadas em estuários e regiões adjacentes, devido à facilidade de construção de portos, marinas, indústrias de pescadao, etc (PEREIRA FILHO *et al.*, 2003).

No Brasil, existe cerca de 25.000 quilômetros quadrados de floresta de mangue, o que representa cerca de 12% do total mundial. São protegidos por legislação federal, e se estendem desde o Amapá até Santa Catarina. Mais ao sul, as temperaturas são muito baixas para o desenvolvimento das espécies do manguezal. A faixa sul-sudeste da costa do Brasil apresenta manguezais exclusivamente em baías, estuários e áreas protegidas da grande energia do mar. (<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/manguezais/mangue-branco.php>, acessado em 28 de abril de 2010).

Os estuários são regiões de grande produtividade, porém nem sempre respeitados pelo homem, que muitas vezes lança indevidamente esgotos e efluentes industriais nas áreas estuarinas. A utilização de rios e oceanos para a deposição final de efluentes urbanos e industriais tem levado à progressiva contaminação dos estuários e ambientes costeiros, que sofrem a influência direta das marés (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

O sistema estuarino da Baía de Vitória (ES) não foge à regra de degradação ambiental de estuários associados a áreas urbanas, industriais e agrícolas. Além disso, ao longo do histórico de ocupação em torno da Ilha de Vitória ocorreu uma significativa conversão de estuários e manguezais para fins de urbanização das cidades. Segundo HABTEC (1997) o entorno da Ilha de Vitória apresenta apenas 25 km² de manguezais. Devido ao crescimento urbano da região sem planejamento, o

estuário vem sofrendo uma forte degradação ambiental promovido por modificações físicas somadas ao despejo de efluentes industriais, portuários e domésticos dos municípios adjacentes (Vitória, Vila Velha, Cariacica e Serra), a partir dos rios que compõe o sistema estuarino (rio Santa Maria da Vitória, rios Bubu, Itanguá, Marinho e Aribiri) e das galerias de esgoto e águas pluviais dos municípios, contribuindo para a contaminação do estuário em relação a metais pesados, coliformes, entre outros indicadores de poluição (D'AGOSTINI, 2005; HABTEC, 2005; JESUS *et al.*, 2004).

A carga de efluentes lançada no sistema estuarino contribui para a degradação e poluição do ambiente aquático, uma vez que há o enriquecimento do teor metais tóxicos no local. Além da atividade industrial, existe no entorno da Baía de Vitória, vários pontos de lançamento de esgoto, que em sua maioria, é despejado *in natura* no estuário. Outra observação relevante é a coincidência do sistema de esgotamento sanitário da cidade com a rede de drenagem pluvial. A deposição de resíduos sólidos urbanos em locais inadequados (os chamados “lixões”) também pode contribuir para a poluição com metais pesados, pois geralmente, não há uma separação nem um tratamento adequado para os rejeitos antes de serem lançados no “lixão”. Esses rejeitos sofrem ação dos ventos e das chuvas, o que acaba por facilitar o transporte e o carregamento das substâncias poluentes, que se depositam no ambiente aquático, atingindo a água, o sedimento, e possivelmente, a biota ali presente (COSTA, 2001).

O estudo de sedimentos e testemunhos (*sediment cores*) é importante, pois gera conhecimento acerca das concentrações de metais pesados no ambiente, além da distribuição desses metais ao longo dos perfis geoquímicos. Devido à grande capacidade de adsorção, principalmente da fração mais fina dos sedimentos, esses representam um importante compartimento de acumulação de metais e um registro das variações temporais da contaminação (CHATTERJEE *et al.*, 2007). Segundo Clark (2001) a maioria das espécies contaminantes deixa suas “impressões digitais” no sedimento devido a sua estabilidade dentro da coluna sedimentar, ou seja, a mobilidade dessas espécies após deposição é praticamente desprezível.

Ao longo das últimas décadas, os testemunhos de sedimento foram usados como “registro de poluição” de diversos ambientes deposicionais e se mostraram

excelentes instrumentos para se estabelecer os efeitos dos processos naturais e antropogênicos (VALETTE-SILVER, 1993). Vários trabalhos utilizaram perfis de sedimentos para descrever os níveis de metais traço em diferentes tipos de ambientes (PEREIRA *et al.*, 1998; SILVA-FILHO *et al.*, 1998; NOLTING *et al.*, 1999; CHATTERJEE *et al.*, 2007).

Considerando a importância da obtenção e do registro de informações a respeito do teor de metais no sistema estuarino da Baía de Vitória, e às características do sedimento como compartimento analítico, o presente trabalho se propõe a utilizar amostras de sedimento superficial e testemunhos de sedimento para determinação da concentração de metais, e fazer inferências acerca de possíveis fontes poluidoras no entorno da Baía de Vitória. Serão avaliados 8 metais (Al, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Pb e Zn), em 13 pontos de amostragem, sendo que 6 desses pontos encontram-se distribuídos ao longo das margens da Baía de Vitória, e os outros 7 pontos correspondem à coleta de testemunhos, e encontram-se no meio da baía, na face noroeste da Baía de Vitória.

Os metais investigados neste trabalho foram escolhidos levando-se em consideração o possível efeito tóxico que poderiam causar à biota caso estejam em concentrações elevadas, e também devido à características dos efluentes lançados pelas indústrias instaladas no entorno da área de estudo, que contribuem para o aporte de metais no ambiente. Além disso, dados dos teores destes metais, obtidos em trabalhos anteriores (D'AGOSTINI, 2005; HABTEC, 2005; JESUS *et al.*, 2004; COSTA, 2001), podem ser usados para comparação. Outro aspecto importante deste trabalho foi o rigor analítico para a obtenção dos dados, de forma a obter resultados mais confiáveis do ponto de vista metalúrgico.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Características do Sedimento*

Por se tratar de um ambiente de transição, o ambiente estuarino apresenta características singulares e complexas. Os manguezais desempenham importante papel como exportador de matéria orgânica para o estuário, contribuindo para produtividade primária na zona costeira. Desta forma, o mangue é responsável por reciclar a matéria orgânica.

O ecossistema manguezal, por ser um ambiente efetivamente protegido contra ondas e correntes fortes, inundado por água salobra, permite a deposição de argilas, silte e outros detritos, e constitui uma ótima superfície para o transporte de metais, cuja precipitação é favorecida pela disponibilidade de sulfetos, devido às condições de redução na camada sub-superficial do sedimento. Adicionalmente, os mecanismos de transporte de água e sedimentos, pelas ondas em direção ao estuário, pela movimentação da maré e pelo padrão de circulação estuarino, atuam de forma a prevenir o escape de sedimentos do ecossistema (HARBISON, 1986).

No sedimento de manguezal, os teores de nutrientes são elevados, devido principalmente aos processos de decomposição. A matéria orgânica do sedimento é um parâmetro extremamente variável, e seu teor está relacionado com a espécie vegetal predominante no manguezal. De acordo com Lacerda *et al.* (1995), o material orgânico presente no sedimento onde predomina a espécie *Avicennia schaueriana* é mais degradável quando comparado ao sedimento onde predomina a espécie *Rhizophora mangle*. Assim, a matéria orgânica associada ao sedimento de *Avicennia* apresentaria taxa mais elevada de decomposição e, conseqüentemente, melhor reciclagem de nutrientes. (BERNINI *et al.*, 2006).

Do ponto de vista ecológico, o sedimento é o habitat ideal para a comunidade bentônica, comunidades de micróbios e macrofauna, as quais processam matéria orgânica e servem de alimento para níveis tróficos superiores (CHAPMAN, 1990). Os sedimentos são, portanto, parte importante da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos, servindo como reservatório para bioacumulação e transferência entre níveis tróficos (BURTON, 2002). Além disso, o estudo dos sedimentos fornece informações sobre o estado momentâneo de contaminação das águas e do ambiente aquático em geral de onde é extraído (MOZETO, 2004), uma vez que suas camadas são depositadas subseqüentemente.

2.2. Biogeoquímica dos Sedimentos

De acordo com USEPA (2008), sedimentos são partículas de areia, silte, argila que se depositam no fundo de corpos d'água, provenientes do intemperismo de rocha e solos ou da decomposição de animais e plantas. Além disso, possuem um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes, e é neste compartimento que a carga poluidora despejada nos mananciais através de esgotos domésticos e industriais se concentra.

Atualmente, já se reconhece que os sedimentos desempenham um papel fundamental na biodisponibilidade de vários compostos químicos devido a sua importância nos ecossistemas aquáticos. São constituídos por diferentes substratos geoquímicos, dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos traço (LIMA, 2001). Dentre os processos que alteram a biodisponibilidade dos metais pode-se citar sorção/ adsorção, coordenação ou formação complexa, coagulação, sedimentação e ressuspensão, diagênese, mistura de partículas, transformações mediadas por bactérias e ingestão por organismo (SANTISCHI *et al.*, 1990; SANTOS, 1999) (Figura 1).

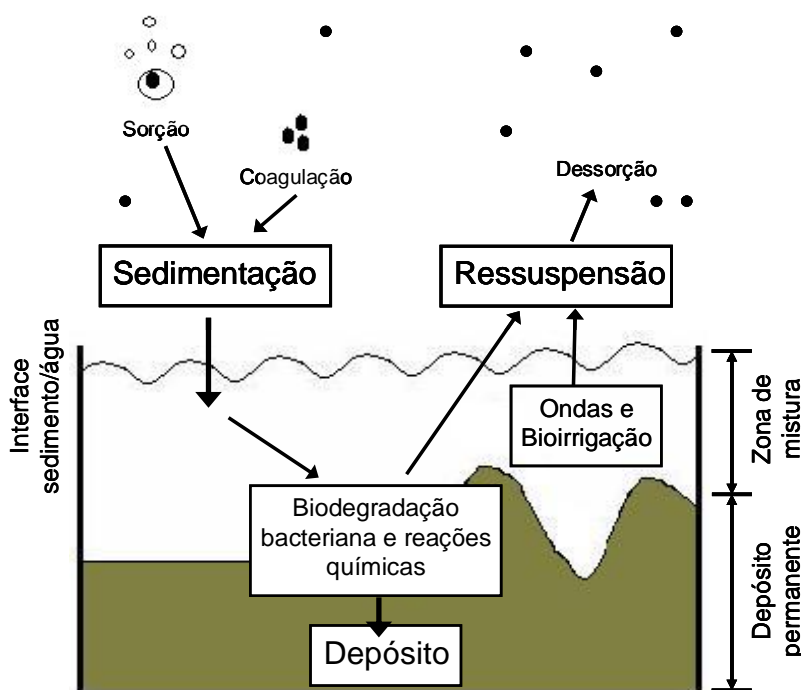


Figura 1. Principais processos que atuam na interface sedimento-água. Esquema adaptado de Santos (1999) e Santischi et al. (1990).

O destino desses metais-traço passa a ser dependente do destino da fase a qual eles se encontram ligados: a formação de complexos insolúveis precipita os elementos-traço; por outro lado, elementos-traço incorporados ou adsorvidos são liberados na coluna d'água quando sua fase complexadora é destruída ou solubilizada ou ainda quando há mudanças no pH (SANTISCHI, *et al.*, 1990). Portanto, a determinação da fase em que os elementos-traço estão ligados é um tópico-chave na classificação de seu potencial tóxico, aliado às propriedades físicas e biogeoquímicas dos diferentes tipos de sedimentos.

Outro fator importante nos sedimentos diz respeito ao tamanho dos grãos, pois a área de superfície específica das partículas controla a capacidade de adsorção de metais a elas. Essa capacidade é inversamente proporcional ao tamanho do grão e decresce mais do que 3 ordens de grandeza do tamanho de partícula de argila ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) para a de areia ($0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (THOMAS & MAYBECK, 1992). Isto é, quanto menor a partícula maior a capacidade de adsorção de metais. Como exemplo do efeito da granulometria, bivalves e poliquetas mostram maior bioacumulação quando expostos à água adicionada de metais e misturada com sedimento arenoso do que quando expostos à água misturada com sedimento de grãos finos (LUOMA, 1989).

Superfícies orgânicas ou cobertas por matéria orgânica possuem grupos funcionais que podem atuar como sítios coordenadores aos quais os cátions metálicos podem se ligar (STUMM & MORGAN, 1996). Harvey e Luoma (1985), citado por Luoma (1989), observaram que a biodisponibilidade de Cd foi reduzida, quando foi adicionado material orgânico a sedimentos naturais.

A complexidade de sedimento é muito grande e ainda não se conhecem por completo os mecanismos que atuam nele, o que dificulta o estabelecimento de critérios químicos rígidos de qualidade dos sedimentos.

Atualmente têm sido propostos programas para avaliação da qualidade de sedimentos, que adotam abordagens integradas e hierárquicas que combinam dados químicos, toxicológicos e ecológicos (AHLF, 2002 *apud* SILVÉRIO, 1999). A proposição desses programas de avaliação através de abordagens integradas (árvores de decisão), teve início com o trabalho de Chapman *et al.* (1999), que esboçou, àquela época, as bases de uma árvore de decisão para a validação da qualidade de sedimentos. Essas abordagens ou modelos são, na realidade, fruto de iniciativas bastante recentes de uma rede criada na Europa, no ano de 2002, denominada *European Sediment Research Network* ou SedNet. A aplicação da abordagem de avaliação integrada torna o processo de avaliação da qualidade de sedimento mais simples e barato, uma vez que, em diversos casos, não é necessário a execução das etapas finais (SEDNET, 2003 *apud* SILVÉRIO, 2003).

2.3. Metais Traço

Dentro do grupo dos metais existem os metais denominados “pesados”, que correspondem àqueles elementos com densidade alta comparada com outros metais (BAIRD, 2002), mais especificamente, aqueles com densidade superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$, localizando-se, deste modo, entre o cobre e o chumbo na tabela periódica dos elementos. Entretanto, existem divergências quanto ao valor da densidade que segrega os elementos pesados e não pesados. Por tal motivo, Esteves (1998) propõe o uso do termo elemento-traço. Segundo esse autor, elementos-traço são os

elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm). Além disso, muitas vezes inclui-se na classe de metais o As, que é, na verdade, um semi-metal tóxico.

Os metais traço são poluentes conservativos, isto é, poluentes que dificilmente sofrem degradação por ataque bacteriano. Esses contaminantes podem ter origem por meio de processos naturais tais como vulcanismo terrestre e depósitos naturais, ou antropogênicos, efluentes domésticos e industriais, emissões atmosféricas e processos industriais (SALOMONS & FORSTNER, 1984). Alguns metais, como por exemplo, Fe, Cu e Zn, possuem importância na fisiologia de organismos vivos atuando como constituintes de pigmentos respiratórios, formação de metaloproteínas, ativadores de complexos enzimáticos, etc (PHILLIPS, 1977 e 1991). Ao contrário, existem outros que não são requeridos em nenhuma atividade metabólica e por isso são tóxicos para as células mesmo em pequenas concentrações, como por exemplo, Hg, Pb, Cd, Cr e Ni (CLARCK, 1997; BOWEN, 1979).

A exposição a metais traço em concentrações tóxicas pode ser aguda, quando acontece em um curto intervalo de tempo, ou crônica, quando acontece por um longo período de tempo (VAZ & LIMA, 2003). Além do tempo de exposição, outros fatores da condição de exposição modulam o efeito tóxico, como a via, a dosagem e as condições específicas do hospedeiro (diferenças entre espécies, variabilidade do indivíduo, estágio da vida) (LUOMA, 1989). A forma química em que o metal é encontrado também influencia o efeito tóxico final, sendo que a forma iônica aquosa, em geral, é a mais tóxica (BERNOIR *et al.*, 1994).

Do ponto de vista ecotoxicológico, os metais traço são os metais preocupantes, porque em pequenas concentrações são capazes de provocar efeitos tóxicos graves em organismos vivos. Bioquimicamente, a toxicidade dos metais traço se dá pela afinidade de cátions com o enxofre. Uma vez que o radical -SH está presente em diversas proteínas, a atividade enzimática é comprometida quando há ligação com metais, refletindo no metabolismo do ser vivo como um todo (BAIRD, 2002).

Em ambientes não impactados, os metais traço estão presentes nos ecossistemas aquáticos como resultado do intemperismo das rochas e dos solos e dos transportes atmosféricos (TUNIDISI & STRASKRABA, 2000).

No ambiente aquático, metais traço são distribuídos entre a fase aquosa da coluna de água, água intersticial dos sedimentos, fase sólida suspensa e sedimentada, organismos aquáticos e plantas. Uma alta proporção destes metais está associada com as fases sólidas, os quais após deposição se acumulam no sedimento de fundo. Outros processos físico-químicos corroboram para as altas capacidades de sorção/acumulação de elementos polivalentes nos sedimentos (BENJAMIN, 1983; KERNDORFF & SCHNITZER, 1980), os quais podem ser considerados como uma fonte de poluição secundária (LITHERATY *et al.*, 1987). Oxidatos de ferro estão entre os principais agentes de retenção de metais a partir da coluna d'água (JESUS, 1996). Além dos fatores abióticos, vários fatores bióticos controlam a toxicidade e bioacumulação de vários contaminantes nos ambientes aquáticos, tanto a partir dos sedimentos como da própria fase aquosa. Embora o sedimento de fundo seja o principal compartimento de acumulação, reprocessamento e transferência de elementos traço, a variação das condições físico-químicas pode liberar estes elementos traço para o meio (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003) principalmente em condições de dragagem.

Na avaliação da poluição por metais, os sedimentos de fundo desempenham um papel importante, pois podem ser utilizados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. O conhecimento da toxicidade de metais nos sedimentos e sua disponibilidade para os seres vivos são importantes na determinação dos efeitos causados nos sistemas aquáticos. (MOZETO, 1996; ALVES, 1991).

2.4. Valores-guias de Qualidade de Sedimentos

A poluição marinha, especialmente aquela causada por elementos traço, levaram a uma investigação e fiscalização mais aprofundada por parte das autoridades de

diversos países, devido aos malefícios que podem ser causados à biota e conseqüentemente, ao homem.

De acordo com pesquisas realizadas, foi constatado que os sedimentos, principalmente os de fundo, acumulam parte dos poluentes lançados no corpo d'água, o que dá a este compartimento um importante papel na detecção das fontes de poluição nos sistemas aquáticos. Por esta razão os sedimentos devem ser incluídos entre os parâmetros ambientais nos principais programas de monitoramento da poluição marinha (CHESTER, R.; VOUTSINO, F. G., 1981).

Os Guias de Qualidade de Sedimentos (GQS) são valores numéricos que servem como base para se avaliar a qualidade do sedimento quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas à biota (CHAPMAN et al, 1996) – como os metais traço, que são expressos em termos de concentração. Esses GQS vêm sendo muito utilizados como uma ferramenta de referência para avaliar dados de sedimentos superficiais, em relação à ocorrência de possíveis efeitos adversos sobre a vida aquática.

As primeiras abordagens para avaliar a qualidade do sedimento levavam em conta o incremento dos elementos metálicos em relação àquilo que seria natural. Esses valores precisam ser estabelecidos regionalmente, uma vez que a geologia do local é determinante na concentração natural dos metais traço. No Brasil existem poucos trabalhos nesse sentido. Um exemplo é o trabalho feito por Nascimento (2003), onde o autor estabeleceu valores de referência regional (VRR) para as Bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê.

Uma questão crucial na avaliação da qualidade dos sedimentos é determinar se os contaminantes ali presentes estão ou não surtindo efeito adverso na biota, ou seja, se existe simplesmente contaminação ou se existe poluição (CHAPMAN *et al.*, 1996). Os valores químicos de qualidade de sedimento são difíceis de serem estabelecidos, uma vez que os fatores que afetam a biodisponibilidade são numerosos, e as relações entre os vários compartimentos (água, sedimento, biota) são muito complexas. Além disso, diferenças regionais, como geologia, climatologia, profundidade, pH, influenciam na decisão de valores numéricos.

Por existirem vários fatores que influenciam na qualidade dos sedimentos, vários valores guias ao redor do mundo foram criados, na tentativa de harmonizar a concentração química nos sedimentos e os dados dos efeitos biológicos. Uma breve discussão sobre os VGQS existentes será feita, de modo a comparar as diferentes abordagens adotadas no Brasil e no mundo.

2.4.1. Valores Guias Canadenses

O Conselho Canadense de Meio Ambiente (CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment), em 1995, publicou um protocolo de Valores Guias de Qualidade de Sedimento Canadense (VGQSC), no qual os valores publicados foram derivados de um banco de dados de VGQS norte americanos. Os valores-guias são derivados separadamente para os sedimentos de água doce e marinho usando dados compilados para cada sistema. Os dados geram os valores-guias de efeitos e não efeitos adversos à biota de onde dois valores foram estabelecidos: **TEL** (do inglês *Threshold Effect Level*), que representa a concentração abaixo da qual os efeitos tóxicos são raramente ou nunca observados, e **PEL** (do inglês *Probable Effect Level*), que representa o limite inferior da série de concentrações químicas onde usualmente ou sempre está associado a efeitos adversos à biota. Os valores para TEL e PEL são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores-guias de qualidade de sedimentos canadense. Concentração em mg/kg de peso seco.

Substância	Concentração	
	TEL	PEL
As	5,9	17
Cd	0,6	3,5
Cr	37,3	90
Cu	35,7	197
Pb	35	91,3
Zn	123	315

De acordo com o CCME (1995) os VGQSC são somente uma de muitas ferramentas científicas disponíveis para ajudar na proteção e gerência da qualidade do sedimento. Por isso, não podem ser utilizados isoladamente na tomada de decisões.

2.4.2. Lista Holandesa

O Ministério de Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda (VROM) publicou em 1994 uma nova proposta de valores de qualidade do solo e da água subterrânea (PICARELLI, 2003). A característica principal dessa proposta é a criação de três valores distintos (STI) de qualidade para os compartimentos ambientais citados (CETESBE/GTZ, 2001).

O primeiro deles, *valor de referência (S)*, indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade. Já o *valor de intervenção (I)* indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. A ultrapassagem desse valor (média) em um volume de solo de 25 m³ ou em 100 m³ de água subterrânea, indica a necessidade de implementação na área avaliada de ações voltadas para a sua remediação. O *valor de alerta (T)* é um valor médio entre os dois primeiros S e I. Ele indica que já ocorreu certa alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do solo, sendo necessária uma investigação detalhada na área para quantificação dessa alteração. A Tabela 2, a seguir, apresenta os valores de referência para solo, considerando diferentes teores de argila e matéria orgânica.

Tabela 2. Valores de referência para solo holandês. Concentração em mg/kg, peso seco.

Teor de argila e matéria orgânica de 0%			
Substância	S	T	I
As	15	21,7	28,4
Cd	0,4	3,3	6,1
Cr	50	120	190
Cu	15	47	79
Pb	50	181	312
Zn	50	154	257
Teor de argila de 25% e matéria orgânica de 10%			
Substância	S	T	I
As	29	42	55
Cd	0,8	6,4	12
Cr	100	240	380
Cu	36	113	190
Pb	85	308	530
Zn	140	430	720

A possibilidade de fazer-se o uso de valores específicos para cada tipo de solo está baseada em:

- No fato de que o conteúdo natural de metais nos solos argilosos ser superior ao encontrado nos solos arenosos;
- A elevação do conteúdo de matéria orgânica no solo diminuir a sua densidade, elevando a concentração de metais por volume de solo;
- No fato de que a maior parte das substâncias contaminadoras do solo estar ligada à fração argila e orgânica do solo.

Os valores STI são calculados levando-se em consideração os valores basais de metais em solos holandeses, e por isso, é necessário cuidado ao aplicá-la como referência para solos que tenham um contexto geológico diferente.

2.4.3. Lista Alemã

A Regulamentação da Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas (RLFPS) é baseada nos conceitos de indícios da existência de uma contaminação adversa, na existência de valores de investigação que determinam legalmente a necessidade de uma investigação detalhada, nos valores de intervenção que determinam a necessidade de uma remediação/contenção/defesa ao perigo e no ordenamento da investigação orientativa (CETESB/GTZ, 2001).

Valor de Investigação é aquele que, quando ultrapassado, indica a necessidade de realização de uma investigação complementar da área, com o objetivo de confirmar ou não a contaminação, considerando o uso do solo. Uma concentração de uma dada substância perigosa acima deste valor confirma a suspeita de contaminação e indica que deve ser obrigatoriamente realizada uma investigação mais detalhada. Um valor de concentração abaixo elimina a suspeita sobre a área para o uso do solo determinado.

Já o *valor de Intervenção* é aquele que quando ultrapassado, confirma uma contaminação, considerando o uso do solo, e indicam as medidas mitigadoras a

serem utilizadas. Uma concentração acima destes valores confirma a contaminação e, obrigatoriamente, devem ser adotadas medidas para a remediação.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de investigação e de intervenção definidos na Lista Alemã.

Tabela 3. Valores de referência para solos – Lista Alemã. Concentrações em mg/kg base seca, solo fino.

Valores de investigação para a absorção direta de substâncias perigosas.				
Substância	Playground	Área Residencial	Parque / Área de Lazer	Área Industrial / Comercial
As	25	50	125	140
Cd	10*	20*	50	60
Cr	200	400	1000	1000
Pb	200	400	1000	2000

* Em jardins e quintais usados como área utilizada por crianças ou no cultivo de plantas, seria aplicado o valor de 2,0 mg/kg como valor de investigação para cádmio.

2.4.4. Material Dragado – Conama 344, 2004

O material dragado é considerado o material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de dragagem, a menos que esse material constitua bem mineral. A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 344, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004), estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. São adotadas duas classificações como critérios de qualidade: *nível 1* – que é o limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota – e *nível 2*, o limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

Estes valores são diferentes, levando-se em consideração os diferentes tipos de água possíveis (água doce, salobra ou marinha). A caracterização química deve determinar as concentrações de poluentes no sedimento, na fração total. A Tabela 4 abaixo apresenta os valores de referência para alguns metais, tanto para água doce quanto para água salobra. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental competente) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores da Tabela 4 sempre que se apresentarem mais elevados.

Tabela 4. Níveis de classificação do material a ser dragado. Concentrações em mg/kg de peso seco.

Substância	Água Doce		Água Salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
As	5,9	17	8,2	70
Cd	0,6	3,5	1,2	9,6
Cr	37,3	90	81	370
Cu	35,7	197	34	270
PB	35	91,3	46,7	218
Zn	123	315	150	410

Os resultados da caracterização do material dragado são comparados com os valores orientadores. Embora esta não seja uma norma que estabeleça valores de qualidade de sedimentos, é muito usada, visto que no Brasil ainda não existe legislação específica para qualidade de sedimentos.

2.4.5. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo

Em 2001, o estado de São Paulo, através da CETESB, foi o primeiro estado brasileiro a apresentar o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores de Solos e Águas, que serve de referência tanto para o estado quanto para o país. Os critérios para o estabelecimento dos valores orientadores seguiram a metodologia holandesa como base para seu estabelecimento. Em 2005, a CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, onde constam os valores orientadores oriundos das alterações e adaptações feitas ao primeiro relatório publicado. São estabelecidos três valores orientadores de qualidade.

O *valor de referência de qualidade (VRQ)* indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas. O *valor de prevenção (VP)* indica a concentração acima da qual podem ocorrer possíveis alterações prejudiciais à qualidade natural dos solos e águas subterrâneas. Já o *valor de intervenção (VI)* indica o limite de contaminação acima do qual existe risco potencial direto ou indireto à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérica. Para o solo, os valores foram calculados utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola - Área de Proteção Máxima (APMax), Residencial e Industrial.

A Tabela 5, a seguir, mostra quais são os valores orientadores para os metais analisados neste trabalho.

Tabela 5. Valores orientadores para solo no estado de São Paulo. Concentrações em mg/kg de peso seco.

Substância	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola APM _{ax}	Residencial	Industrial
As	3,5	15	35	55	150
Cd	< 0,5	1,3	3	8	20
Cr	40	75	150	300	400
Cu	35	60	200	400	600
Pb	17	72	180	300	900
Zn	60	300	450	1000	2000

Assim como em outras publicações de valores guias de qualidade, não constam valores para os elementos ferro e alumínio, devido ao fato destes metais fazerem parte da constituição das rochas formadoras de solos e sedimentos.

2.4.6. Índice de Geo-Acumulação

A determinação de elementos traço, sobretudo os metais tóxicos, é um dos meios mais apropriados para se avaliar o grau de impacto por *input* antropogênico em uma determinada região (SANTSCHI *et al.*, 1984; ROY & CRAWFORD, 1984; DOMINIK *et al.*, 1984; ARMANNSSON *et al.*, 1985). Os sedimentos são produtos de degradação em grande escala, tanto física quanto química, e é necessário obter-se o máximo de informações sobre sua origem, suas características mineralógicas e físico-químicas, bem como os fatores ambientais que controlam os processos de intemperismo, transporte e deposição (PROHIC & JURACIC, 1989). Portanto, a simples realização de análises químicas de sedimentos, sem levar em conta a origem e composição química da rocha fonte, pode levar a uma superestimação da contribuição antropogênica de um metal em particular (WHITEHEAD *et al.*, 1986).

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}) é uma medida quantitativa da poluição causada por metais nos sedimentos aquáticos (RODRIGUES *et al.*; 2002). Este índice estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região em análise e

um valor referencial equivalente à média mundial para metais associados às argilas (SOARES *et al.*, 2004). Calcula-se o I_{geo} através da seguinte fórmula (Equação 1):

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5.C_b) \quad (1)$$

Onde:

C_n = concentração do elemento n (mg/kg) na fração fina (< 0,062 mm) do sedimento da região.

C_b = concentração média de background geoquímico do elemento n em sedimentos.

1,5 = fator usado para minimizar variações do background causadas por diferenças litológicas.

A partir do resultado obtido, é possível classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete extratos, com intensidades progressivas de contaminação. A Tabela 6 apresenta os valores dos intervalos do I_{geo} .

Tabela 6. Índice de geoacumulação (I_{geo}) de metais pesados.

Intensidade de Poluição	Acúmulo no Sedimento (I_{geo})	Classe I_{geo}
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 – 5	5
Fortemente poluído	3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 – 3	3
Moderadamente poluído	1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 – 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Fonte: Soares *et al.*, 2004.

Os intervalos do I_{geo} variam de 0 a 6, e estão relacionados com o grau crescente de contaminação, onde o valor mais elevado corresponde a um enriquecimento de aproximadamente 100 vezes em relação ao nível de background.

Outro parâmetro utilizado para diferenciar os metais de origem natural daqueles provenientes de atividade antropogênicas é o Fator de Enriquecimento (FE). O FE indica o grau de influência da ação antropogênica no meio ambiente (MENDONÇA, 2006). O fator de enriquecimento é calculado através da Equação 2:

$$FE = [(M/N)_{obs}] / [(M/N)_{nat}] \quad (2)$$

Onde:

$(M/N)_{obs}$ = é a razão entre o metal e o normalizador para o sedimento.

$(M/N)_{nat}$ = é a razão entre o metal natural e o normalizador.

De acordo com a Global Investigation of Pollution in the Marine Environment (GIPME) [1999], devido à grande variabilidade dos metais nos solos e sedimentos, um fator de enriquecimento menor do que 1,5 pode refletir uma contaminação insignificante.

Para a normalização, utiliza-se um elemento conservativo cuja concentração assume ter uma variabilidade uniforme oriunda dos processos naturais. Em geral, têm-se empregado os elementos Al, Fe, Ti e o carbono orgânico (RICE, 1999; NFESC, 2003).

2.5. Metrologia

A Metrologia é a ciência das medições que abrange todos os aspectos teóricos e práticos que asseguram a precisão exigida no processo produtivo e procura garantir a qualidade de produtos e serviços através da calibração de instrumentos de medição, seja ele analógico ou eletrônico (digital), e da realização de ensaios. Metrologia também diz respeito ao conhecimento dos pesos e medidas e dos sistemas de unidades de todos os povos, antigos e modernos (CALI, 2010).

Com o intuito de garantir rigor analítico e resultados confiáveis, a Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou a norma “ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração”, que apresenta os princípios de gestão e técnicas a serem seguidos por um laboratório. Os principais objetivos da ISO 17025 são:

- Estabelecer um padrão internacional e único para atestar a competência dos laboratórios para realizarem ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem.

Tal padrão facilita o estabelecimento de acordos de reconhecimento mútuo entre os organismos de credenciamento nacionais;

- Estabelecer um guia para o desenvolvimento e implementação da Gestão de Qualidade destinada a laboratórios de calibração e de ensaios, que possa ser usada também por organismos de acreditação e reconhecimento;
- Garantir a confiabilidade analítica dos ensaios e calibrações realizados. (ALBANO E RODRIGUEZ, 2009)

Ao se utilizar um método de análise, é necessário executar a validação do mesmo, ou seja, fazer a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (ISO 17025). Desta forma, é indispensável que os laboratórios, através da validação, demonstrem que possuem de meios e critérios objetivos para que o método de ensaio executado conduza a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida.

Se um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve se assegurar de que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as operações analíticas pretendidas (BARROS, 2009), o que significa fazer um estudo de validação do método.

Muitas vezes, o laboratório faz uso de métodos não normalizados, que são aqueles desenvolvidos pelo próprio laboratório, ou adaptado a partir de métodos normalizados e validado, como por exemplo, métodos publicados em revistas técnicas, métodos de fabricantes de equipamentos, ou outros que utilizam “kits” de ensaio e instrumentos portáteis (BARROS, 2009). Segundo a ISO 17025 (2005), antes de fazer uso de tais métodos, é necessário que se faça um estudo de validação de forma apropriada.

Existem vários parâmetros de desempenhos a serem executados, para que um método possa ser validado e/ou verificado. Estes parâmetros estão descritos a seguir.

- **Especificidade e Seletividade**

É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto específico independente da matriz da amostra e de suas impurezas. Para análise qualitativa (teste de identificação) é necessário demonstrar a capacidade de seleção do método entre compostos com estruturas relacionadas que podem estar presentes. Isto deve ser confirmado pela obtenção de resultados positivos em amostras contendo o analito, comparativamente com resultados negativos obtidos com amostras que não contém o analito (padrões de referência). A especificidade e a seletividade estão relacionadas ao evento da detecção. A especificidade refere-se a um método específico para um único analito e a seletividade refere-se a um método utilizado para vários analitos com capacidade de distinção entre eles.

- **Linearidade**

É a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática (equação da regressão linear) usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. O coeficiente de correlação linear (R^2) é freqüentemente usado para indicar a adequabilidade da curva como modelo matemático. Um valor maior que 0,90 é usualmente requerido (INMETRO, 2003).

- **Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)**

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, com certo limite de confiabilidade, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. LQ e LD são calculados através das Equações 3 e 4, respectivamente:

$$LD = \left(\frac{3SD}{m} \right) \quad (3) \quad \text{e} \quad LQ = \left(\frac{10SD}{m} \right) \quad (4)$$

onde SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de reagentes, e m a inclinação da curva de calibração. (SKOOG, 2006.)

- **Exatidão**

A exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos em relação ao valor verdadeiro, a exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança. A tendência implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos, onde a determinação da tendência total com relação aos valores de referência apropriados é importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos.

- **Precisão**

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra, onde as duas formas mais comuns de expressá-la são por meio de repetitividade e reprodutibilidade expressa pelo desvio padrão. A precisão é geralmente expressa como desvio padrão ou desvio padrão relativo. Ambas repetitividade e reprodutibilidade são geralmente dependentes da concentração do analito e, deste modo, devem ser determinadas para um diferente número de concentrações; em casos relevantes, a relação entre precisão e concentração do analito deve ser estabelecida.

Repetitividade

Repetitividade é a precisão intra-corrída, ou seja o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição. Todas as medições com o mesmo procedimento; mesmo analista; mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo.

Reprodutibilidade

Reprodutibilidade é a precisão interlaboratorial, ou seja, o grau de concordância entre os resultados obtidos em laboratórios diferentes como em estudos

colaborativos. Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é considerada importante quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos através de comparação interlaboratorial.

Precisão Intermediária

Precisão intermediária é a precisão intercorridas, ou seja, refere-se à concordância entre os resultados do mesmo laboratório, mas obtidos em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes.

- **Robustez**

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado.

É de grande interesse que o estudo de todos os parâmetros citados seja realizado, porém este é um procedimento extremamente complicado, principalmente quando se trata de um laboratório de universidade. Entretanto, no presente trabalho, os parâmetros analisados foram: linearidade, limites de detecção, limites de quantificação, exatidão e precisão. Acredita-se que esta iniciativa pode servir de exemplo para outros trabalhos posteriores, de modo que a questão metrológica seja cada vez mais abordada e aprofundada.

Capítulo III

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1. *Objetivos Gerais*

Caracterizar amostras de sedimentos coletadas no sistema estuarino da Baía de Vitória quanto à concentração de metais traço e algumas características geoquímicas.

3.2. *Objetivos Específicos*

- Medir alguns parâmetros físico-químicos das águas (temperatura, pH, potencial redox, salinidade, condutividade, salinidade, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido e turbidez) no momento da amostragem, a fim de classificá-las, segundo a resolução CONAMA 357 (2005);
- Determinar a concentração de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn, através da técnica de absorção atômica com forno de grafite e com chama nas amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos coletadas na face noroeste da Baía de Vitória, avaliando algumas características de desempenho (linearidade, seletividade, precisão, exatidão, LD e LQ);
- Fazer um detalhamento das amostras de sedimento, a fim de caracterizá-lo, utilizando técnicas de difratometria de raios-x, determinação de Carbono e Enxofre e datação radiométrica;
- Aplicar algumas técnicas estatísticas (Teste de Normalidade, Correlação de Pearson, Análise de Variância e Análise de Componentes Principais), de modo a garantir a confiabilidade dos dados gerados.
- Comparar os resultados obtidos com outros trabalhos já realizados, e também com legislações vigentes.

Capítulo IV

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estado do Espírito Santo possui área total de 46.078 km², está situado na região sudeste do Brasil e politicamente está dividido em 78 municípios. A população estimada no estado, em 2009, era de 3.487.199 habitantes (IBGE, 2009).

A Baía de Vitória (29° 19' S e 40° 20' W) situa-se dentro de uma região estuarina, composta por um conjunto de rios de médio porte (rio Santa Maria da Vitória – vazão 15,7 m³/s – RIGO, 2004) e pequeno porte (rios Bubu, Itanguá, Marinho e Aribiri - vazão total < 3 m³/s, RIGO, 2004), que combinados com o aporte marinho, propiciaram a criação de ambientes típicos, como o manguezal, que ocupava no passado quase todo o entorno da Ilha (DONATELLI, 1998 *apud* COSTA, 2001).

Atualmente, as áreas de mangue ocupam cerca de 25 km² (SILVA *et al.*, 2007) e representam aproximadamente 27% da área total de todos os mangues do Estado. A área de manguezal mais preservada refere-se à parte norte do estuário, compreendida pela Ilha do Lameirão (Reserva Biológica Municipal – Lei nº 3326), que ocupa uma área de 4,9 km² (SÁ, 1995 *apud* COSTA, 2001).

O sistema estuarino é muito utilizado pelas populações ribeirinhas do entorno da Ilha de Vitória para atividades pesqueira e catação de mariscos, principalmente na parte noroeste. Ao longo dessas décadas, o sistema estuarino tem sofrido uma forte degradação ambiental, por ocupação populacional de seu entorno, e conseqüentemente aumento dos despejos industriais, comerciais e domésticos, que tem certamente aumentado o teor de metais na biota e nos sedimentos.

O presente trabalho se propõe a estudar a poluição da região compreendida pela face noroeste da Baía de Vitória (Figura 2), do ponto de vista espacial e temporal, utilizando testemunhos de sedimentos e amostras de sedimentos de margem do manguezal como indicadores e carreadores da poluição antropogênica gerada ao longo dos anos, principalmente com relação aos metais pesados.

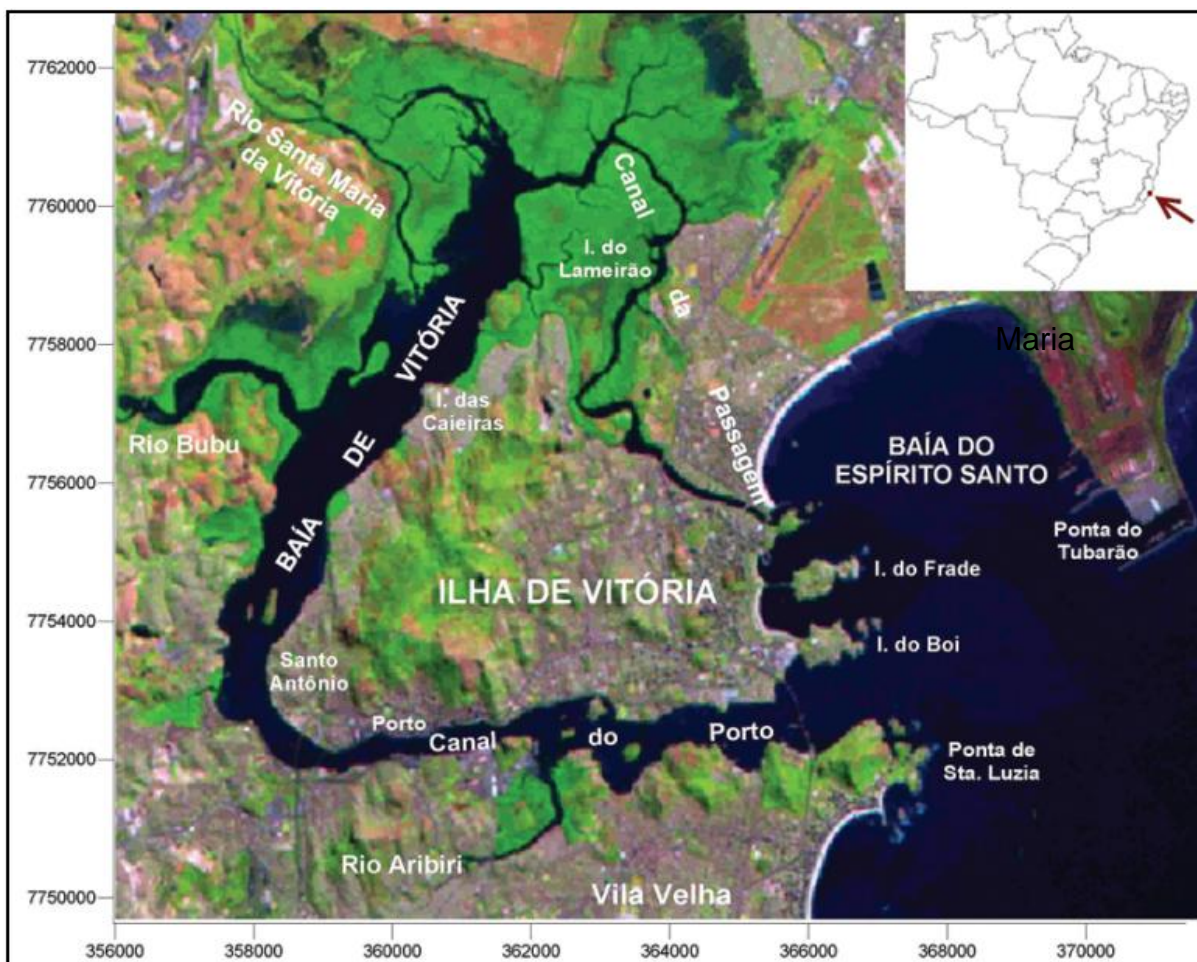


Figura 2. Localização do sistema costeiro. A região de estudo corresponde à Baía de Vitória. Fonte: Veronez Junior *et al.*, 2009.

A bacia do rio Santa Maria da Vitória abrange cerca de 1660 km², percorrendo aproximadamente 122 km até desaguar na Baía de Vitória, onde forma um delta, apresentando um desnível de aproximadamente 1300 metros entre a nascente e a foz. Em meados da década de 90, a principal atividade da parte superior foi a agropecuária com destaque para a olericultura (cultivo de hortaliças, folhosas, raízes, bulbos e tubérculos) nas várzeas e baixas encostas. A atividade industrial aparecia em Aruaba, no município de Serra, onde existia um pátio de transbordo de ferro-gusa (sub-bacia do córrego Relógio) e uma pedreira, ambos pertencentes à Companhia Vale. Atualmente, as águas do rio são utilizadas para abastecimento, geração de energia elétrica e principalmente irrigação. Enquanto seus afluentes cortam várias comunidades com atividades econômicas voltadas para a agricultura, seu leito principal recebe os efluentes domésticos das cidades de Santa Maria de Jetibá e Santa Leopoldina. Em seu médio curso, o rio sofre dois barramentos, Rio

Bonito e Suíça, responsáveis, respectivamente, pela produção de 10 e 30 MW de energia elétrica. Em seu curso final, tem parte de suas águas captadas para o abastecimento de cerca de 30% da população da Grande Vitória (UNESCO, 2010).

A bacia do rio Bubu compreende uma área de drenagem de aproximadamente 62 km², com 66 km de perímetro. Nasce na Reserva Florestal de Duas Bocas, em altitude de cerca de 600 metros, e desemboca na Baía de Vitória após um curso de 18 km. As atividades nas suas cabeceiras são predominantemente agropecuárias, enquanto o trecho inferior é ocupado por áreas urbanas, que incluem bairros densamente povoados como Flexal e Vila Prudêncio (HABTEC, 1997). Recebe os efluentes de diversas indústrias de carnes e derivados. Uma empresa, que comercializa resíduos sólidos metálicos, localizada no trecho inferior tem sua área de depósito inundada nas épocas de cheias, o que constitui um potencial poluidor de metais pesados.

4.1. Formação, Evolução, Aspectos Geológicos e Geomorfológicos da Baía de Vitória

A Terra tem aproximadamente 4,5 bilhões de anos e durante todo esse tempo sofreu diversas transformações de amplitude global que deixaram marcas bastante definidas nas rochas que a compõem. Identificando tais marcas, é possível dividir história da Terra em diversos períodos geológicos, distintos entre si. O Brasil está totalmente contido na Plataforma Sul-Americana, cujo embasamento de evolução geológica é muito complexo, remontando à era Arqueano (cerca de 3600 milhões de anos). Teve a sua consolidação completada entre o período Proterozóico Superior (cerca de 2500 milhões de anos) e o início do período Paleozóico (cerca de 600 milhões de anos).

A Baía de Vitória é o acidente geográfico mais significativo da costa do Estado do Espírito Santo (NUNES, 2004). Segundo D'Agostini (2005), a formação da Baía de Vitória está relacionada a uma sucessão de eventos geológicos que afetaram a região, o que culminou na sua configuração atual. Durante o período quaternário,

três episódios transgressivos podem ser reconhecidos para a costa leste do Brasil, citados do mais antigo para o mais recente: Transgressão Mais Antiga, Penúltima Transgressão e Última Transgressão (MARTIN, SUGUIO & FLEXOR, 1993).

De acordo com Martin, Bittencourt & Vila Boas (1982, *apud* D'AGOSTINI, 2005), a Baía de Vitória começou a ser formada na Penúltima Transgressão, que corresponde a uma data de aproximadamente 123 mil anos antes do presente. Desta data para cá, o nível do mar variou muito em relação aos dias atuais, provocando ora aflorações, ora afogamentos de leitos ou desembocaduras, dando origem a baías, como a de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro), a de Todos os Santos (Estado da Bahia) e a própria Baía de Vitória (COSTA, 1999).

Quanto a sua geomorfologia, o canal da Baía de Vitória percorre cerca de 9 quilômetros no sentido leste-oeste (sentido oceano-continente), onde inflete para nordeste, formando um “cotovelo”. A partir daí, há um aumento em sua largura e, ao mesmo tempo, uma diminuição na sua profundidade, confundindo-se com toda trama de terrenos sedimentares recentes, como o delta do Rio Santa Maria e áreas vizinhas (FERREIRA, 1989). Este delta, tipicamente de vazante, possui bancos de sedimentos e ilhas (inclusive com formação de distributários), e forma-se devido à deposição de sedimentos de origem fluvial devido ao aumento da secção do escoamento (RIGO, 2004). Esses bancos de sedimentos têm sido colonizados com a vegetação do manguezal (FERREIRA, 1989). É possível identificar, no relevo das ilhas da Baía de Vitória e de seu entorno, parcelas relacionadas a duas divisões do Relevo Brasileiro: o Planalto Brasileiro e as planícies e terras baixas costeiras [classificação de Aziz Ab'Saber] sendo que os maciços rochosos formadores das ilhas da Baía de Vitória e dos montes situados em seu entorno são parte de uma ramificação das serras interioranas que atinge nesta latitude a região litorânea e as planícies e terras baixas costeiras. Estão representadas, no entorno próximo da Baía de Vitória, principalmente, pelos tabuleiros da Formação Barreiras, pelas Planícies de Manguezais e pelos Terraços Marinhos (NUNES, 2004).

Destaca-se na Baía de Vitória a presença de extensos manguezais em sua porção Noroeste, região conhecida como Lameirão possuindo grande relevância ambiental. Tais áreas têm sido identificadas como pertencentes à unidade físico-natural

denominada Planícies de Mangue, de sedimentos inconsolidados do Holoceno, terreno coberto pela vegetação de manguezal e caracterizado como muito frágil e de preservação permanente (MACRODIAGNÓSTICO DA ZONA COSTEIRA, 1996).

Em termos de ocupação humana, o entorno da baía sedia as quatro principais cidades da região metropolitana de Vitória: Vila Velha, Cariacica, Serra e a capital Vitória. Também abriga um dos maiores complexos portuários do País, composto pelos Portos de Vitória, Capuaba e Vila Velha, além da proximidade com o Porto de Tubarão, na Baía do Espírito Santo.

4.2. Aspectos Climáticos e Oceanográficos

O Estado do Espírito Santo apresenta um clima quente e úmido, de característica seca nos períodos de abril a setembro (outono) e com maior precipitação pluviométrica durante o período de outono a março (primavera-verão). O clima pode ser classificado como pseudo-equatorial, segundo Koppen (1948, *apud* D'Agostini, 2005). Apresenta uma temperatura média anual de 22°C, variando geralmente entre a máxima de 28-30°C e a mínima em torno de 15°C.

O regime de maré na região é classificado como de micromarés e apresenta amplitudes em torno de 1,7 a 0,9 m para marés de sizígia (maiores marés altas e menores marés baixas possíveis) e quadratura (marés de menores amplitudes, compreendidas entre os valores de sizígia) (DAGOSTINI, 2005).

Segundo Rigo (2004), a onda de maré incidente na região estudada se propaga do sentido da Baía do Espírito Santo para a Baía de Vitória (ver Figura 2), chegando a Santo Antônio, Caieiras e Maria Ortiz, respectivamente. Dessa forma, a maré medida em Maria Ortiz é proveniente da Baía de Vitória, fazendo com que a região do Canal da Passagem (ao sul de Maria Ortiz) seja identificada como uma zona de convergência barotrópica. Em 1995, Melo & Gonzáles realizaram um estudo na Baía do Espírito Santo, onde foram utilizados dados obtidos pelo Instituto de Pesquisas Hidroviárias (INPH), nos anos de 1979 e 1980. A partir daí, concluíram que a média

anual para a direção de ondas no sentido leste-sudeste, com alturas significativas variando de 0,3 a 2,62 m (média anual de 1,0 m) e período médio variando de 6,0 a 11,5 segundos.

De acordo com Rocha (2000), a circulação hidrodinâmica na Baía de Vitória é dominada por correntes de maré, com velocidades que variam de 0,30 a 0,65 m.s⁻¹, nas marés de quadratura e sigízia, respectivamente.

4.3. Sedimentologia

Regiões sedimentares flúvio marinhas são formações criadas pela deposição de sedimentos dos rios e do Oceano, e datam da era Quaternária, há aproximadamente 5100 anos. São sedimentos pouco coesos, e muitas vezes fossilíferos (COFAVI, 1990). O afogamento de desembocaduras e vales fluviais permitiu que sedimentos marinhos essencialmente biolitoclásticos (teor de carbonatos entre 50% e 70%) fossem depositados juntamente com os sedimentos fluviais. A deposição dos sedimentos fluviais grossos e finos é favorecida pela diminuição da velocidade do fluxo devido ao encontro com o mar (CEPEMAR, 2000). Do ponto de vista geológico, a região do estudo faz parte do Complexo Paraíba do Sul, que é representada por duas unidades: Gnaisses Aluminosos e Silimanita Biotita Gnaisses (HABTEC, 1997).

Com a descida do nível do mar, o estuário é submetido a adaptações morfológicas e batimétricas como resultado da busca do canal pelo seu perfil de equilíbrio associado ao nível do mar mais baixo. Estas adaptações se traduzem na definição de trechos deposicionais, predominantemente compostos por sedimentos finos, e erosivos e/ou de entalhe fluvial, onde as areias do substrato são expostas (Martin et al., 1993; *apud* CEPEMAR, 2000).

A integração de dados batimétricos com sedimentológicos, em estudos realizados por CEPEMAR (2000), apontou que para maiores profundidades do canal, as fácies areia lamosa biolitoclástica grossa e média são predominantes. Isto confirma a atuação do fluxo do entalhe do canal em busca do seu equilíbrio, com conseqüente

transporte dos sedimentos finos e exposição de fragmentos grossos e bioclastos. Locais de baixa velocidade de correntes estimadas para as proximidades da margem leste da parte noroeste da Baía de Vitória, apresentaram alto teor de matéria orgânica (CEPEMAR, 2000). Como nesta área não há manguezais, este acúmulo de matéria orgânica deve-se ao lançamento de esgoto in-natura dos bairros adjacentes. Tais conclusões são corroboradas por D'Agostini (2005), que concluiu que a maior parte da Baía Noroeste é composta por diversas fácies, controlada pelo fluxo fluvial. Contudo, na parte leste desta região (dos bairros Santo Antônio à Nova Palestina) os sedimentos são lamosos com alto teor de matéria orgânica (até 25%).

Capítulo V

MATERIAIS E MÉTODOS

5. Amostragem

Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais e testemunhos, nos pontos indicados na Figura 3.

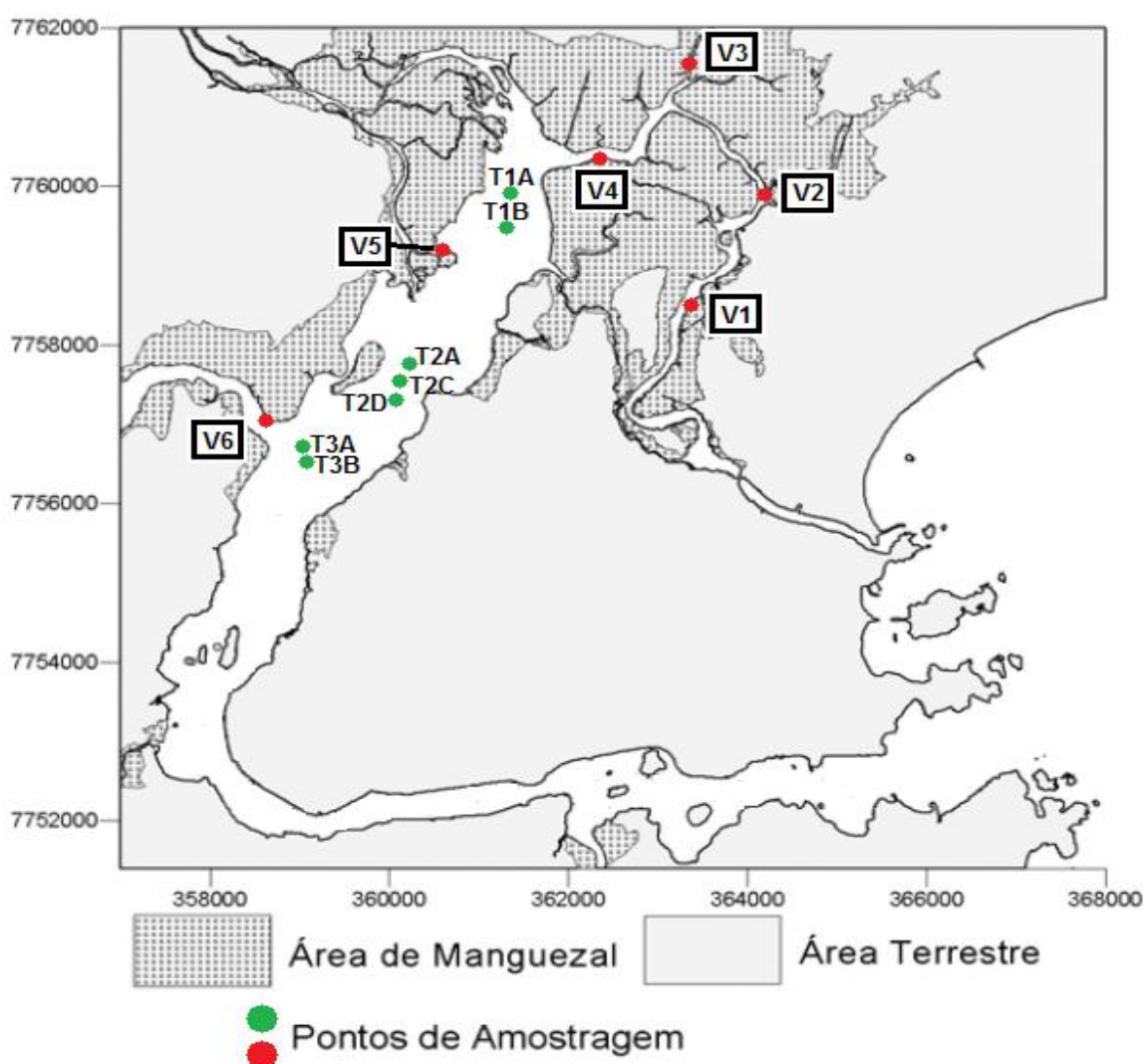


Figura 3. Localização dos pontos de coleta das amostras. Em verde, pontos correspondentes à coleta de sedimentos superficiais, e em vermelho, pontos de coleta dos testemunhos. Mapa adaptado de Veronez Junior *et al.*, 2009.

Na Tabela 7 são apresentadas as coordenadas de todos os pontos de amostragem, obtidas com GPS.

Tabela 7. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de testemunhos.

Ponto	Latitude	Longitude
V1	20° 15' 59,5"	40° 18' 31,4"
V2	20° 15' 13,8"	40° 18' 03,3"
V3	20° 14' 18,9"	40° 18' 30,6"
V4	20° 14' 58,5"	40° 19' 03,5"
V5	20° 15' 35,7"	40° 20' 04,1"
V6	20° 16' 43,5"	40° 20' 40,7"
T1A	20° 15' 15,8"	40° 19' 39,6"
T1B	20° 15' 29,8"	40° 19' 40,4"
T2A	20° 16' 27,4"	40° 20' 17,8"
T2C	20° 16' 34,1"	40° 20' 19,7"
T2D	20° 16' 40,2"	40° 20' 20,6"
T3A	20° 16' 51,9"	40° 20' 54,9"
T3B	20° 16' 56,1"	40° 20' 53,7"

As amostras de sedimentos de superfície (margem do canal) foram coletadas em 6 pontos amostrais (V1 a V6 – ver Figura 3, pontos verdes), a uma profundidade de aproximadamente 20 cm, para se evitar possíveis contaminações antrópicas. Além disso, as amostras foram coletadas em cinco pontos distribuídos em uma área de aproximadamente 20 m² para se garantir uma homogeneidade dos sedimentos e garantir que a amostragem fosse randômica. Foram realizadas duas campanhas amostrais: uma em março de 2007 e outra em agosto de 2007. As amostras foram coletadas em saco plástico e conservadas sob refrigeração até o transporte para o laboratório, e processadas para análise de metais e matéria orgânica.

Já as amostras de sedimento de fundo utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos, do Departamento de Ecologia e Recursos Naturais da UFES (DERN-UFES). Estes testemunhos foram coletados nos meses de setembro e outubro de 2006 através da técnica de mergulho e amostrador com cano de PVC, de 75 mm de diâmetro. Os perfis de sedimento coletados foram então levados ao laboratório, onde foram particionados em subamostras e processados.

Foram feitas coletas em 7 pontos na Baía de Vitória, que perfazem 3 transectos:

- T1, composto pelos perfis de sedimento dos pontos T1A e T1B;
- T2, composto pelos perfis de sedimento dos pontos T2A, T2C e T2D;
- T3, composto pelos perfis de sedimento dos pontos T3A e T3B.

Os perfis de sedimento dos pontos amostrais, por sua vez, são divididos em sub amostras, obtidas de acordo com a profundidade em que foram retiradas dos perfis, o que poderá permitir uma avaliação temporal da deposição de sedimentos a partir da análise de metais. No Anexo IV a granulometria de três testemunhos do transecto T2 é apresentada, além do posicionamento dos testemunhos e níveis batimétricos, obtidos por software próprio (gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos).

No total, são 55 amostras, distribuídas segundo esquema abaixo:

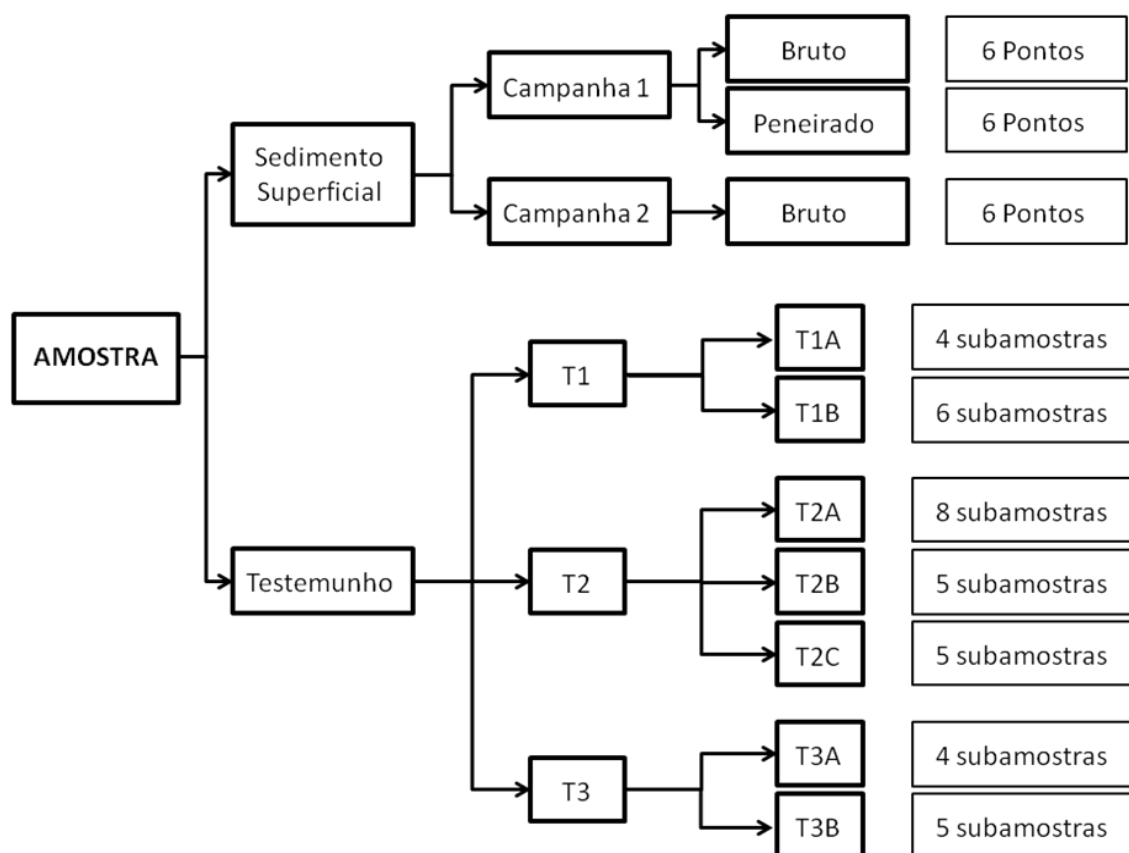


Figura 4. Esquema de distribuição das amostras de sedimento superficial e testemunhos.

Após a realização de testes de digestão de amostras, o método de abertura parcial foi definido como padrão, e todas as amostras de sedimentos superficiais e testemunhos foram digeridas segundo este método. Os metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama e forno de grafite.

5.1. Processamento das Amostras

Após a coleta, cada amostra de sedimento superficial da primeira campanha foi separada em duas partes: uma delas foi peneirada à úmido em tela de náilon de 2 mm (fração bruta) para remoção de cascalhos e detritos vegetais, e a outra parte foi peneirada a úmido em tela de náilon de 63 μm (fração peneirada). Esse processo de peneiração a úmido consiste em um peneiramento propriamente dito, utilizando-se um pouco da água do local de origem das amostras (coletada durante o processo de amostragem) para facilitar o processo, devido ao aspecto lamoso das amostras. Para a segunda campanha de coleta de sedimentos superficiais, apenas o peneiramento com tela de náilon de 2 mm foi realizado. As amostras de testemunho, no entanto, foram peneiradas apenas com tela de náilon de 2 mm de espessura.

Depois de peneiradas, todas as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 60 °C por 4 dias, e pulverizadas em grau de ágata para posterior digestão e análise dos metais.

Para as análises de raios-x, utilizou-se as amostras trituradas em grau de ágata e sem nenhum outro tipo de tratamento. Para avaliação dos metais nas amostras, utilizou-se um método adaptado USEPA 3050B (USEPA, 2007), que consiste na abertura de uma massa em torno de 0,5 g de sedimento pulverizado com 10 mL de HNO_3 supra puro por 45 minutos em chapa elétrica a uma temperatura de 180 °C, com posterior adição de 3 mL de HCl supra puro e aquecimento por 15 minutos, e finalmente mais 3 mL de H_2O_2 por 5 minutos. Em seguida, a amostra foi diluída com HNO_3 0,2% e filtrada em papel de filtro quantitativo diretamente para um balão volumétrico de 50 mL. Este método de abertura foi comparado com outros dois (abertura total e em bomba de teflon – item 6.2). Os teores de matéria orgânica nos sedimentos secos foram avaliados por aquecimento de 2 g das amostras em cadinho de porcelana a 550°C em forno elétrico por 4 horas (adaptado de DAVIES, 1974). Este teor é aproximado e refere-se à matéria volátil. Além disso, os teores de carbono total (CT) e enxofre total foram determinados através do equipamento LECO, modelo 244.

5.2. Análises Realizadas

No presente trabalho, para a análise de metais, foram usadas as técnicas de absorção atômica com chama (FAAS) e com forno de grafite (GFAAS) para a determinação dos metais propostos. Após a digestão das amostras, as leituras foram feitas no espectrômetro de absorção atômica com chama marca Varian, modelo A1275 (para Al, Cr, Fe e Zn) e no espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite da marca Carl Zeiss, modelo AAS 5 EA (para As, Cd, Cu e Pb), ambos pertencentes ao DQUI-UFES, utilizando-se as condições ótimas de trabalho em cada caso (APHA, 2005). Os resultados foram expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. As análises de sedimento foram certificadas com o material de referência Mess-3 (NRC-Canadá).

As análises de raios-x foram realizadas em parceria com o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no Rio de Janeiro e com o Laboratório de Plasmas Térmicos – DFIS-UFES (LMC – UFES). Foram utilizados um difratômetro de raios-x da marca PANanalytical, modelo x'PertPRO e um difratômetro de raios-x da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, respectivamente.

As análises de datação radiométrica foram realizadas em parceria com a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Após a preparação das amostras segundo metodologia descrita por GODOY (1998), os resultados foram obtidos utilizando-se um detetor proporcional de baixo ruído de fundo EG&G Berthold LB750, para determinação da atividade beta.

5.3. Análise Estatística dos Dados

Os dados gerados neste trabalho foram analisados estatisticamente utilizando o pacote estatístico SPSS versão 12.0.0 e Matlab versão 6.0. Os dados foram testados quanto à normalidade (Teste de Kolmogorov-Smirnov), correlação (coeficientes de Pearson), análise de variância (ANOVA - univariada) e análise de

componentes principais (PCA), a fim de se testar possíveis diferenças entre as variáveis Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn e MO, ao longo de dois fatores de variabilidade: **Transecto** (onde: T1A e T1B representam o transecto 1; T2A, T2C e T2D representam o transecto 2; e T3A e T3B, representam o transecto 3) e **Parcela** (no Transecto 1: parcelas A e B; no Transecto 2: parcelas A, C e D; e no Transecto 3: parcelas A e B).

5.4. Digestão das Amostras

Vários procedimentos são feitos para se avaliar os riscos potenciais de efeitos toxicológicos de metais. Dentre eles, a digestão com ácidos fortes e água régia, tem sido largamente utilizados, sobretudo na Europa. Tais procedimentos permitem avaliar a extensão da poluição causada por metais pesados em solos e sedimentos. (URE, 1996; GRUPTA *et al.*, 1996 – apud MARQUES, 2001).

Um dos métodos utilizados para dissolução e extração de elementos em amostras de solo e sedimento é o que emprega ácidos inorgânicos, como HNO₃ e HCl. Apenas a fração lixiviável dos sedimentos é digerida, e esses ácidos, sozinhos ou misturados em diversas proporções, não extraem totalmente os metais agregados às matrizes geológicas. Embora a abertura não seja total, muitos metais e outros elementos de origem antrópica e natural encontram-se associados com matéria orgânica ou agregados superficialmente em matrizes argilosas, sendo este um método muito utilizado na abertura de amostras de solo e sedimento. (HEWITT & REYNOLDS, 1990 – apud MARQUES, 2001).

Para se determinar metais em sedimentos, outro procedimento bastante utilizado é aquele no qual se emprega HNO₃ concentrado e digestão com microondas. Após diversos estudos comparativos, Lo e Fung (LO & FUNG, 1991 – apud MARQUES, 2001) concluíram que o uso desta técnica é apropriada para extração de materiais em sedimentos. De acordo com estudos relacionados (HEWITT & REYNOLDS, 1990; ALLOWAY, 1995, BRICKER, 1996; DUANE *et al.*, 1996 – apud MARQUES,

2001), este método é adequado para solubilizar metais potencialmente disponíveis presentes em amostras de solo e/ou sedimentos.

Outros tipos de estudos também são realizados, levando em consideração a digestão total das amostras e/ ou o uso de outras substâncias (como H₂O₂) em alguma etapa do processo.

Cook *et. al.* (2007) fizeram um estudo comparativo entre 14 laboratórios, avaliando a eficiência de extração ácida de dois métodos de abertura para análise de metais: digestão parcial com ácidos fortes (exemplo: HNO₃, HCl, HClO₄, água régia) e digestão total, utilizando também HF. Cada laboratório utilizou seu método de rotina, e os metais foram analisados por ICP MS e fluorescência de raio-x. Através da comparação entre os teores de metais encontrados em cada análise, foi possível concluir que cada elemento possui um comportamento diferente, e tanto a técnica de extração parcial quanto a de extração total foram satisfatórias, a depender do metal a ser analisado.

No presente estudo, uma comparação entre três diferentes métodos de digestão ácida foi feita, a fim de se equalizar a melhor metodologia de abertura dos sedimentos. Levou-se em consideração o tempo de processamento, os reagentes/vidrarias utilizados, a porcentagem de abertura da amostra (tendo como referência o Material Certificado Mess-3 – NRC Canadá) e os fatores de recuperação obtidos para os metais.

5.5. Técnicas de Análise

Com a crescente preocupação da importância do monitoramento ambiental, principalmente em áreas costeiras, diversas metodologias analíticas têm sido desenvolvidas, a depender da amostra a ser analisada. No caso da análise de sedimentos, várias técnicas podem ser utilizadas. Dentre elas, podemos citar algumas técnicas destrutivas (como a espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP OES, ou

com espectrometria de massas - ICP MS, métodos eletroquímicos, métodos fluorimétricos e espectrofotométricos) e não destrutivas (geralmente, técnicas analíticas nucleares, como análise por ativação neutrônica, espectrometria de raios gama, fluorescência de raios-x e análise por feixe de íons).

Neste trabalho, para análise de metais traço nas soluções analíticas, foram utilizadas as técnicas de absorção atômica com chama (F AAS) e com forno de grafite (GF AAS).

5.5.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

O princípio analítico da espectroscopia atômica se baseia na propriedade dos átomos de emitirem ou absorverem radiação eletromagnética específica de cada elemento sob certas condições físicas. Para esta finalidade, é necessário liberar os elementos a serem investigados em uma amostra à partir dos seus compostos, geralmente pelo aumento de energia e torná-los disponíveis como partículas livres.

A técnica de F AAS aplica-se a uma grande faixa de metais, e é indicada para vários níveis de concentração (desde partes por milhão até porcentagem). Pode-se utilizar dois tipos de chama para atomização: uma mistura de ar e acetileno, para metais que se atomizam facilmente, ou uma mistura de acetileno e óxido nítrico, para metais mais refratários.

Após a digestão da amostra, a solução analítica é aspirada para uma câmara de nebulização, e em seguida, para a chama de um queimador. Os átomos do elemento a ser analisado, presentes na névoa da solução amostral, absorvem a radiação monocromática fornecida por uma lâmpada de cátodo oco do metal de interesse. O detector mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é então convertido logaritmicamente para absorvância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor. Através da comparação do sinal obtido na leitura da amostra com uma curva analítica, é possível quantificar o metal.

Através de alguns recursos, como por exemplo, o uso de supressores de ionização, ajuste da temperatura da chama, corretores de backgrounds e métodos de adição padrão, é possível controlar o efeito de interferentes.

5.5.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

Esta técnica baseia-se no mesmo princípio que a F AAS, mas a atomização se faz por aquecimento eletrotérmico, no lugar da atomização por chama. É uma técnica monoelementar, e aplica-se a determinação de um grande número de metais. É indicada quando se deseja quantificar baixíssimas concentrações (inferiores a 100 µg/L). Apesar de oferecer limites de detecção muito baixos, sofre interferência de matriz, que pode ser minimizada com o ajuste das temperaturas e modificadores químicos.

Um pequeno volume da amostra pré-digerida (cerca de 20 µL) é transportado para dentro do tubo de grafite e a atomização ocorre com o aquecimento elétrico do tubo, em 3 estágios: dessolvatação (secagem da amostra, geralmente entre 90-120°C), pirólise (decomposição da matéria orgânica e moléculas inorgânicas – temperaturas superiores a 500°C) e atomização (etapa na qual os elementos são vaporizados, gerando átomos livres no estado gasoso).

O vapor atômico resultante da atomização absorve a radiação monocromática, fornecida por uma lâmpada do metal. O detector fotoelétrico mede a intensidade da radiação transmitida. O inverso da transmitância é convertido logaritmicamente para absorbância, que é diretamente proporcional à densidade numérica de átomos no vapor, até uma faixa de concentração limite. A quantificação do metal se dá, com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica.

O gás de purga utilizado é o argônio, que além de servir como gás de arraste, mantém a atmosfera interna inerte, evitando a oxidação do forno (BEATY & KERBER, 1993; STM, 1998).

5.5.3. Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, e pode ser aplicada em diversas áreas de estudo, tais como física, química, engenharias, geologia, etc.

Os raios-x ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-x após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-x podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-x (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, descrita pela Equação 5, abaixo:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (5)$$

Onde:

n = número inteiro (ordem de difração);

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina;

θ = ângulo de incidência dos raios-x, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

A intensidade difratada, entre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de

átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Existem bancos de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. Várias estratégias de identificação podem ser empregadas, sendo que a dificuldade de identificação aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra. Os procedimentos ou estratégias de identificação manual mais comuns referem-se à busca por compostos presumivelmente presentes em uma amostra e o método de Hanawalt, aplicado para situações nas quais se desconhecem os compostos cristalinos presentes.

5.5.4. Datação Radiométrica com ^{210}Pb

Os métodos de datação radiométrica baseiam-se no fato de que o decaimento de cada tipo de átomo ocorre em proporções constantes, segundo taxas exponenciais, que não são afetadas por agentes físicos ou químicos externos. A velocidade de decaimento depende apenas da estabilidade dos núcleos radioativos e é constante para cada tipo de isótopo radioativo. A Equação 6, que rege o decaimento, é apresentada abaixo:

$$N = N_0 \exp^{-\lambda t} \quad (6)$$

Onde:

N = número atual de núcleos radioativos;

N₀ = número original de núcleos radioativos;

λ = taxa de decaimento;

t = tempo.

A lei probabilística que rege o decaimento não permite prever quando um determinado átomo deve decair, mas permite afirmar com precisão, que em determinado tempo a metade de uma amostra de isótopos radioativos terá decaído para o isótopo radiogênico. Este tempo é denominado de Meia-vida ($t_{1/2}$), e está relacionado com a taxa de decaimento λ da seguinte forma:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / \lambda) \quad (7)$$

Cada elemento possui um número atômico característico, mas pode apresentar isótopos com número de massa diferente. Da grande quantidade de nuclídeos que se conhece (cerca de 2000), a maioria é radioativa, isto é, decai para núcleos com número de massa menor. Os elementos gerados por decaimento radioativo são denominados de radiogênicos. O decaimento ocorre principalmente pela emissão de dois tipos de partículas: a partícula alfa (um núcleo de He – 2 prótons + 2 nêutrons) e a partícula beta (um elétron proveniente do núcleo por decaimento de um nêutron em um próton e um elétron) e pode ser simples (elemento pai para elemento filho) ou serial (elementos radioativos intermediários). As meias-vidas são na maioria das vezes muito curtas - de frações de segundos a alguns dias. Dentre os inúmeros isótopos radioativos existentes na natureza poucos tem meias vidas suficientemente longas, para serem utilizadas na datação de materiais geológicos (Tabela 8).

Tabela 8. Tabela de meias vidas dos principais elementos radioativos usados na datação de materiais geológicos.

Elemento Pai	Elemento Filho	Meia Vida – $t_{1/2}$ (Ga)
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	4,5
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	0,733
²³² Th	²⁰⁸ Pb	14,1
¹⁴⁷ Sm	¹⁴³ Nd	108
⁸⁷ Rb	⁸⁷ Sr	4,7
⁴⁰ K	⁴⁰ Ar	1,3

Embora o princípio básico da datação radiométrica seja bastante simples, o procedimento real é relativamente complicado e a interpretação dos resultados ainda mais complexa. Os elementos radioativos ocorrem em proporções muito pequenas nos minerais e rochas, requerendo métodos analíticos muito precisos, capazes de separar isótopos de um mesmo elemento pelo seu número de massa. O

equipamento utilizado para este fim é o espectrômetro de massa que permite a detecção de elementos com concentrações da ordem de partes por trilhão (ppt).

5.6. Validação das Metodologias

A validação analítica garante a credibilidade da metodologia a ser aplicada rotineiramente no laboratório, sendo definido como sendo o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado fazer. Os métodos analíticos devem ser validados antes de serem empregados na rotina e sempre que forem realizadas mudanças na metodologia. O protocolo de validação analítica depende dos objetivos da análise e da técnica a ser empregada, Os parâmetros analíticos que podem ser conhecidos no processo de validação são os limites de detecção, limites de quantificação, linearidade, exatidão e recuperação (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999).

Os materiais de referência (MR) são aqueles cujas características são determinadas de modo a ser utilizados para calibrar um instrumento, verificar um método e/ou controlar a análise de outras amostras.

Os materiais certificados, por sua vez, são materiais de referência, cujas características, determinadas com métodos recomendados como os mais exatos e precisos, são certificados oficialmente. Os MR podem ser utilizados para verificar a precisão e exatidão de um método, sendo que seu emprego é muito importante no desenvolvimento, padronização e validação dos métodos (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999).

As melhores informações se obtêm com MR de matrizes e concentrações similares às daquelas das amostras. Deve ser salientado ainda que o método a ser utilizado deve contemplar os limites de aceitabilidade fixados pelos MR, isto é, em elevadas concentrações e em concentrações mais baixas do mesmo analito. De forma alguma pode se garantir a mesma precisão para as concentrações elevadas comparando-se com as mais baixas (DELLA ROSA & RIBEIRO-NETO, 1999).

Capítulo VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. *Parâmetros Físico-Químicos*

As medidas dos parâmetros físico-químicos foram realizadas preferencialmente em maré baixa, numa profundidade média de 0,5 m, para a obtenção de valores mais representativos das águas superficiais. Estes dados nos dão uma idéia da situação momentânea do estuário estudado, porém, as altas variações devido ao fluxo das marés, que causa heterogeneidade das águas, nos dificultam inferir conclusões mais consistentes sobre o assunto. Estes dados são apresentados no Anexo I, e algumas considerações sobre estes parâmetros são descritas a seguir:

Temperatura: é um parâmetro muito influente nos processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que ocorrem nas águas, como por exemplo, a solubilidade de gases e sais minerais. Com o aumento da temperatura, a solubilidade dos gases diminui (MACÊDO, 2001). Os valores de temperatura variaram de 26,1°C a 29,8°C, com uma média de 27,4°C na campanha 1 (verão), e de 22,6°C a 26,6°C na campanha 2 (inverno), com uma média de 24,1°C. Em ambas as campanhas, observa-se maior valor de temperatura no ponto V6 (mais próximo ao aporte oceânico) em relação aos demais, fato provavelmente relacionado ao maior fluxo e movimentação da água do mar. Não foram observadas boas correlações entre a temperatura e os demais parâmetros físicos químicos. Devido ao fato de sua grande variabilidade e necessidade de estudos mais aprofundados, a temperatura não será muito discutida.

Salinidade: é a concentração de sais minerais dissolvidos na água, principalmente devido ao NaCl. Como é de se esperar, em Vitória as águas são menos salobras em pontos mais próximos dos rios, principalmente o rio Santa Maria da Vitória que contribui com o maior aporte de água doce no sistema estuarino (HABTEC, 2005). A

salinidade, assim como a temperatura, também é um parâmetro muito relativo, pois o sistema estuarino está sujeito ao regime de marés, o que causa variações drásticas de acordo com o horário das medições. Os valores de salinidade obtidos neste estudo variaram de 0,8‰ a 19,3‰ na campanha 1, e de 17,5‰ a 29,0‰ na campanha 2. Os dados completos podem ser visualizados na Tabela 32, no Anexo I. É possível observar que os pontos V1 e V6 apresentaram os maiores valores de salinidade, devido ao fato destes serem os pontos mais próximos aos aportes de água salgada. Em contrapartida, o ponto V5, próximo ao rio Santa Maria da Vitória, foi o que apresentou menor valor de salinidade, devido justamente ao fato de estar mais próximo ao rio de maior porte do sistema estuarino e receber maior contribuição de águas doces que salgadas. Embora a campanha 2 (inverno) apresente maiores valores de salinidade que a campanha 1 (verão) o perfil de distribuição é praticamente igual.

Turbidez: as partículas em suspensão podem provocar a alteração da penetração da luz em um meio (difusão ou a absorção), causando o fenômeno da turbidez. Tais partículas são constituídas por plâncton, bactérias, argilas, silte em suspensão, fontes de poluição que lançam fino e outros. O aumento da turbidez reduz a zona eufótica, que é a zona de luz onde a fotossíntese ainda é possível. Os valores de turbidez variaram muito entre os pontos numa mesma campanha, apresentando-se de 20 a 94 NTU na campanha 1, e de 15 a 224 NTU na campanha 2. Pôde-se observar uma maior turbidez no inverno (campanha 2), devido à menor diluição pluvial das águas estuarinas. Além disto, observou-se alta turbidez nos pontos V2 e V4, provável reflexo da turbulência das águas em áreas próximas a fontes dulcícolas, marinhas e antrópicas. Já para a campanha 1 (verão), o maior valor de turbidez é observado no ponto V5, na foz do rio Santa Maria da Vitória. A movimentação das águas, principalmente devido às chuvas, propicia a ressuspensão das partículas finas já decantadas no fundo do rio, o que provavelmente contribuiu para o aumento da turbidez neste ponto.

Oxigênio Dissolvido: dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese, enquanto que as perdas podem ocorrer devido ao consumo para decomposição da matéria

orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos, como ferro e manganês (ESTEVES, 1998). Altos valores de oxigênio dissolvido são indicadores da presença de vegetais fotossintéticos e baixos valores indicam a presença de matéria orgânica, provavelmente originadas de esgoto (alta biomassa de bactérias aeróbicas decompositoras). Pode-se considerar que o teor de oxigênio dissolvido variou pouco entre as campanhas, onde se observou média de 6,1 mg/L na campanha 1 (mínimo de 3,2 mg/L e máximo de 8,6 mg/L) e de 4,8 mg/L na campanha 2 (mínimo de 2,3 mg/L e máximo de 8,1 mg/L). Espera-se que a solubilidade dos gases, inclusive a do oxigênio, diminua em função do aumento da temperatura, porém este fato não foi observado. Um estudo mais detalhado, com várias medições ao longo do dia, e durante vários dias, seria necessário para se obter conclusões concretas a respeito deste parâmetro.

pH: segundo a Resolução Conama 357/2005, os valores de pH típicos para sistemas estuarinos (águas salobras) estão entre 6,5 e 8,5. Nas águas estudadas, o pH variou de 6,8 a 8,0, indicando que estes valores são aceitáveis, segundo a resolução. O pH medido não variou muito entre as campanhas e pontos de amostragem (mínimo de 6,8 e 6,9 para as campanhas 1 e 2, respectivamente, e máximo de 8,0 e 7,5 para as campanhas 1 e 2, respectivamente). Estes valores de pH estão condizentes com outros estudos realizados na Baía de Vitória (COSTA, 2001) e em outros estuários do Espírito Santo (JESUS *et al.*, 2008; Souza, 2009, BERNINI, 2004) e do Brasil (QUINAGLIA, 2006; LACERDA *et al.*, 2001).

Ainda de acordo com a Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), nas águas salobras Classe 2 (pesca amadora e recreação de contato secundário) os valores de OD não devem ser inferiores a 4 mg/L. Contudo, observa-se que em alguns pontos da Baía de Vitória (V2, V3 e V4) o valor de oxigênio dissolvido está abaixo da legislação, pertencendo assim a Classe 3 (navegação e harmonia paisagística), indicando um relevante estado de eutrofização nesta região, provável reflexo da descarga de esgotos no canal do Bairro Maria Ortiz advinda da ETE de Camburi. Além dos baixos valores de oxigênio, a alta turbidez reforça este processo de eutrofização. Estas conclusões também já foram relatadas em outros trabalhos realizados na região (NETO, 2006; D'AGOSTINI, 2005; JESUS, 2008).

6.2. Métodos de Abertura de Amostras

Para digestão das amostras estudadas (sedimentos superficiais e testemunhos), foram testados 3 métodos distintos, a fim de se utilizar aquele que se apresentasse mais eficiente e com resultados mais confiáveis. Os testes foram feitos para amostras de sedimento e para o material de referência Mess-3.

Os métodos testados foram:

Abertura parcial (adaptado de USEPA 3050b): Consiste na abertura de 0,5 g de amostra em chapa elétrica a 180°C, com adição de 10 mL de HNO₃ supra puro e aquecimento por 45 minutos, 3 mL de HCl supra puro e aquecimento por 15 minutos e por fim, adição de 3 mL de H₂O₂ e aquecimento por 5 minutos. A solução final foi filtrada em papel de filtro faixa branca e avolumada para 50 mL.

Abertura total (método adaptado de Jesus, 1989 e Garcia, 2008): Consiste na abertura de 0,5 g de amostra em bequer de teflon e chapa elétrica a 180°C, com adição de uma mistura de 10 mL de HNO₃ supra puro e 10 mL de HF, com aquecimento até quase secura, e posterior adição de uma mistura de 5 mL de HNO₃ supra puro e 3 mL de HClO₄, com aquecimento até quase secura. Finalmente, adiciona-se 5 mL de HNO₃ supra puro e 5 mL de H₂O₂, aquecendo-se até quase secura. A solução final foi filtrada em papel de filtro faixa branca e avolumada para 50 mL.

Abertura em bomba de teflon (adaptado de USEPA 3051): este tipo de abertura foi realizado em bloco digestor a 120°C, onde 0,5 g de amostra seca e pulverizada foi digerida com 10 mL de HNO₃ supra puro, em bomba de teflon fechada, durante 2 horas de aquecimento. Em seguida, procedeu-se à filtração da solução final em papel de filtro faixa branca, para o volume final de 50 mL.

Embora sejam métodos diferentes, a definição do melhor método de digestão de amostras é importante para avaliação da porcentagem de abertura de cada método, e se a diferença entre eles é significativa.

O método USEPA 3050b não foi utilizado na íntegra, devido à falta de aparelhagem adequada (condensadores de refluxo) e ao maior tempo consumido no processo de digestão, que comprometeriam o processo analítico para processamento de um grande número de amostras. Diferentemente do método USEPA 3050b, no presente método adaptado foi utilizada uma maior concentração de HNO₃, maior temperatura de aquecimento da chapa elétrica, e HCl em todas as amostras a fim de garantir uma maior eficiência de digestão para amostras com alto teor de matéria orgânica (sedimento de manguezal) e permitir uma comparação entre os novos dados gerados e os de outras pesquisas realizadas na mesma região (Costa, 2001; Jesus *et al.*, 2003; JESUS *et al.*, 2008).

O método USEPA 3051 não foi utilizado na íntegra devido à inexistência de forno de microondas apropriado no laboratório. Além do mais, estudos realizados anteriormente no Laboratório de Química Analítica da UFES (LQA-UFES) demonstraram uma boa eficiência na digestão de amostras ambientais (bivalves e sedimentos) com a utilização de bomba fechada de teflon e aquecimento convencional em bloco digestor a 120°C (JESUS *et al.*, 2003).

Com relação aos resultados obtidos, primeiramente serão consideradas as eficiências de digestão do material de referência Mess-3, nas três metodologias de digestão utilizadas (Tabela 9).

Tabela 9. Valores certificados e analisados dos metais no material de referência Mess-3, para cada tipo de digestão estudada. Concentração de Al e Fe em porcentagem (%); para os demais metais, µg/g. Entre parênteses, as eficiências de digestão para cada metal.

Metal	Certificado	Tipo de Digestão		
		Total	Parcial	Bomba
Al	8,59 ± 0,23	8,90 (104%)	8,03 (93%)	7,89 (92%)
As	21,2 ± 1,1	33,8 (159%)	17,4 (82%)	14,1 (67%)
Cd	0,24 ± 0,01	0,27 (113%)	0,23 (96%)	0,18 (75%)
Cr	105 ± 4	101 (96%)	98 (93%)	75 (71%)
Cu	33,9 ± 1,6	35,7 (105%)	28,2 (83%)	27,1 (80%)
Fe	4,34 ± 0,11	3,09 (71%)	3,06 (70%)	2,65 (61%)
Pb	21,1 ± 0,7	22,5 (107%)	18,7 (89%)	16,4 (78%)
Zn	159 ± 8	215 (135%)	149 (94%)	132 (83%)

Na Tabela 11 podemos observar uma alta e comparável eficiência na digestão do material de referência no método total e parcial, contudo uma menor eficiência no método com bomba de teflon, provavelmente devido à menor capacidade de dissolução do HNO_3 agindo sozinho. Desta forma, decidiu-se excluir o método de bomba de teflon dos estudos subseqüentes, e comparar apenas os outros dois métodos, a fim de equalizar o mais adequado para as amostras de sedimento.

As eficiências de digestão do material de referência nos dois métodos (digestão total e parcial) foram satisfatórias, apresentando melhor resultado para a digestão total, como era de se esperar. Porém, devido ao maior custo analítico e consumo de tempo, optou-se por utilizar o método de digestão parcial neste estudo. Do ponto de vista ambiental, essa escolha é viável, pois os metais ligados a fração silicatada dos sedimentos não estão ambientalmente biodisponíveis, e extração parcial é normalmente utilizada em trabalhos geoquímicos (AGUIAR NETO *et al.*, 2008; ROBAINA, 2002; STEPHAN, 2007).

Foram realizados também estudos de recuperação tanto para o sedimento quanto para o material de referência, utilizando-se os dois métodos de digestão (parcial e total). Foram testados 3 níveis de concentração para o sedimento e para o material de referência, tanto para a digestão parcial quanto para a total. Uma solução padrão mista preparada exclusivamente para os estudos de recuperação foi usada, o que representa a adição final de 5 ppb de Cd; 10 ppb de As, Cu e Pb; 200 ppb de Cr e 400 ppb de Zn, por mL de solução adicionado.

As soluções analíticas foram analisadas por absorção atômica com forno de grafite (As, Cd, Cu e Pb) e com chama (Zn e Cr). Os resultados encontram-se na Tabela 10, a seguir.

Tabela 10. Comparação das porcentagens de recuperação de metais para amostra de sedimento e Mess-3, pelos métodos parcial e total. Valores em %.

Metal	Recuperação			
	Digestão Parcial		Digestão Total	
	Sedimento	Mess-3	Sedimento	Mess-3
As	101	98	112	163
Cd	98	105	101	162
Cr	98	89	112	95
Cu	93	97	95	98
Pb	87	89	83	103
Zn	103	98	115	124

Observa-se uma superestimação sistemática nos valores de porcentagem de abertura para o material de referência, no método de digestão total. Tudo indica que um erro durante o processo tenha ocorrido (como por exemplo, a não eliminação total do ácido fluorídrico pelo ácido perclórico), o que causou resultados não confiáveis. Além disso, os resultados para o estudo com o sedimento tornam-se também duvidosos. A hipótese de contaminação da amostra foi descartada, devido ao fato de todos os metais apresentarem-se superestimados.

Em contrapartida, os resultados de recuperação para metais e para o material de referência com o método de digestão parcial, em geral, são satisfatórios. Embora alguns valores apresentem-se acima de 100%, encontram-se dentro da faixa aceitável para o nível de concentração das amostras (ppm), que segundo o critério de aceitação da AOAC (2002), é de 80 a 115%.

Não foram realizados estudos de recuperação para os outros metais propostos neste trabalho (Al e Fe), devido ao fato destes estarem presentes nas amostras em alta concentração (em nível de porcentagem). Como o estudo de recuperação é feito adicionando-se à amostra quantidades de padrão semelhantes aos teores encontrados na mesma, uma adição na ordem de porcentagem demandaria uma diluição muito grande, o que acarretaria uma grande propagação de erros. Além disso, poderia dificultar ainda mais a determinação de elementos minoritários.

Coimbra (2003) realizou estudos a respeito do teor de alguns metais (Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Mn e Zn) em sedimentos de margem de manguezal na Baía de Sepetiba (RJ) e constatou que as relações entre as concentrações de metais nas frações pseudo-

totais do sedimento não diferem das encontradas na fração fracamente ligada ao mesmo. Aguiar (2007) realizou uma comparação de metodologias para a determinação da partição geoquímica de metais em sedimentos da Plataforma Continental Brasileira, utilizando métodos de abertura parcial e total, e constatou que embora os resultados obtidos através dos diferentes procedimentos de digestão usados sejam distintos, eles não alteram a interpretação da geoquímica dos metais nos sedimentos da plataforma continental do Ceará. De acordo com Cook *et al.* (2007) que fizeram um estudo comparativo avaliando a eficiência das extrações ácidas parcial e total, foi possível perceber que para cromo, que a digestão total não fornece a concentração total deste metal na amostra, indicando uma possível perda durante o processo de abertura. Para cobre e zinco, foi observada que não existe diferença significativa entre as concentrações extraídas por cada método, uma forte evidência que esses metais estão presentes nas frações acessíveis/trocáveis dos sedimentos. Além deste, vários outros trabalhos que utilizam o método de abertura parcial podem ser citados. (AGUIAR NETO *et al.*, 2008; ROBAINA, 2002; STEPHAN, 2007)

Desta forma, o método de abertura definido para este estudo foi o método parcial (adaptado de USEPA 3050b), devido aos motivos supracitados.

6.3. Avaliação Metrológica para Determinação de Metais por AAS

Visando garantir um rigor analítico e uma avaliação mais confiável dos dados gerados, este trabalho foi desenvolvido buscando-se sempre as melhores condições analíticas possíveis. Para isto, os equipamentos utilizados nas determinações de metais foram otimizados e alguns parâmetros de desempenho foram testados. A seguir, é feito um detalhamento das condições ótimas e trabalho para cada equipamento (FAAS e GFAAS) e os resultados das avaliações dos parâmetros de desempenho são apresentados.

6.3.1. Espectrometria de AA com Forno de Grafite

Para análise de alguns metais (As, Cd, Cu e Pb) utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, modelo AAS 5 EA, da marca Carl Zeiss, sendo realizada uma otimização do método analítico para cada metal. Em cada método, foi estudada a temperatura que se obtinha o maior sinal de absorbância relacionado à temperatura de pirólise, atomização e radiação de fundo, que nesse aparelho é corrigido com a lâmpada de Deutério. Foram obtidos os programas de forno relativos a cada metal, para que as melhores condições de análise fossem utilizadas.

Para cada análise, foram estabelecidas as condições ótimas de trabalho, que inclui tipo de tubo a ser usado (wall ou plataforma), tamanho da fenda, corrente da lâmpada, temperaturas de pirólise e atomização, e tempo de integração. O modo de integração por área foi escolhido para minimizar as variações cinéticas do processo de atomização. Foi utilizado o tubo de grafite com plataforma para manter o ambiente de análise temporalmente isotérmico, e o modificador químico para aumento da eficiência do tratamento térmico durante a pirólise.

Na tabela a seguir estão representados os metais analisados por GF-AAS e suas respectivas condições ótimas de trabalho.

Tabela 11. Condições ótimas de trabalho para cada metal, nas análises por GF-AAS.

Metal	Tipo de Tubo	Linha (nm)	Fenda (nm)	i (mA)	t (s)	T. Pirólise (°C)	T. Atomização (°C)
As	plataforma	193,7	0,8	10,0	4,0	1100	2300
Cd	plataforma	228,8	0,8	3,0	3,0	800	1400
Cu	Wall	324,8	0,8	3,0	4,0	1100	2000
Pb	Plataforma	217,0	0,8	5,0	4,0	800	1800

Os parâmetros como comprimento de onda, tamanho da fenda, corrente da lâmpada e tempo de integração foram utilizados seguindo de perto as especificações do fabricante. Quando necessário, a fenda do monocromador do espectrômetro e a corrente da lâmpada de cátodo oco foram aumentadas para compensar o desgaste pelo uso de algumas lâmpadas. Além disso, as temperaturas de pirólise e atomização do programa de aquecimento do forno de grafite, apresentadas na

Tabela 11, foram as melhores possíveis que garantiram uma melhor relação sinal ruído para as amostras analisadas.

Para toda seqüência de abertura de amostras realizadas, foram preparados brancos de preparação (solução isenta de amostra, que sofre todos os processos envolvidos no procedimento de preparo, e possui todos os reagentes que foram utilizados). Para obtenção das concentrações reais das amostras, foram descontados automaticamente pelo aparelho os valores dos brancos de preparação, branco instrumental e branco de calibração (apenas solução 0,2 % HNO₃).

Foram feitos testes a respeito da melhor curva a ser utilizada para as análises: a curva analítica usual ou curva com o método das adições, que consiste em adicionar quantidades específicas da solução padrão do metal sobre uma amostra a ser analisada, e a partir dos valores de absorbância obtidos, construir a curva. Este método garante uma menor interferência de matriz nas análises.

6.3.2. Espectrometria de AA com Chama

Os metais Al, Cr, Fe e Zn apresentam-se em grande quantidade nas amostras analisadas, o que torna impróprio o uso do GF-AAS para determiná-los. Dessa forma, utilizou-se o equipamento de absorção atômica com chama, modelo A1275 da marca Varian, para a determinação desses metais, pois a utilização do mesmo implica em erros menores que os obtidos caso as amostras sejam diluídas e analisadas por GF-AAS.

Como se trata de uma análise de absorção atômica por chama, é difícil ter um controle exato da temperatura. Para alguns metais é necessário o uso de uma temperatura bem alta, e por isso o combustível usado na análise é a mistura ar-óxido nitroso. Para metais que não necessitam de uma temperatura muito alta para se atomizar, usa-se a mistura ar-acetileno.

As condições ótimas de trabalho foram determinadas, e na tabela abaixo estão representados o tamanho da fenda, a corrente da lâmpada e o tipo de gás utilizado para cada metal.

Tabela 12. Condições ótimas de trabalho para cada metal, nas análises por F-AAS.

Metal	Gás	Fenda (nm)	i (mA)	Linha (nm)
Al	Acetileno-Oxido Nitroso	0,5	10	309,3
Cr	Acetileno-Oxido Nitroso	0,2	7,0	357,9
Fe	Ar-Acetileno	0,2	5,0	248,3
Zn	Ar-Acetileno	1,0	5,0	213,9

Como na análise por GF-AAS, os valores dos brancos de preparação, branco instrumental e do branco de calibração foram descontados dos valores de concentração das amostras.

6.3.3. Especificidade e Seletividade

De acordo com Albano & Rodriguez (2009), para que o método seja considerado seletivo, é necessário que as retas obtidas com a curva de calibração e com adição padrão sejam paralelas. Do ponto de vista numérico, calcula-se a razão entre os dois coeficientes usando a equação abaixo:

$$\left(\frac{a_1}{a_2} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Onde:

a_1 = coeficiente angular da curva de calibração;

a_2 = coeficiente angular da adição padrão.

Dessa forma, como critério de aceitação, a razão entre os coeficientes angulares das duas retas devem estar entre 98% e 110%.

A Tabela 13, mostra os coeficientes angulares das curvas de calibração (a_1) e das curvas de adição padrão (a_2), assim como a razão entre eles (a_1/a_2), para os metais analisados.

Tabela 13. Tabela dos coeficientes angulares das curvas de calibração, de adição padrão e razão entre eles.

Metal	a_1	a_2	$(a_1/a_2).100$ (%)
Al	1,1023	0,9005	122
As	0,0020	0,0014	142
Cd	0,0487	0,0361	130
Cr	0,0816	0,0655	124
Cu	0,0065	0,0045	143
Fe	0,0236	0,0189	125
Pb	0,0065	0,0034	191
Zn	0,0056	0,0048	117

Para que o método seja considerado específico e seletivo, a razão entre os coeficientes angulares da curva de calibração e da curva com o método de adição padrão deve estar entre 98% e 110%. Porém, este fato não é observado, o que nos leva a concluir que a matriz das amostras interfere na análise. Entretanto, este fato já era esperado, uma vez que a pesada carga de minerais existentes exige uma quantidade razoável de ácidos para que a abertura seja efetiva. Isto resulta em uma solução extremamente ácida ($\text{pH} < 1,0$) e de grande complexidade de íons, gerando o efeito indesejado de matriz. Dessa forma, para tentar corrigir o efeito de matriz, utiliza-se o modificador químico e a correção de fundo com lâmpada de deutério. Apesar de considerarmos que estas medidas são eficientes, uma vez que a análise de materiais de referência e estudos de adição padrão foram realizadas e geraram resultados satisfatórios, todas as análises foram feitas baseadas na curva de adição padrão ao invés da curva de calibração. Tal medida foi tomada com o intuito de minimizar ainda mais o efeito de interferência da matriz nos resultados. O presente resultado reforça a importância da necessidade de uma visão metrológica durante as análises, e seria necessário um estudo à parte, mais detalhado, a respeito destes parâmetros de desempenho.

6.3.4. Linearidade

O estudo da linearidade foi feito a partir da regressão linear das curvas de calibração de cada metal analisado. O critério de aceitação utilizado foi o valor de R^2 . Segundo o INMETRO (2003), este deve ser maior que 0,99, e os resíduos, também obtidos pela regressão linear, devem apresentar perfil aleatório (ALBANO E RODRIGUEZ,

2009). Os resultados obtidos a partir do estudo de linearidade de cada metal se encontram na Tabela 14 e a plotagem dos resíduos é mostrada na Figura 5.

Tabela 14. Valores de R^2 obtidos das curvas analíticas nas análises dos metais estudados para verificação da linearidade.

Metal	R^2
Al*	0,9997
As**	0,9971
Cd**	0,9992
Cr*	0,9987
Cu**	0,9919
Fe*	0,9965
Pb**	0,9990
Zn*	0,9982

* FAAS e ** GFAAS.

Observa-se que os valores de R^2 para todos os metais estudados foram maiores que 0,90, podendo dessa forma, serem considerados como satisfatórios.



Figura 5. Gráfico dos resíduos da curva analítica para todos os metais.

De acordo com o gráfico, é possível perceber que os perfis dos resíduos das regressões lineares se mostraram aleatórios, ou seja, não foi observada nenhuma tendência de distribuição dos mesmos. Segundo Albano & Rodriguez (2009) isso significa a ausência de erros sistemáticos, confirmando assim a linearidade do método e a boa reprodução da análise.

6.3.5. Limites de Detecção e de Quantificação

De acordo com a Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos (DOQ-CGCRE-008 - Inmetro), dez brancos de preparação foram lidos no espectrofotômetro de absorção atômica com chama (análises de Al, Cr, Fe e Zn) e com Forno de Grafite (análise de As, Cu, Cd, e Pb). Em seguida, foram calculados os limites de detecção e quantificação para os metais estudados, de acordo com as equações 3 e 4 (ver item 2.5, pg 42). Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Tabela dos Limites de Detecção e de Quantificação para os metais estudados.

Metal	LD	LQ
Al *	1,2	4,0
As **	2,0	6,6
Cd **	0,08	0,26
Cr *	0,09	0,30
Cu **	0,02	0,07
Fe *	0,02	0,07
Pb **	2,0	6,6
Zn *	0,04	0,13

* FAAS e ** GFAAS.

Os limites de detecção e quantificação para Al, Cr, Fe e Zn estão expressos em mg/L, enquanto que os demais (As, Cd, Cu e Pb) estão expressos em µg/L.

6.3.6. Precisão

O critério de aceitação para precisão, segundo a resolução da ANVISA (2003), é relacionado ao desvio padrão relativo das análises, que deve ser menor que 5%. Entretanto, a AOAC (2002) preconiza que a concentração do analito na amostra interfere nas interpretações dos desvios padrões relativos, segundo Tabela 16.

Tabela 16. Critério de Aceitação para Precisão, segundo a AOAC (2002).

Concentração	DPR (%)
100 %	1
10 %	1,5
1 %	2
0,1 %	3
0,01 %	4
10 µg/g (ppm)	6
1 µg/g (ppm)	8
10 µg/kg (ppb)	15

Desta forma, considerando-se a faixa de concentração das amostras analisadas (ppb), temos que o valor aceitável de desvio padrão relativo (DPR) é de 15%. Para todas as análises de metais, foram obtidos coeficientes de variação inferiores a 15%, o que demonstra uma boa precisão no método de análise. Apenas alguns poucos resultados se mostraram acima dos 15% preconizados pela ANVISA para a Validação de Métodos Químicos. Os valores altos são atribuídos à grande heterogeneidade das amostras e à ordem de grandeza das concentrações de metais, que são do nível de partes por bilhão (µg/kg). Os resultados com coeficiente de variação maiores que 15% foram desconsiderados, e novas abertura e análise foram feitas, de modo a eliminar a hipótese de contaminação da amostra.

6.3.7. Exatidão

Existem alguns processos normalmente utilizados para que a exatidão de um método seja avaliada. Estes processos seguem uma ordem de rastreabilidade e confiabilidade, descritos a seguir:

- Uso de materiais de referência certificados;
- Participação em comparações interlaboratoriais;
- Realização de ensaios de recuperação.

Os estudos de exatidão foram realizados através da análise do material de referência Mess-3, do National Research Council, Canadá (NRC-Canadá). Além das análises do material de referência, estudos de recuperação também foram

realizados. O critério de aceitação para exatidão, segundo a AOAC, encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17. Critério de aceitação para os estudos de recuperação, segundo AOAC (2002).

Concentração	Recuperação média %
100 %	98 – 102
10 %	98 – 102
1 %	97 – 103
0,1 %	95 – 105
100 ppm	90 – 107
10 ppm	80 – 110
1 ppm	80 – 110
100 ppb	80 – 110
10 ppb	75 – 120
1 ppb	70 – 125

O método de abertura parcial foi o escolhido para a realização deste trabalho (ver item 6.2) e os resultados para o estudo de recuperação nas amostras, executado após os testes de abertura, estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados dos testes de recuperação e da porcentagem de abertura do material de referência Mess-3 (NRC-Canadá) para todos os metais analisados.

Metal	% Recuperação	% Digestão MR
Al	-	90
As	99	102
Cd	103	89
Cr	-	91
Cu	94	93
Fe	-	99
Pb	85	89
Zn	102	96

De acordo com a Tabela 17, para o intervalo de concentração das amostras analisadas, temos que o critério de aceitação para os estudos de recuperação é de 80% a 110%. Como é possível observar na Tabela 18, todos os resultados, para todos os metais, estão dentro da faixa aceitável, o que garante uma boa exatidão do método. Além disso, as boas porcentagens de abertura do material de referência reforçam esta hipótese.

6.4. Metais e Matéria Orgânica nas Amostras de Sedimentos Superficiais e Testemunhos

Para melhor compreensão e discussão dos dados, os mesmos foram divididos em duas partes: sedimentos superficiais e testemunhos.

6.4.1. Metais nos Sedimentos Superficiais

Os resultados completos das análises de metais e matéria orgânica nos sedimentos superficiais avaliados neste trabalho são apresentados no Anexo II. Na Tabela 19 são apresentadas as concentrações médias de cada metal e da matéria orgânica. As amostras referem-se ao material original coletado, sem peneiração, exceto para a primeira campanha, onde também foram obtidas frações peneiradas (silte/argila < 63 μm), para efeito de comparação com a fração total. Desta forma, totalizou-se 18 amostras: 12 da primeira campanha (6 de sedimento bruto e 6 de sedimento peneirado) e 6 da segunda campanha.

Tabela 19. Teores médios de metais e matéria orgânica (MO) para as amostras de sedimento superficial nos pontos de amostragem. Teores em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. Al, Fe e MO em porcentagem (%).

Fração	Campanha	MO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Total	1	28,2	3,8	27,0	0,18	101	13	5,4	16,8	67
	2	26,2	3,6	27,2	0,19	86	13	5,2	17,2	59
< 63 μm	1	29,0	4,0	27,3	0,26	112	15	5,8	22,0	87
Conama 344 nível 1	10% C	-	8,2	1,2	81	34	-	47	150	
Conama 344 nível 2	10% C	-	70	9,6	370	270	-	218	410	

Como era de se esperar, pode-se observar uma maior concentração de metais e MO na fração < 63 μm , associada à fração silte-argila, principalmente para cádmio, chumbo e zinco, majoritariamente acumulados nesta fração em todas as amostras.

Nas Figuras 6 a 8 são apresentadas as concentrações dos metais na fração silte-argila (somente campanha 1) e fração total (campanhas 1 e 2) dos sedimentos superficiais analisados.

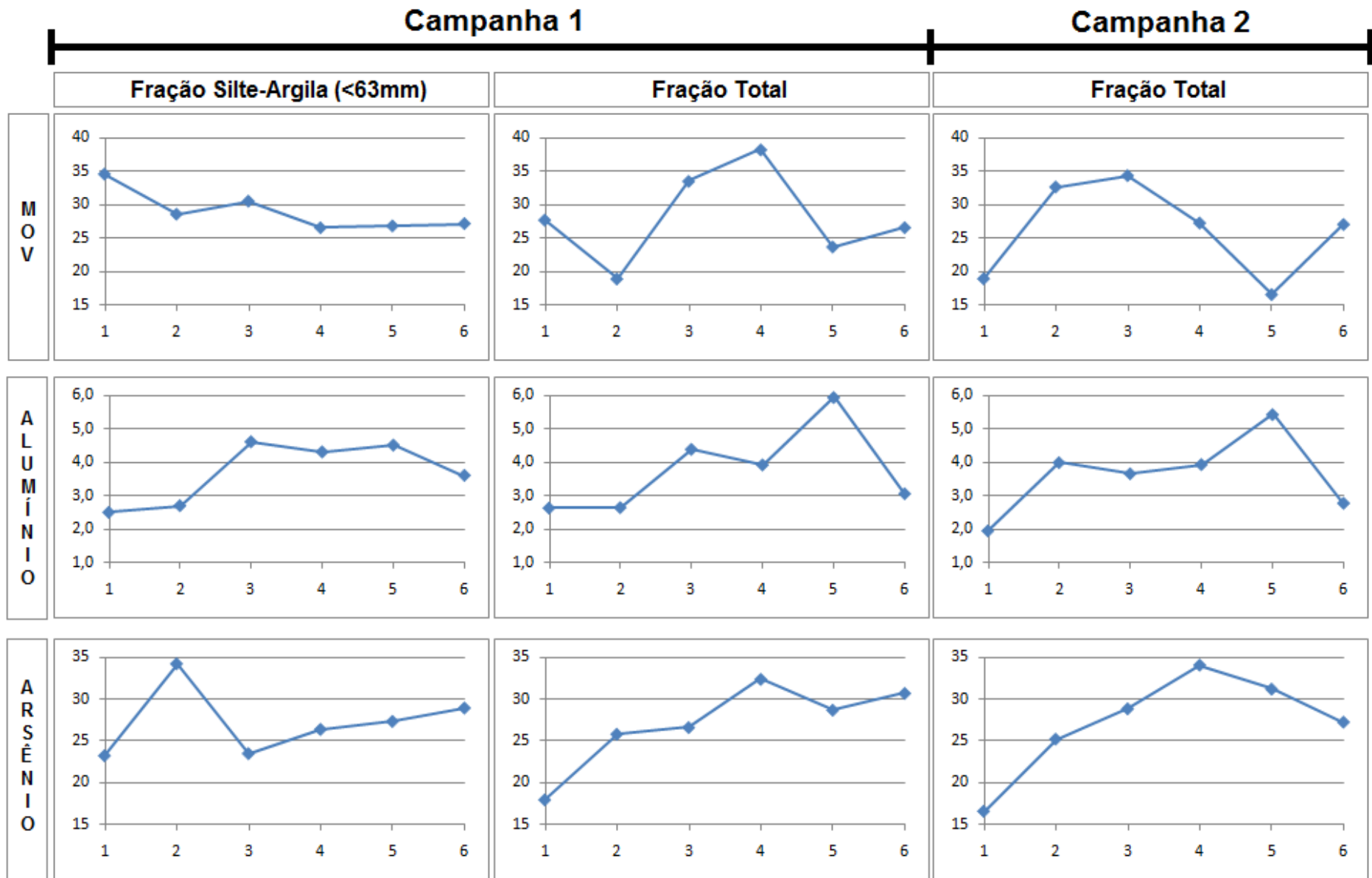


Figura 6. Distribuição de matéria orgânica (MOV) e dos metais alumínio e arsênio nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em µg/g de peso seco para os metais, e em porcentagem para MOV (%).

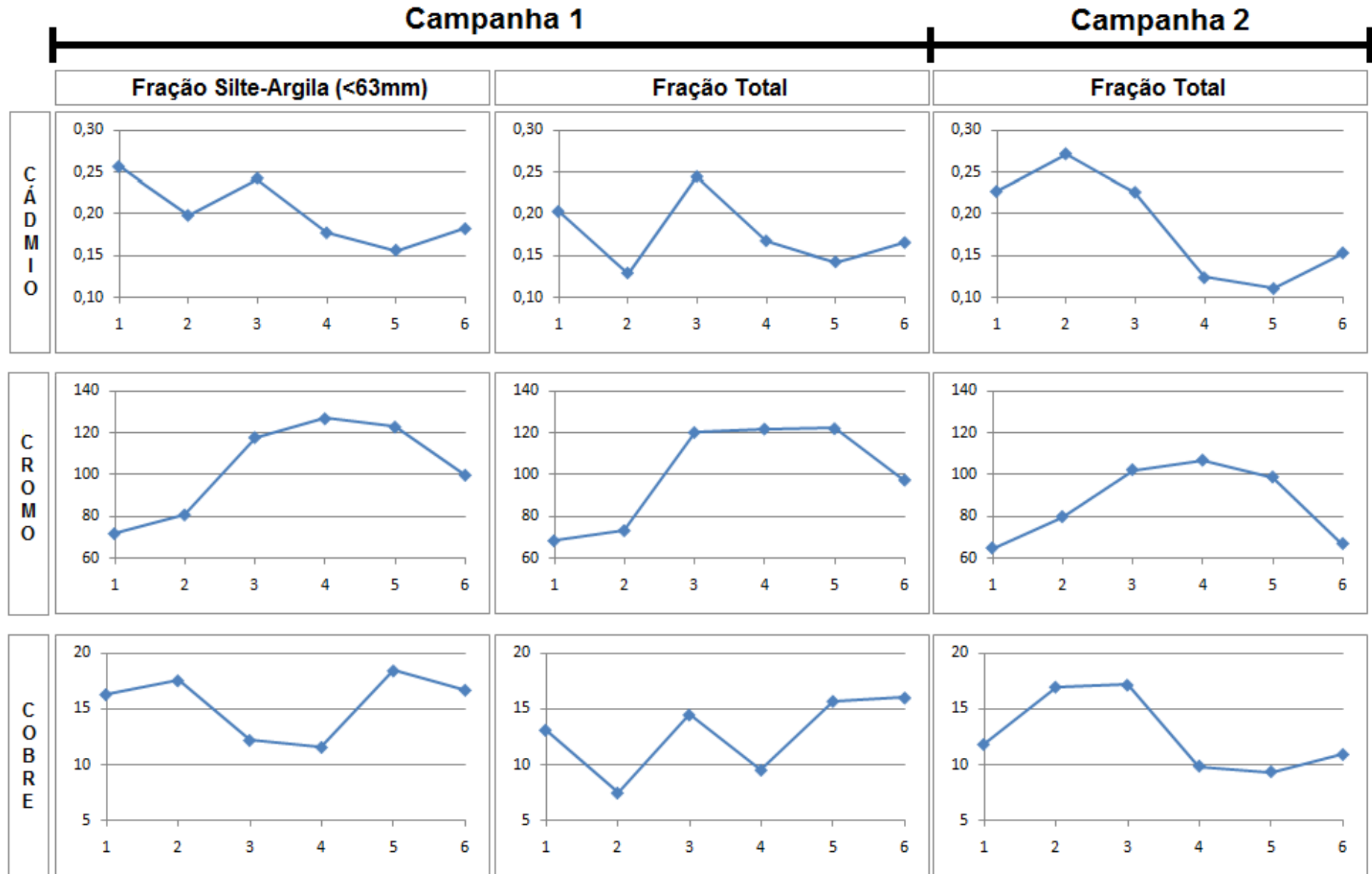


Figura 7. Distribuição dos metais cádmio, cromo e cobre nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em µg/g de peso seco.

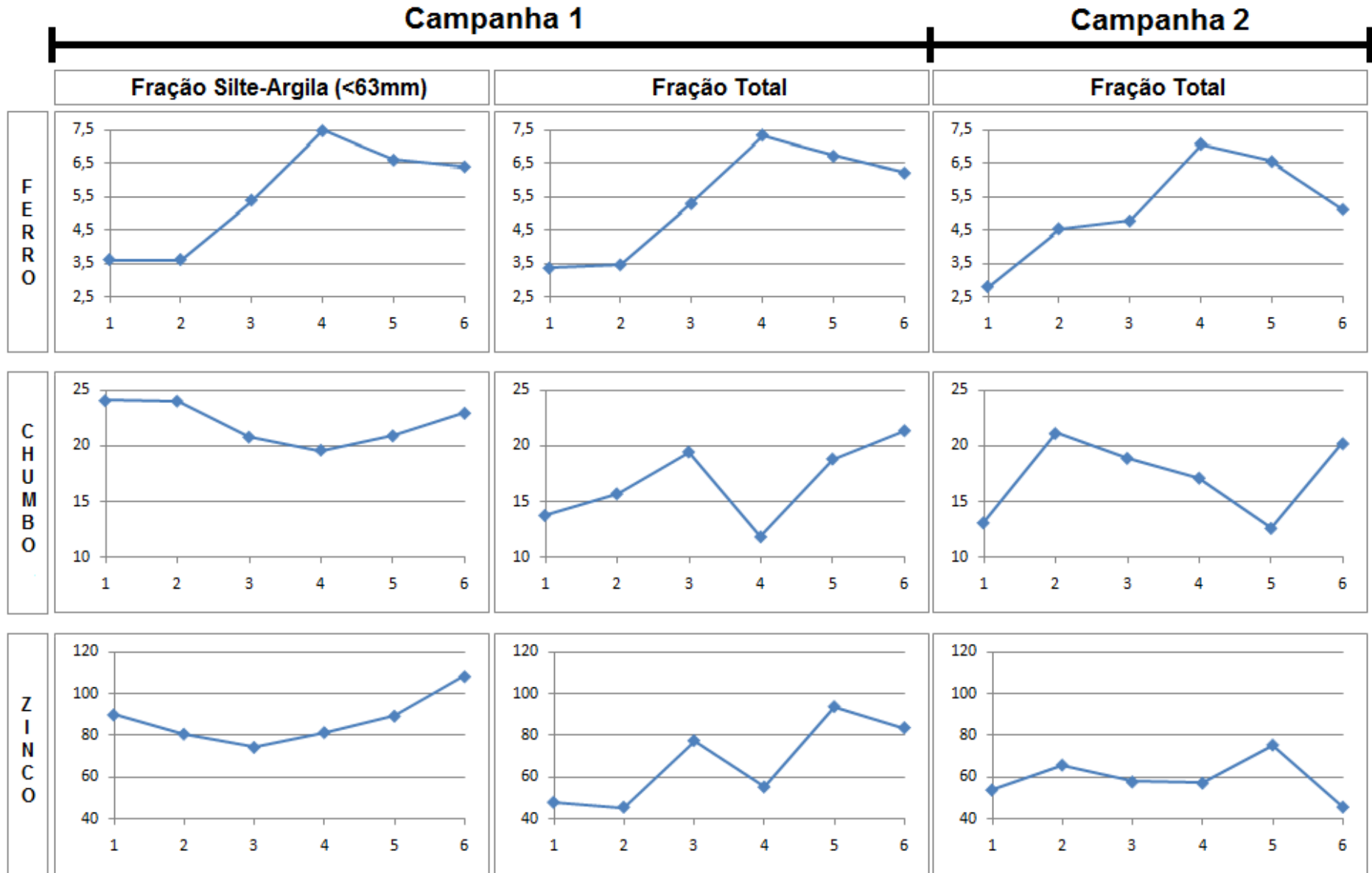


Figura 8. Distribuição dos metais ferro, chumbo e zinco nas amostras de sedimento superficial, para a campanha 1 (fração silte-argila e fração total) e campanha 2 (fração total). Valores em µg/g de peso seco para os metais, e em porcentagem para MOV (%).

Em relação à distribuição espacial, pode-se observar que não existe um gradiente definido na concentração dos metais avaliados ao longo do sistema estuarino. A fração silte-argila, em geral, apresenta-se ligeiramente mais concentrada em metais quando comparada à fração total. Este fato é devido ao maior poder de adsorção das frações mais finas dos sedimentos, por conta de sua maior área superficial, associados à maior concentração de argilominerais e compostos húmicos (THOMAS & MAYBECK, 1992).

Os pontos mais concentrados em matéria orgânica apresentam-se também mais concentrados em metais, devido principalmente à presença de substâncias húmicas e fúlvicas, que possuem significativa capacidade de complexação com metais presentes no meio aquático. Além disso, os processos de complexação, adsorção e reações de troca iônica que ocorrem entre estas substâncias e os metais, têm um efeito marcante sobre a especiação e toxicidade de íons de metais para a biota (SÁNCHEZ-MARÍN, 2007; VOELKER, 2001; STUM, 1992; STUMM & MORGAN, 1996).

O ponto V5MS está sujeito a um relevante aporte de material sedimentar e de metais, proveniente do rio Santa Maria da Vitória, responsável pela maior contribuição de água doce para a Baía de Vitória (cerca de 5 vezes mais que os outros rios, dentre eles o Bubu) (VERONEZ JUNIOR *et al.*, 2009). Desta forma, apresenta características diferenciadas em relação aos outros pontos, no que diz respeito aos teores à variação da concentração de metais entre as campanhas. O ponto V4MS também é afetado pelo fator supracitado, uma vez que o movimento das águas e das correntes presentes no ambiente podem carrear a carga poluidora e substâncias sedimentares provenientes à montante do rio Santa Maria da Vitória. Entretanto, devido à menor turbulência hídrica a que está sujeito, o ponto V4MS apresenta-se mais constante em relação aos teores de metais entre as duas campanhas de amostragem que o ponto V5MS (valor médio de DPR para V4MS = 8,5% e para V5MS = 16%).

Não foram observadas variações significativas nos teores de metais entre as duas campanhas de amostragem para a totalidade dos dados (ver 6.5 - ANOVA), apontando para uma baixa variabilidade ambiental e temporal, principalmente pelo

fato de o sedimento ser um compartimento ambiental conservativo. Contudo, variações espaciais (entre os pontos de amostragem) são mais visíveis devido as características peculiares de cada ponto (influência antrópica, fluvial, etc).

As concentrações de metais obtidas neste trabalho foram comparadas com as de outros estudos realizados no Brasil e diversas regiões no mundo, para sedimentos fluviais e estuarinos, conforme Tabela 20.

Tabela 20. Concentração de metais traço em sedimentos de diversas localidades do Brasil e do mundo. Concentração expressa em µg/g de peso seco, exceto para Fe e Al, expressos em porcentagem (%).

Autor	Al		As		Cd		Cr		Cu		Fe		Pb		Zn		Local
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	
Wood <i>et al.</i> (1997)	0,18*		45*		31*		.		42,3*		133*		Straits of Johor (Cingapura)
Guevara-Riba <i>et al.</i> (2004)	1,22*		68*		183*		.		189*		390*		Barcelona (Espanha)
Morillo <i>et al.</i> (2004)	0,79*		60*		128*		.		70*		323*		Costa Sudeste da Espanha
Yuan <i>et al.</i> (2004)					0,03	0,16	33	86	4	40			22	44	33	131	Mar Leste da China
Bostelmann (2006)	1,9	4,5	4,9	40	1,15	4,38	11	77	46	5389	3,9	7,7	27	45	87	372	Represa Billings (SP)
Cuong e Obbard (2006)					0,19*		47,3*		18*		.		26*		62*		Kranji (Cingapura)
Quinaglia (2006)	1,5	4,0	5,8	12	<0,02	<0,02	14	32	5,8	15	1,5	4,7	<0,26	<0,26	33	81	SE Baixada Santista (SP)
Alves (2007)					0,2	0,6			11	40	.		15	30	28	78	Rio Sergipe (SE)
Semensatto Jr <i>et al.</i> (2007)	0,11	1,6			< LD	30,9	< LD	88	< LD	27	0,15	2,3			5	50	Ilha do Cardoso (SP)
Metamet (2007)					0,03	0,4			12	66	.		14	51,1	47	176	Rio Cubatão (SP)
Machado <i>et al.</i> (2008)					0,4	1,7			0,63	52	8,5	15	22	86	464	915	Baía de Sepetiba (RJ)
Padial (2008)					1,41	7,69	202	1165	64	2979	.		43	191	56	250	Reserv. Guarapiranga (SP)
Hortellani <i>et al.</i> (2008)	0,06	7,9			< 0,5	1,49	< 5	112			0,26	8,0	3,7	205	6,0	312	SE São Vicente (SP)
Jesus (2008)			13	49	0,03	0,19			4,5	16	.		6,0	27	24	96	Aracruz (ES)
Jesus (2008)			25	41	0,03	0,44			5,0	18	.		7,6	23	41	112	Guarapari (ES)
Nizoli e Silva (2009)					0,05	2,63			8,9	88	.		1,7	144	6,3	438	Santos-Cubatão (SP)
Souza (2009)					0,02	0,15			0,12	3,5	.		0,95	14	7,3	32	Aracruz (ES)
Costa (2001)	4,2	11,7			< LD	1,0	40	280	6	69	2,6	15	5	99	41	146	Baía de Vitória (ES)
Jesus (2008)	.	.	17	34	0,02	0,20	.	.	5,4	18	.	.	7,9	21	51	127	Baía de Vitória (ES)
Este Estudo	1,9	5,9	17	34	0,11	0,27	65	122	1,5	34,3	3,4	7,1	12	21	45	94	Baía de Vitória (ES)

* Valor médio.

SE = Sistema Estuarino.

É possível notar que os teores de metais encontrados para o Sistema Estuarino de Vitória neste estudo são concordantes com aqueles obtidos em pesquisas anteriores realizadas na mesma região (JESUS, 2008; COSTA, 2001), sendo ainda comparáveis aos de outras localidades do Brasil e do mundo, mesmo considerando os diferentes ambientes geoquímicos, frações granulométricas e técnicas de digestão empregadas.

As médias das concentrações da Tabela 19 são comparadas com a legislação brasileira vigente sobre a qualidade de sedimentos submetidos à processos de dragagem (resolução Conama 344 de 25 de março de 2004). Embora o método de abertura usado seja diferente ao estabelecido pela norma (somente HNO_3), uma comparação é de interesse para se ter uma idéia da poluição atual presente nos sedimentos.

A Figura 9 representa graficamente uma comparação entre as médias de concentração de metais encontradas neste estudo (Tabela 19) e os valores orientadores da norma Conama 344 (BRASIL, 2004). Pode-se observar que as concentrações de metais estão abaixo do nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos na biota), exceto para arsênio e cromo, que apresentam-se entre o nível 1 e 2 (nível 2 - provável efeito adverso na biota). Ou seja, em geral, os sedimentos podem ser considerados como não poluídos por metais. Contudo, devemos salientar que os sedimentos estão severamente contaminados por dejetos fecais, como observado por Jesus (2003 e 2008) e Neto (2006).

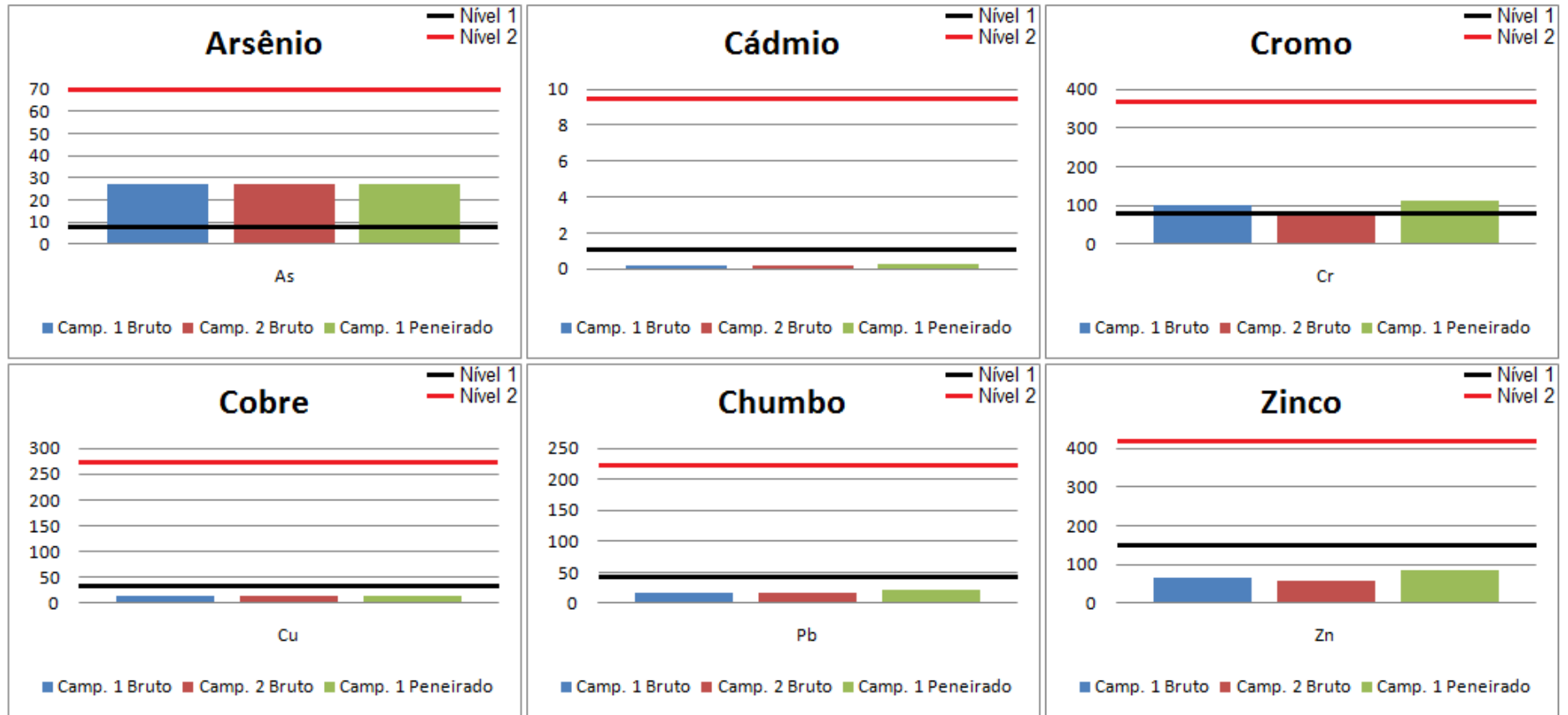


Figura 9. Média de concentração dos metais encontrados nos sedimentos estudados em comparação com os valores orientadores de Conama 344 (2004). Concentrações em $\mu\text{g/g}$.

Ao compararmos os teores de metais presentes nas amostras de sedimentos superficiais com aqueles preconizados nas normas internacionais, percebemos novamente que os metais arsênio e cromo, em geral, encontram-se acima do limite de PEL (*Probable Effect Level*), que representa os níveis prováveis de efeitos adversos à biota. Entretanto, para se confirmar esta hipótese, estudos envolvendo organismos vivos são necessários. Com relação aos outros metais, todos se apresentaram abaixo do valor de TEL (*Threshold Effect Level*), que corresponde à concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeito à biota.

Quando comparados à Lista Holandesa de Qualidade de Solos, podemos dizer que todos os metais apresentam teores abaixo ou em torno do Valor S, e portanto, considerados como limpos. Comparando-se à Lista Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas, todos os metais apresentam teores abaixo do Valor de Investigação (I) para áreas residenciais, sendo então, considerados como não poluídos. Também quando comparados aos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo, apenas os teores de arsênio, cromo e zinco apresentam-se entre os Valores de Prevenção (VP) e Valores de Intervenção (VI), indicando que uma possível alteração prejudicial à qualidade das águas e dos solos são possíveis. Todos os demais encontram-se abaixo dos Valores de Referência de Qualidade (VRQ), indicando uma boa qualidade dos solos e águas subterrâneas. Devemos utilizar estas normas supracitadas apenas para efeito de comparação, uma vez que estes critérios foram estabelecidos para solos, e não para sedimentos.

Historicamente, os critérios de qualidade de sedimentos surgiram com a necessidade de gerenciamento de material de dragagem. Os Estados Unidos e o Canadá são os países que mais evoluíram no estabelecimento destes critérios (MUDROCH & AZCUE, 1995 *apud* Costa, 2001). A questão é bem complexa, não havendo uma única vertente de pensamento e o estabelecimento de um guia final de qualidade. Além dos EUA e Canadá, outros países têm contribuído com esta questão, como a Alemanha, Suíça e Holanda. Os critérios (recomendações) existentes se baseiam em aproximações da concentração de background, dos critérios de qualidade de águas, do equilíbrio de partição, dos dados de bioensaio, e do nível básico de concentração de efeito aparente nos testes ecotoxicológicos. Os

métodos baseados quimicamente podem ser utilizados para estabelecer uma faixa global, mas deverá ser suplementado com critérios biológicos locais e regionais. A análise da concentração total de poluentes em sedimentos fornece uma indicação de sua significância, mas não sua disponibilidade para organismos bentônicos.

Uma comparação com os níveis de concentração estabelecidos pelos critérios de qualidade citados acima deve ser feita com cautela e restrições, já que as amostras para as quais se estabeleceu estes níveis são diferentes, podendo ser solos ou sedimentos, com conteúdo de macroconstituintes diferentes (p.ex., matéria orgânica diferente, teores de Fe, mineralogia), além de metodologia diferenciada utilizada para a extração de metais (p.ex., granulometria usada e técnica de abertura) (SILVÉRIO, 2003).

A interpretação das concentrações de metais em sedimentos não é tão simples, visto que estes são naturalmente encontrados nos solos que compõem as áreas de drenagens das bacias hidrográficas. Desta forma, existem alguns fatores que estão relacionados com a variação do teor de metais traço neste compartimento, a saber (COSTA, 2001):

- A taxa de deposição do metal traço;
- A taxa de sedimentação da partícula;
- A natureza e a presença da matéria orgânica.

Outro critério de comparação pode ser realizado considerando-se o Índice de Geoacumulação (I_{geo}), aplicado de forma mais detalhada aos diversos pontos de amostragem, visto que podemos comparar valores da região de estudo (Baía de Vitória) com outra região geoquímica similar pouca impactada (valores de *background*). Utilizou-se como *background* os teores médios de metais obtidos por Jesus (2009) no estuário dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz – ES), que apresentou teores de metais bem abaixo dos limites estabelecidos por legislação (Conama 344, 2005 e Valores Guias de Qualidade de Sedimento Canadense), sendo pois considerado como um ambiente não poluído. Por se tratar também de uma região estuarina, com ampla área de manguezal (12,3 km² - SOUZA, 2009), e por situar-se próximo ao ambiente estudado, espera-se que a composição

geoquímica da região de Aracruz seja parecida com a área deste estudo (e mesma biota de manguezal). Os valores utilizados para o cálculo do I_{geo} estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Resultado dos cálculos de I_{geo} para os sedimentos superficiais. Concentrações de background em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Ponto	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Background	37	0,066	9,0	16,6	57
V1MS	-1,69	1,12	-0,11	-0,89	-0,75
V2MS	-1,12	1,02	-0,14	-0,43	-0,62
V3MS	-1,00	1,25	0,23	-0,38	-0,34
V4MS	-0,74	0,56	-0,48	-0,78	-0,61
V5MS	-0,89	0,36	-0,11	-0,66	-0,02
V6MS	-0,94	0,69	0,00	-0,26	-0,40

Como podemos visualizar, a grande maioria dos valores de I_{geo} (73%) apresentou-se abaixo de zero. Este fato nos permite classificar os sedimentos como praticamente não poluídos ($I_{geo} < 0$, ver Tabela 6, item 2.4.6) em relação aos metais arsênio, cobre, chumbo e zinco. Todos os valores que se apresentaram acima de zero (17%) correspondem ao metal cádmio. Os pontos V1MS, V2MS e V3MS, são classificados como moderadamente poluídos, pois apresentam o I_{geo} entre 1 e 2. Desta forma, parece haver uma maior contaminação provocada por este metal nestes pontos em relação aos demais, que foram classificados como não poluídos a moderadamente poluídos ($0 < I_{geo} < 1$).

Com relação à granulometria dos sedimentos, a partir do trabalho de D'Agostini (2005) podemos inferir as seguintes características para os sedimentos amostrados em regiões próximas aos pontos de coleta deste estudo (Tabela 22):

Tabela 22. Características faciológicas aproximadas dos sedimentos coletados. MO = matéria orgânica.

Região do Ponto	Faciologia predominante
V1	Areia fina, lama <20%, MO <10%
V2	Lama arenosa, lama >20%, MO >15%
V3	Lama arenosa, lama <20%, MO <10%
V4	Lama, lama <60%, MO <10%
V5	Areia fina, lama <40%, MO <10%
V6	Lama, lama >40%, MO <15%

Devido às variações de maré, o sistema estuarino tem sido submetido a adaptações morfológicas e batimétricas, o que acarretou na definição de trechos deposicionais onde predominam areia fina (0,25-0,125 mm), muito fina (0,125-0,063 mm) e lama (<0,063mm), exemplificado pela análise granulométrica dos testemunhos T2A, T2C e T2D (Anexo IV), a serem discutidos posteriormente.

6.4.2. Metais nos Testemunhos de Sedimentos

Os resultados para as concentrações de metais e matéria orgânica nas 7 amostras de testemunhos são apresentados no Anexo III. Na Tabela 23 são apresentados os teores médios de metais para os sete testemunhos analisados.

Tabela 23. Média do teor de metais para as amostras de testemunhos. Concentrações expressas em µg/g de peso seco, exceto para Al, Fe e MO, expressas em porcentagem (%).

Testemunho	MO	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
T1A	12	3,9	13	1,00	82	6,9	4,1	4,8	55
T1B	16	2,5	14	0,19	92	11	5,5	15	53
T2A	6,8	2,3	22	0,09	62	1,7	12	4,3	123
T2C	18	3,4	25	0,19	80	11	8,8	13	97
T2D	20	3,9	13	0,13	84	8,2	5,4	16	51
T3A	19	4,3	25	0,64	88	7,1	7,2	12	84
T3B	20	4,1	31	0,64	93	11	8,7	17	92
Conama 344 nível 1	10%	-	8,2	1,2	81	34	-	47	150
Conama 344 nível 2	10%	-	70	9,6	370	270	-	218	410

Como discutido anteriormente, o teor de matéria orgânica é maior nas zonas mais superficiais dos testemunhos e parece aumentar na direção da Ilha de Vitória para os três transectos, fato também observado para os metais, atestando assim uma importante fonte de poluição advinda dos bairros adjacentes (Santo Antônio, Ilha das Caieiras, São Pedro, etc).

Os testemunhos T1A e T2A apresentaram os menores teores de matéria orgânica e metais em relação aos testemunhos do mesmo transecto, provavelmente devido a menor proximidade com a Ilha de Vitória e padrão de sedimentação diferenciado, como pode ser observado na imagem de sonar ilustrada na Figura 35 (Anexo VI). Nesta figura pode-se observar um acúmulo de material não consolidado nas regiões

mais próximas da Ilha de Vitória (p.ex., T2C), provavelmente material detrítico advindo de esgotos domésticos (Neto, 2006).

A Figura 10, abaixo, representa graficamente os valores descritos na Tabela 23, em comparação com os valores orientadores descritos na Resolução Conama 344 (2004).

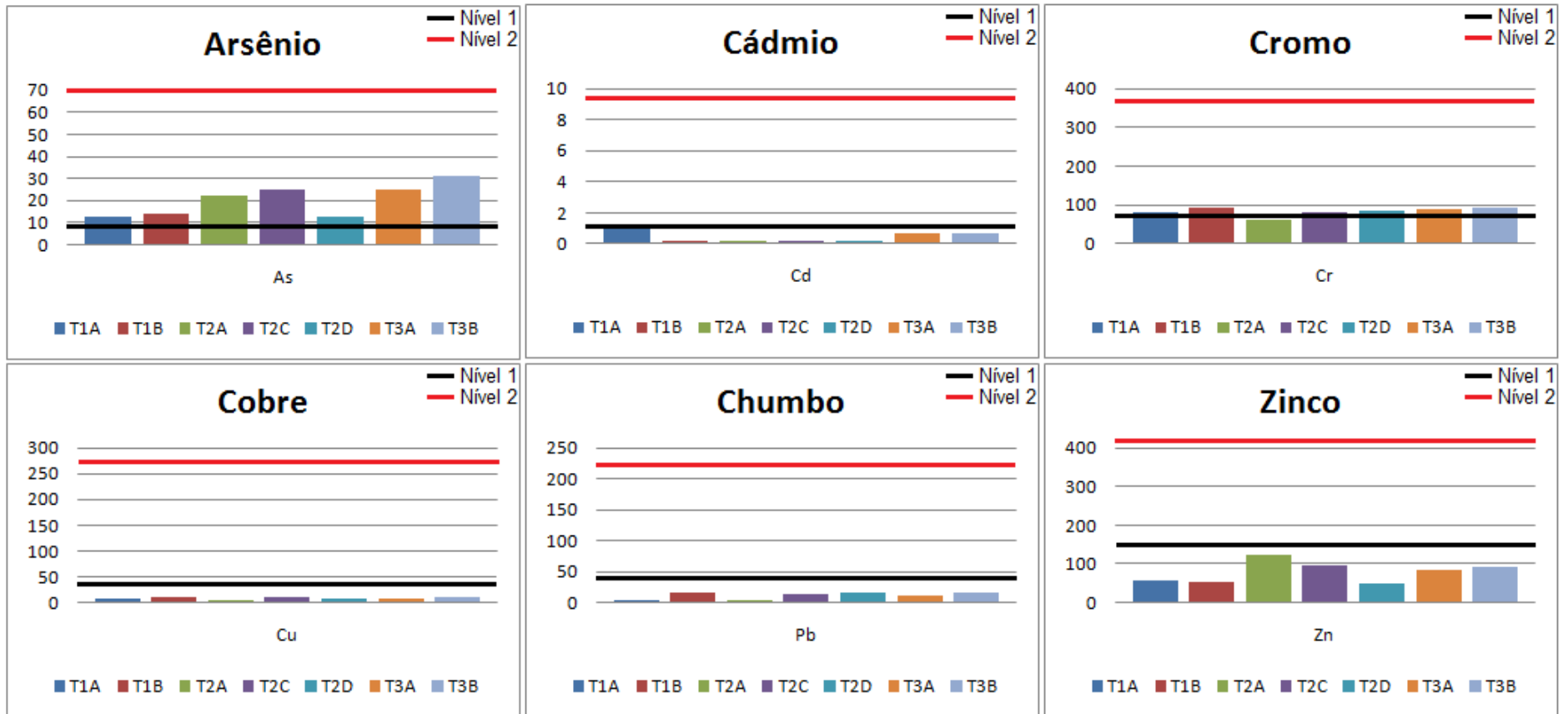


Figura 10. Média de concentração dos metais encontrados nos testemunhos estudados em comparação com os valores orientadores descritos na Resolução Conama 344 (2004). Concentrações em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Comparando-se o teor de metais nos testemunhos com a legislação vigente (Conama 344), percebe-se que para arsênio e cromo, as concentrações dos metais estão, na maioria dos testemunhos, entre os níveis 1 e 2 do critério de avaliação. Comparados aos sedimentos de margem, que foram considerados como não poluídos, ou seja, abaixo do nível 1, os testemunhos podem ser ditos como pouco poluídos. Essa diferença pode ser indicativa de que, devido à processos industriais ou fontes poluidoras em épocas passadas, os testemunhos são mais concentrados em metais que os sedimentos de margem, que possuem de deposição mais recente.

Ao se comparar os valores da Tabela 23 com os valores descritos no Guia de Qualidade de Sedimentos Canadenses (VGQSC), o metal arsênio encontra-se acima do valor de TEL para todos os testemunhos, e para alguns deles, acima até mesmo do valor de PEL. Os teores de cromo estão inseridos na faixa entre os valores de TEL e PEL. Com relação ao cádmio, apenas o testemunho T1A apresentou-se acima dos níveis TEL e PEL, enquanto que para os outros testemunhos, o teor deste metal ficou abaixo do nível TEL. Os demais metais se enquadram abaixo dos valores de TEL, ou seja, não há indicação de contaminação por cobre, chumbo e zinco segundo este critério.

De acordo com a Lista Holandesa (1994), é possível considerar, no geral, que a os teores de metais estão abaixo do nível referência (S) (salvo arsênio no testemunho T3B e cádmio no testemunho T1A), e podem, portanto, ser considerados como limpos e sem contaminação. O mesmo acontece ao compararmos os teores de metais encontrados nos testemunhos da Baía de Vitória com os valores orientadores descritos na Lista Alemã. Todos os metais apresentam teores abaixo daqueles descritos por esta norma para áreas residenciais, o que caracteriza o ambiente como não poluído. Quando usamos como comparação os valores orientadores para o estado de São Paulo, descritos em Cetesb (2005), apenas arsênio e cromo apresentam-se entre os valores de prevenção e de intervenção para áreas residenciais. Os demais, entretanto, apresentam-se abaixo do valor de prevenção (P), permitindo-nos concluir que estes sedimentos apresentam pouco ou nenhum risco para a biota, e podem ser considerados como não contaminados.

A Figura 15 ilustra o perfil de distribuição dos metais em relação à profundidade, nos permitindo perceber as variações destes entre si e com a profundidade.

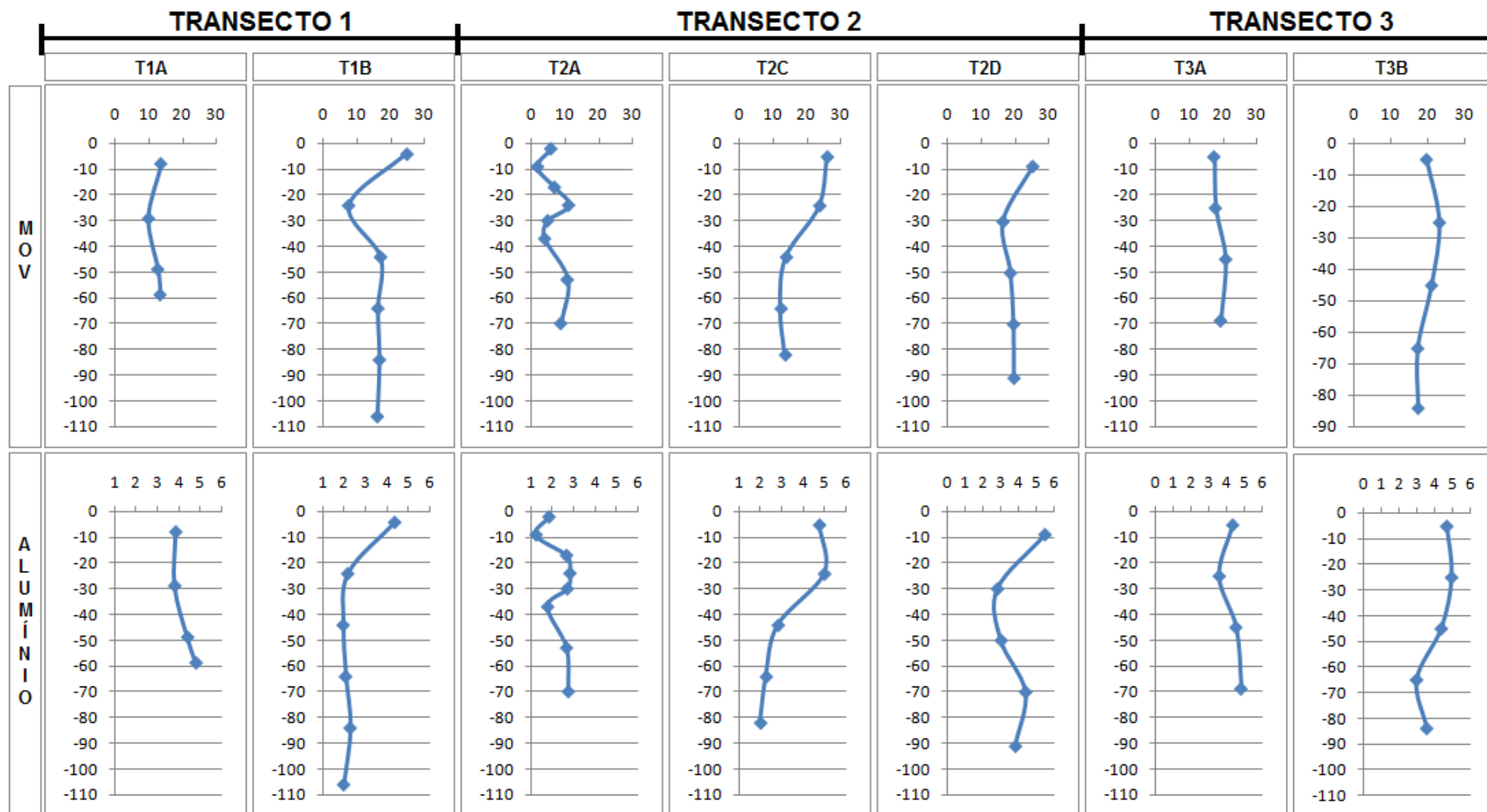


Figura 11. Distribuição de matéria orgânica e alumínio nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de MOV e metal, em porcentagem (%) respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).

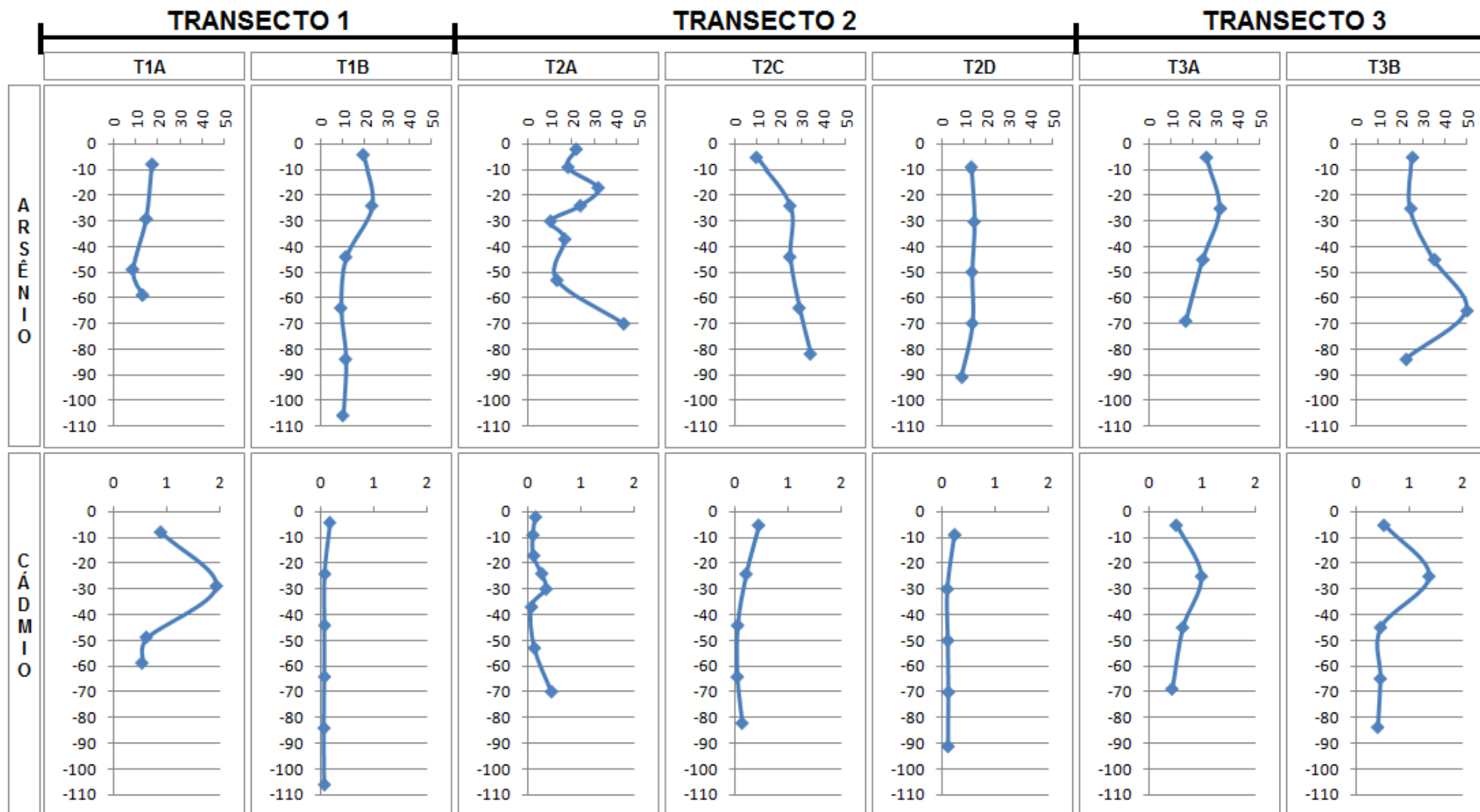


Figura 12. Distribuição de arsênio e cádmio nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).

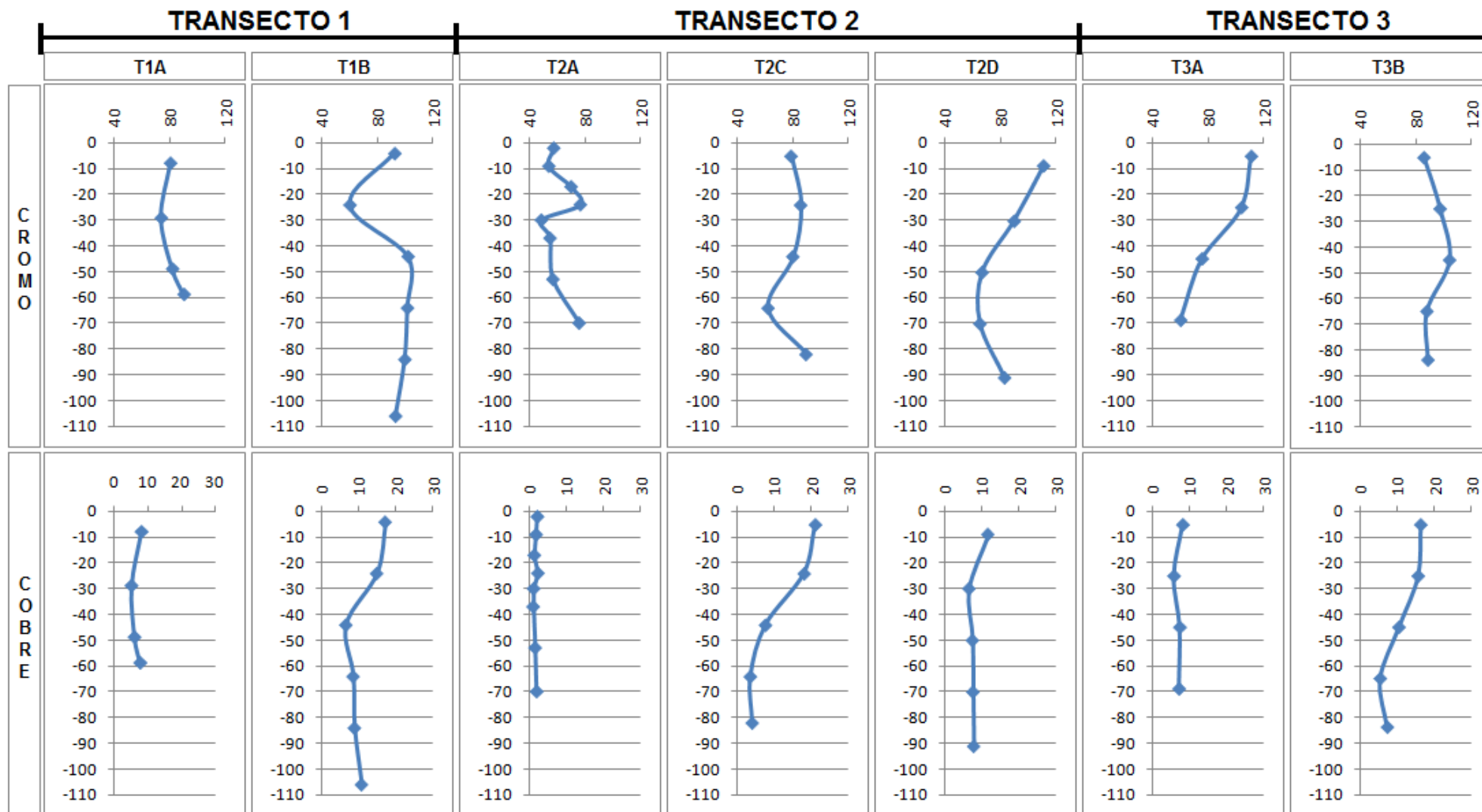


Figura 13. Distribuição de cromo e cobre nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, em $\mu\text{g/g}$ de peso seco. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).

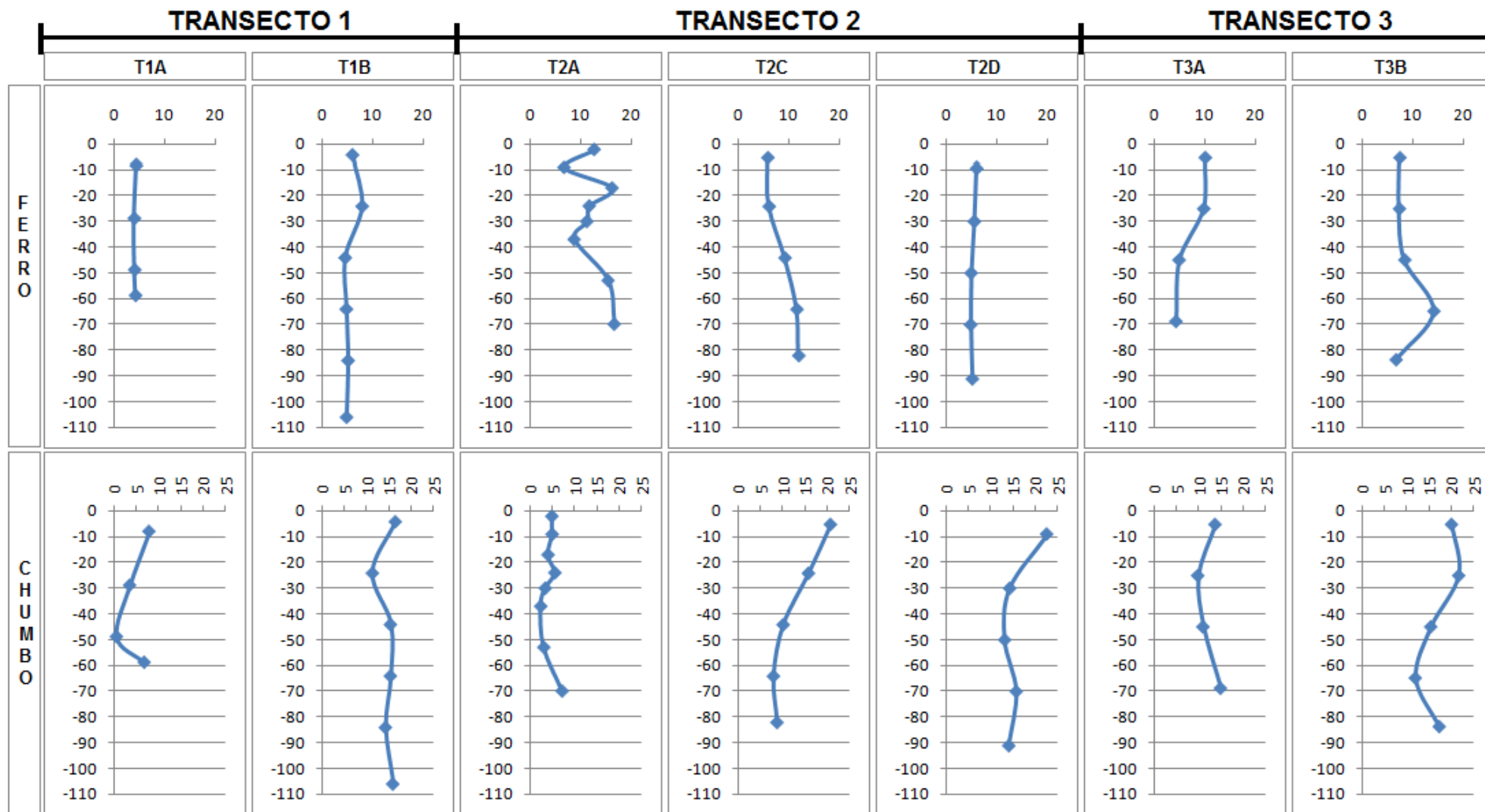


Figura 14. Distribuição de ferro e chumbo nas amostras de testemunhos. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em porcentagem (%) e em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).

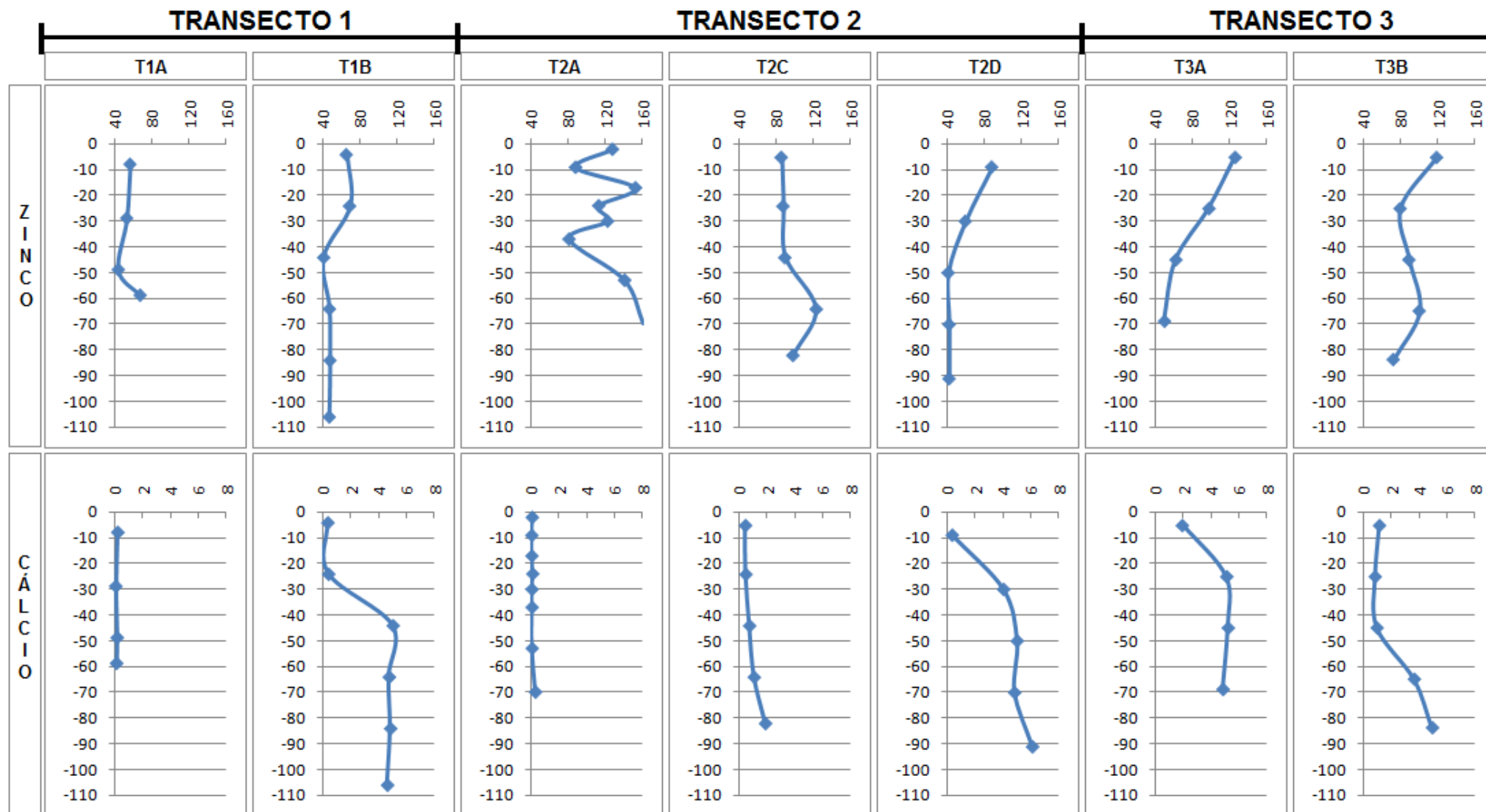


Figura 15. Distribuição da concentração de zinco e cálcio nas amostras de testemunho. O eixo horizontal representa os teores de metais, expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco e em porcentagem (%), respectivamente. O eixo vertical representa a profundidade, em centímetros (cm).

Com relação à distribuição de metais em função da profundidade dos testemunhos, não se observa uma tendência conjunta na distribuição dos metais, contudo parece haver importante mudança na concentração de alguns metais na faixa de profundidade entre 30 a 40 cm.

É possível estabelecer uma maior associação dos metais com a fração mais fina dos sedimentos (areia muito fina e lama). Os teores de alguns metais, como cromo, ferro e alumínio, em geral, se mantêm praticamente constante em toda a profundidade do testemunho, e é possível considerar que não há aporte significativo desses no sistema estuarino da Baía de Vitória. Entretanto, os teores de cádmio, cobre e chumbo apresentam-se mais elevados nas porções mais superficiais dos testemunhos, o que indica um aporte destes metais no ambiente, provavelmente devido a efluentes lançados na Baía de Vitória. Em geral, os teores de zinco são cerca de 3 a 5 vezes maiores que os teores dos outros metais.

O testemunho T2A, em geral, apresenta-se menos concentrado em metais quando comparado aos outros do mesmo transecto (T2C e T2D). Ao observarmos o Anexo IV, onde a granulometria dos 3 testemunhos supracitados são apresentadas, é possível visualizar claramente a predominância da fração silte-argila ($< 63 \mu\text{m}$) nos testemunhos T2C e T2D, enquanto que o testemunho T2A apresenta uma menor quantidade desta fração granulométrica. Desta forma, devido à maior associação dos metais com a fração silte-argila, o testemunho T2C e T2D são mais concentrados em metais que o testemunho T2A.

O cálcio, na maioria dos testemunhos, apresenta distribuição diferenciada com relação à profundidade, apresentando-se em teores bem maiores nas porções mais profundas. Tal fato é melhor discutido no item 6.4.3.

As concentrações dos metais e matéria orgânica nos sedimentos superficiais da margem do canal (Tabela 19) são em geral mais altas do que as observadas para os testemunhos amostrados, devido provavelmente a menor vazão hidráulica nas margens, o que permite uma maior taxa de sedimentação (RIGO, 2004).

Vários outros estudos semelhantes ao presente trabalho foram realizados em rios e estuários, que corroboram algumas das observações supracitadas, a exemplo dos

trabalhos realizados por Soares *et al.* (2004), Aguiar Neto *et al.*, (2008), Robaina *et al.* (2002), Santos (1997).

Uma vez que os resultados demonstrados permitem uma comparabilidade entre os diferentes pontos amostrados, pode-se prosseguir esta avaliação verificando-se a origem litogênica e/ou antrópica destes metais. Para tal, assim como descrito para as amostras de sedimento superficial, o Índice de Geoacumulação foi calculado também para as amostras de testemunho, e os resultados são apresentados na Tabela 24. Assim como para os sedimentos superficiais, não se calculou o I_{geo} para cromo, por falta de um valor de *background* para este metal.

Tabela 24. Resultado dos cálculos de I_{geo} para os sedimentos superficiais. Concentrações de background (Jesus, 2009) em $\mu\text{g/g}$ de peso seco.

Ponto	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Background	37	0,066	9,0	16,6	57
T1A	-2,09	3,34	-0,97	-2,38	-0,64
T1B	-1,99	0,94	-0,27	-0,73	-0,69
T2A	-1,33	-0,14	-2,99	-2,53	0,52
T2C	-1,15	0,94	-0,30	-0,94	0,18
T2D	-2,09	0,39	-0,72	-0,64	-0,75
T3A	-1,15	2,69	-0,93	-1,05	-0,03
T3B	-0,84	2,69	-0,30	-0,55	0,11

É possível observar que, assim como os sedimentos superficiais, os testemunhos apresentam, em sua maioria, valores negativos de I_{geo} . Podemos considerar as amostras como não contaminadas para os metais arsênio, cobre e chumbo ($I_{geo} < 0$).

Com relação ao metal cádmio, os testemunhos apresentaram-se desde praticamente não poluídos (T2A, $I_{geo} < 0$) a fortemente poluídos (T1A, $3 < I_{geo} < 4$). Entretanto, devemos considerar que este é apenas um parâmetro comparativo, já que os teores de Cd para todos os testemunhos estão abaixo do nível 1 da resolução Conama 344 (BRASIL, 2004) (ver Figura 10). Com relação ao zinco, os testemunhos T2A, T2C e T3B apresentaram valores de I_{geo} entre 0 e 1, o que corresponde a classe de sedimentos não poluídos a moderadamente poluídos. Pela resolução Conama 344 (BRASIL, 2004) todos os teores obtidos para Zn estão abaixo do limiar do nível 1.

Com base dos resultados obtidos, foi possível obter uma visão mais clara da contaminação antrópica real dos sedimentos. É possível observar um

enriquecimento metálico significativo do testemunho T1A para o metal cádmio. Para os outros metais, os testemunhos apresentaram-se pouco ou praticamente não poluídos (tendo como critério de avaliação o I_{geo}), o que nos leva a crer na hipótese de proveniência litológica dos mesmos.

Embora aparentemente elevados nas partes superficiais dos testemunhos, os teores de cobre e chumbo não se apresentaram preocupantes, do ponto de vista de contaminação, uma vez que os testemunhos classificam-se como praticamente não enriquecidos em relação a estes metais. Podemos considerar que estes metais fazem parte da composição geoquímica das rochas formadoras do sistema estuarino, associados às frações residual e orgânica dos sedimentos (TESSIER *et al*, 1979). Além disso, os teores desses metais estão abaixo daqueles estabelecidos por Conama 344 (BRASIL, 2004) e CCME (1995).

6.4.3. Matéria Orgânica

Conforme o Anexo II, os teores de matéria orgânica para os sedimentos superficiais apresentaram-se maiores do que aqueles obtidos por D'Agostini (2005), seja porque os primeiros, em sua maioria, referem-se somente a sedimentos de margem, de característica lamosa como resultado do menor fluxo hidrodinâmico, seja porque os métodos de análise foram diferentes (calcinação a 550°C versus oxidação com peróxido de hidrogênio). Contudo, uma boa relação é encontrada para as regiões dos pontos 2 (Maria Ortiz) e 6 (foz do rio Bubu), onde existe uma grande urbanização e alta carga de esgotos associada. Nestes pontos em geral o teor de matéria orgânica é maior que 10% e o teor de lama (fração silte/argila) é maior que 30%.

Os valores de matéria orgânica se mantiveram altos em todos os pontos do sistema estuarino da Grande Vitória, como já era de se esperar. De acordo com Silva *et al*. (2005) e Fonseca (2004), a presença de substratos lodosos (constituídos predominantemente de silte, argila e matéria orgânica) é um dos fatores de suma importância para um melhor desenvolvimento do manguezal. O ecossistema manguezal possui influência das marés, porém não é atingido diretamente pelas

ondas e a velocidade das correntes marítimas é baixa (ROSSI, 2002). Este fato favorece a deposição de sedimentos finos e matéria orgânica. Além disto, a vegetação do mangue muito contribui para a produção de matéria orgânica presente neste ecossistema.

Ainda de acordo com o Anexo II, os teores de MOV nos sedimentos superficiais [valor médio de 28 ± 6 (1σ)] foram maiores do que aqueles obtidos para os testemunhos, visualizados no Anexo III [média de 15 ± 6 (1σ)], devido a maior contribuição recente de biomassa acumulada de material detrítico advinda da floresta de manguezal e de poluição antrópica – esgotos domésticos (JESUS, 2008; NETO, 2006).

No sentido de se avaliar a exatidão dos resultados obtidos para MOV via queima em mufla a 550°C , as amostras de sedimentos foram também analisadas para carbono e enxofre total via oxidação de cerca de 300 mg de amostra num Analisador de Carbono e Enxofre (equipamento LECO, modelo 244 – forno de indução, corrente de O_2 e absorção no IV de CO_2 e SO_2 gerados). Estes resultados são apresentados no Anexo III.

Podemos observar correlações altamente significativas entre os dados de MOV e CT ($r= 0,842$, $p= 0,000$, $n= 18$, para sedimentos superficiais, e $r= 0,953$, $p= 0,000$, $n= 37$, para testemunhos), visualizados na Figura 16, como também entre MOV e S ($r= 0,861$, $p= 0,000$, $n= 18$, para sedimentos superficiais e $r= 0,928$, $p= 0,000$, $n= 37$, para testemunhos), o que atesta que o método de perda de voláteis em mufla, amplamente utilizado, gera uma confiável estimativa do carbono total volátil (principalmente orgânico para sedimentos estuarinos - NETO, 2006).

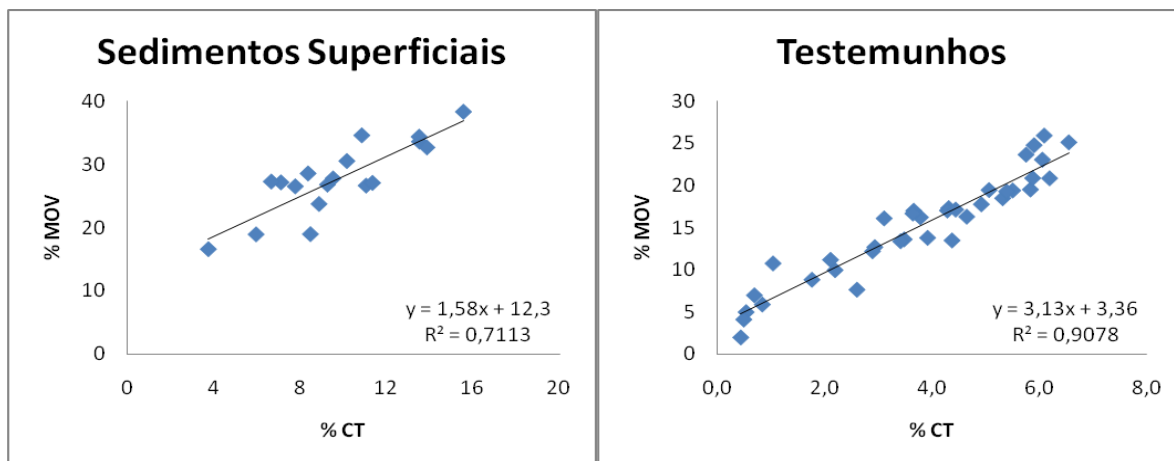


Figura 16. Correlações entre % CT e MOV para as amostras de sedimentos superficiais e testemunhos.

Como observado na Figura 16, foram obtidas diferentes relações (coeficientes angulares) entre MOV e CT para os dois tipos de amostra ($i = 1,58$ para sedimentos superficiais, e $i = 3,13$ para testemunhos). Este fato também foi observado por Jackson (1982), para solos, o qual encontrou valores de 1,55 a 2,30 dependendo das características dos mesmos. Além disso, avaliações feitas por Broadbent (1953) indicam valores de 1,9 para amostras superficiais de solos, enquanto que valores de até 2,5 são encontrados para subsolos. Conceição *et al.* (1997) e Conceição (1989) encontraram relações de até 3,18 em estudos feitos com solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro, sugerindo que relações bem maiores que as comumente utilizadas (1,724) são possíveis, a depender das características do solo ou sedimento analisado.

No sentido de investigar a participação do CaCO_3 na diferença observada entre as relações entre MOV e CT, uma análise de cálcio foi realizada em todas as amostras (soluções ácidas analisadas por F AAS). Podemos observar no Anexo II e no Anexo III que os teores de cálcio ficaram em torno de 1% para as maiorias das amostras de sedimentos superficiais. Teores aproximados foram obtidos nas amostras mais superficiais dos testemunhos, enquanto que amostras mais profundas para alguns perfis de testemunho apresentaram teores maiores de cálcio (em torno de 5%), como melhor observado na Figura 15. Contudo, tal resultado não explica os menores teores de CT obtidos para os testemunhos, visto que o método por oxidação (através do equipamento LECO 244) deveria então resultar em uma maior contribuição da

fase inorgânica neste tipo de amostra. Esta questão deverá ser melhor investigada em estudos posteriores.

Quatro amostras deste estudo (duas de sedimentos superficiais – V5MS campanha 1 e V5MS campanha 2, e duas de testemunho – T2A2 e T2C5) foram submetidas à termogravimetria (equipamento Shimadzu TGA-50H, com taxa de aquecimento de 20°C/min e atmosfera de ar, pertencente ao DFIS-UFES), com objetivo de se observar possível presença de CaCO_3 nas mesmas, e principais zonas de decomposição da matéria orgânica (Figura 17 a Figura 20).

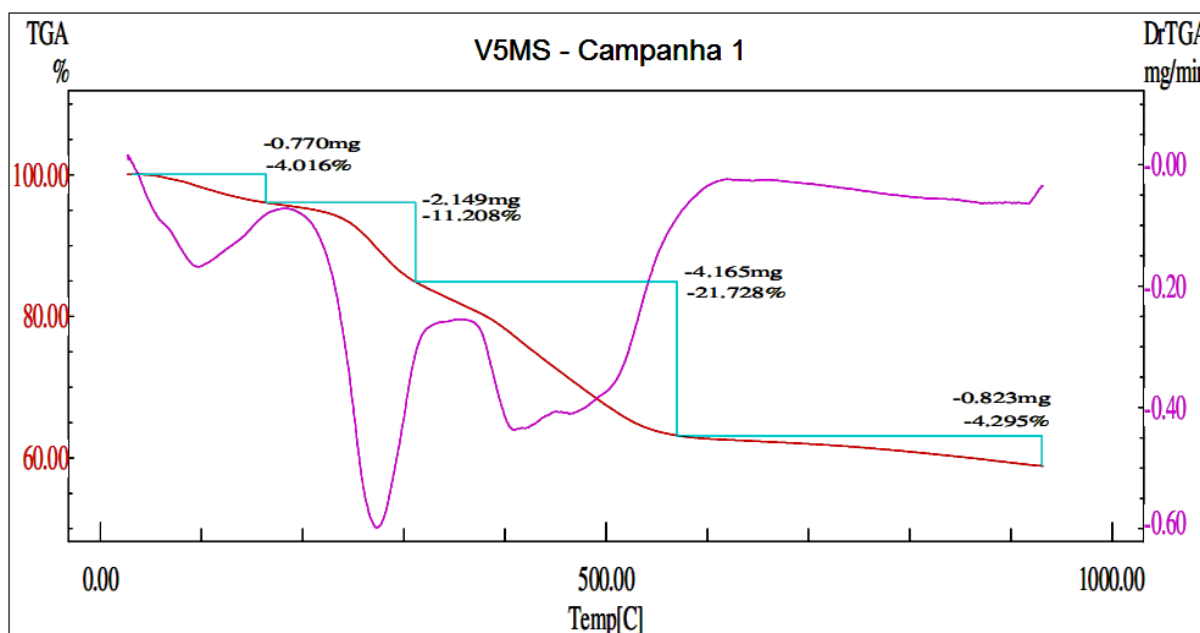


Figura 17. Curva termogravimétrica da amostra de sedimento superficial V5MS (campanha 1), em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.

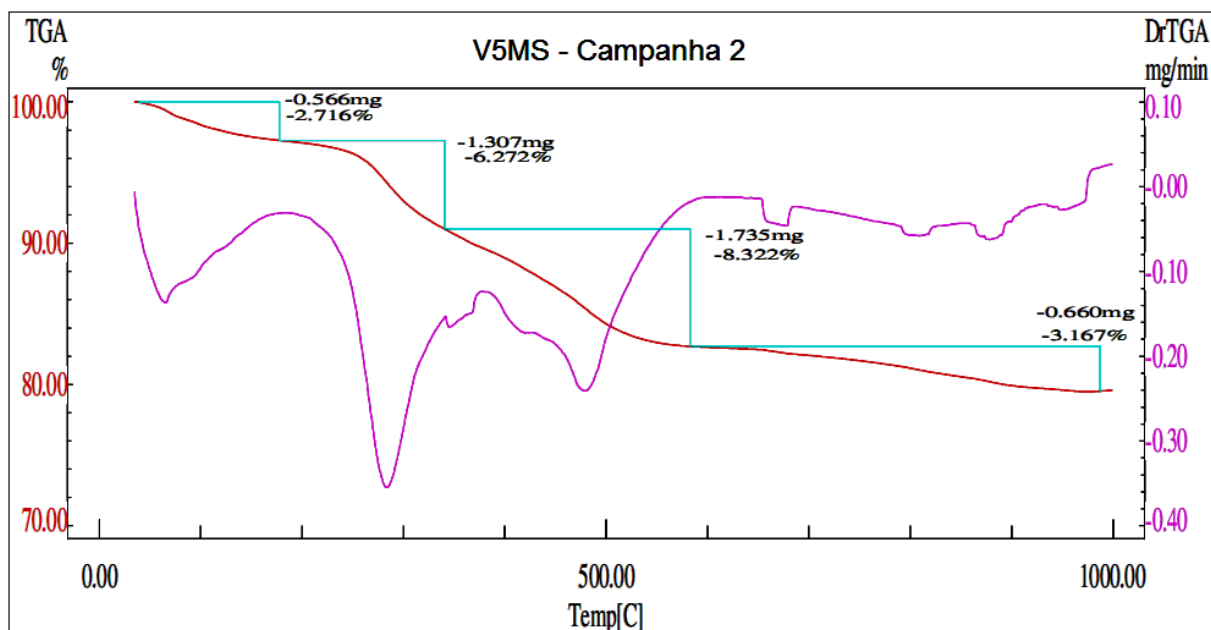


Figura 18. Curva termogravimétrica da amostra de sedimento superficial V5MS, da campanha 2, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.

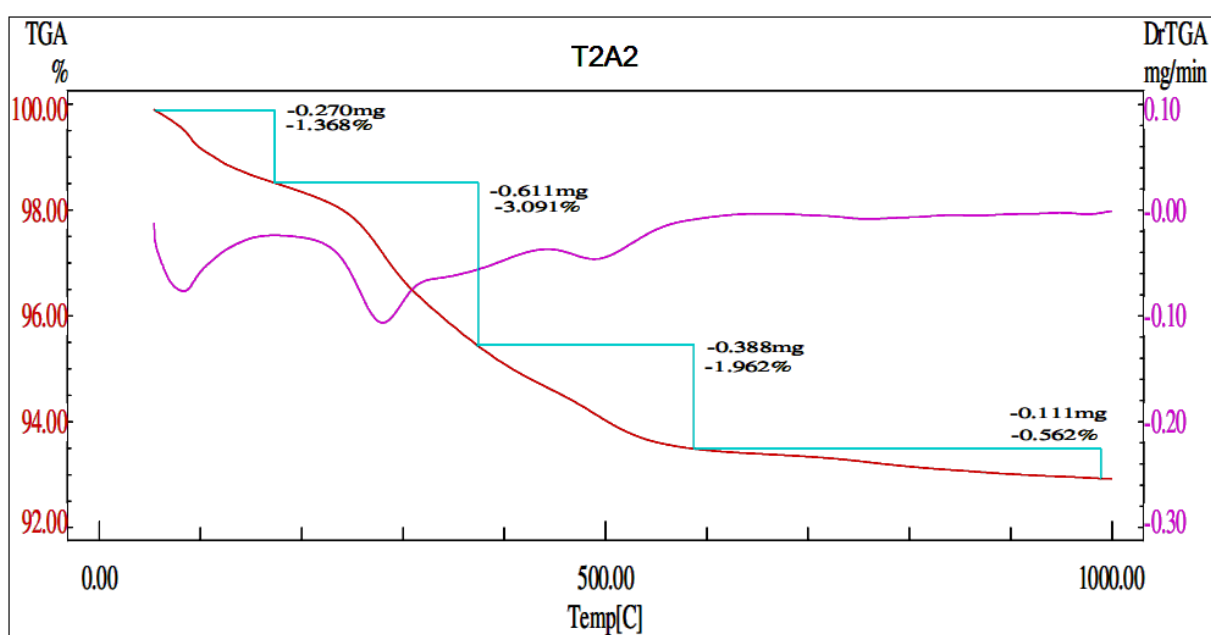


Figura 19. Curva termogravimétrica da amostra de testemunho T2A2, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.

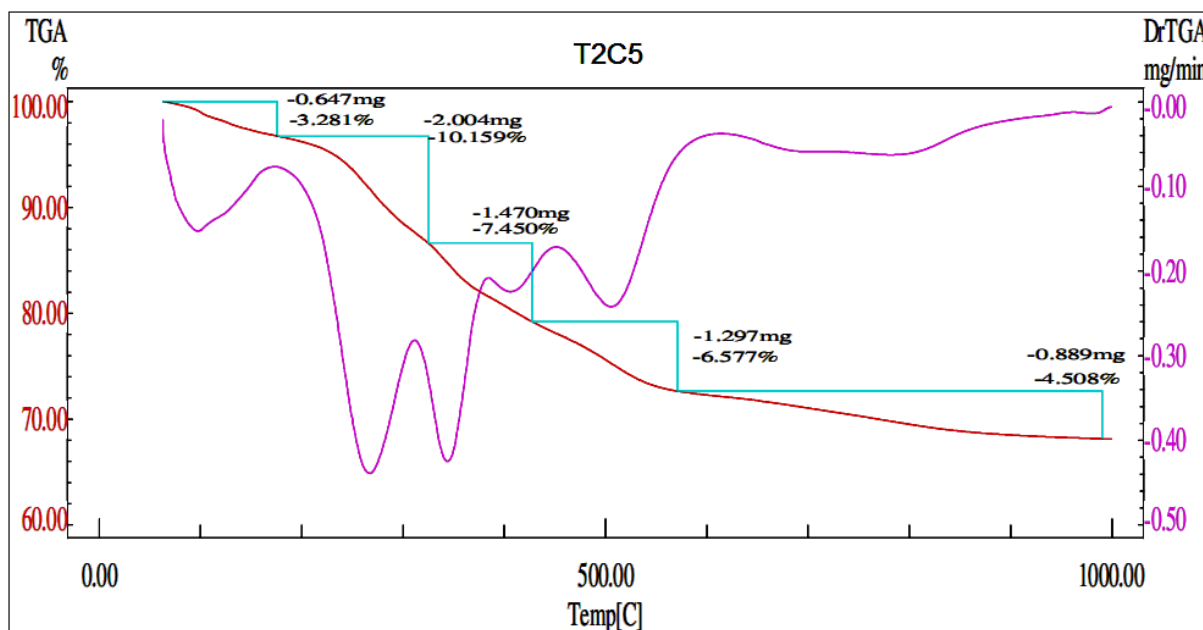


Figura 20. Curva termogravimétrica da amostra de testemunho T2C5, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Nestas figuras é possível observar a contínua perda de massa de matéria volátil entre 150°C a 500°C, principalmente devido à matéria orgânica, com duas regiões de transição mais notáveis em 250°C e 450°C. Contudo não foi possível associar indubitavelmente a decomposição de CaCO_3 , que normalmente é citado ocorrer acima de 500°C (KOBELNIK *et al.*, 2010; LIRA, 2008).

Em geral, a perda de massas obtidas por termogravimetria (somatório dos valores até 550°C) foi concordante com a perda de massas obtidas pelo método de aquecimento em mufla até 550°C, para a maioria das amostras (respectivamente 17,3% e 16,6% para V5MS campanha 2; 6,4% e 5,9% para T2A2; 27,5% e 25,9% para T2C5).

6.5. Avaliação Estatística das Concentrações de Metais

Para as análises estatísticas dos dados obtidos, utilizou-se o pacote estatístico SPSS versão 12.0.0 e o programa MatLab versão 6.0.

Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov

Primeiramente, os dados do Anexo II e do Anexo III foram testados quanto à normalidade pelo teste não paramétrico Kolmogorov-Smirnov (MILLER & MILLER, 1994). Este teste pode ser aplicado para testar se a característica estudada da amostra (no caso, a distribuição dos metais e de matéria orgânica volátil) é oriunda de uma população com distribuição normal. O teste é de execução simples, e baseado na maior diferença absoluta entre a frequência acumulada observada e a estimada pela distribuição normal. Na Figura 21 são apresentados, com exemplo, os gráficos de probabilidade normal para chumbo e para cádmio.

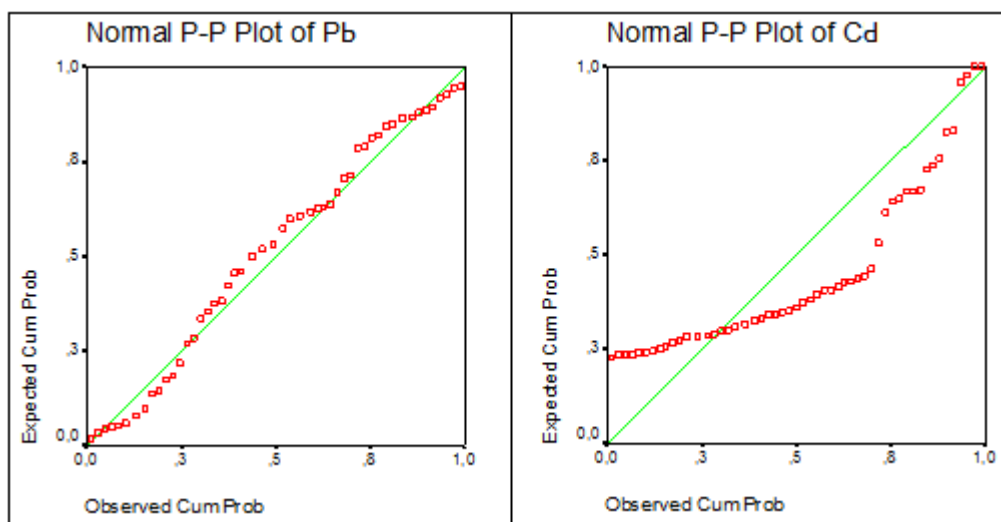


Figura 21. Gráficos de probabilidade normal para os metais chumbo e cádmio.

Todos os parâmetros analisados no teste (MOV e teor de metais) apresentam distribuição normal ($p > 0,05$), exceto cádmio ($p = 0,002$), como é possível visualizar claramente na figura acima.

Em seguida, as concentrações de metais e MOV das amostras de sedimento superficial (Anexo II) foram comparadas com as concentrações das amostras de testemunho (Anexo III) através da análise de variância, a fim de se testar se existem dissimilaridades entre estes dois tipos de amostras. O teste foi altamente significativo para a maioria dos metais, exceto para zinco ($p = 0,197$) e alumínio ($p = 0,311$), a um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Desta forma, é possível concluir que, em geral, há uma diferença significativa entre as médias das duas populações de dados (sedimentos superficiais e testemunhos). Por conta disto,

optou-se por realizar todos os outros testes estatísticos separando-se o conjunto de dados de acordo com o local de amostragem (margem – sedimentos superficiais, ou fundo – testemunhos).

Em função desta separação de amostras, um novo teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov foi realizado para todas as variáveis nos dois conjuntos de dados. Neste caso, todas as variáveis apresentaram-se normais, incluindo cádmio, não havendo a necessidade de transformação dos dados.

Correlação de Pearson

Também foram obtidos os graus de correlação de Pearson entre as variáveis dependentes estudadas (metais e MOV). Por meio desta técnica obtêm-se dados referentes ao comportamento ambiental (biótico e abiótico) das variáveis (TRAVASSOS, 1994). O grau de correlação permite verificar se existe relação entre duas ou mais variáveis, isto é, saber se as alterações sofridas por uma das variáveis são acompanhadas por alterações nas outras. Deve ser ressaltado, porém, que esta análise é complementar ao estudo, e que cuidados devem ser tomados quanto aos resultados, já que coincidências matemáticas nesta análise são comuns.

A Tabela 25 representa a matriz de correlação obtida para os dados de metais e matéria orgânica dos sedimentos superficiais.

Tabela 25. Coeficientes de correlação de Pearson para as amostras de sedimento superficial (n=18).

		MOV	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Al	Fe	Cr
MOV	Pearson Cor.	1								
	Sig. (2-tailed)	.								
Cu	Pearson Cor.	0,377	1							
	Sig. (2-tailed)	0,123	.							
Zn	Pearson Cor.	0,050	0,613	1						
	Sig. (2-tailed)	0,842	0,007	.						
Pb	Pearson Cor.	0,331	0,710	0,613	1					
	Sig. (2-tailed)	0,179	0,001	0,007	.					
Cd	Pearson Cor.	0,578	0,481	0,064	0,365	1				
	Sig. (2-tailed)	0,012	0,043	0,801	0,137	.				
As	Pearson Cor.	0,146	0,029	0,247	0,185	-0,505	1			
	Sig. (2-tailed)	0,563	0,909	0,323	0,463	0,032	.			
Al	Pearson Cor.	-0,015	0,045	0,421	-0,041	-0,267	0,389	1		
	Sig. (2-tailed)	0,951	0,859	0,082	0,871	0,283	0,111	.		
Fe	Pearson Cor.	0,082	-0,106	0,378	-0,041	-0,509	0,606	0,728	1	
	Sig. (2-tailed)	0,746	0,677	0,122	0,872	0,031	0,008	0,001	.	
Cr	Pearson Cor.	0,247	0,077	0,449	0,030	-0,191	0,443	0,796	0,827	1
	Sig. (2-tailed)	0,324	0,760	0,062	0,906	0,447	0,066	0,000	0,000	.

Cinza claro - Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bi-caudal).

Cinza escuro - Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bi-caudal).

Observa-se uma correlação positiva altamente significativa entre os metais alumínio, ferro e cromo. Tal observação pode ser explicada pelo fato de alumínio e ferro serem suportes geoquímicos. Barbosa e colaboradores (1996) também encontraram correlações significativas entre cromo, ferro e alumínio, e atribuíram esta observação ao fato do cromo assemelhar-se ao ferro e ao alumínio por possuir uma baixa mobilidade hidrolítica, tendendo a permanecer adsorvido ou complexado ao sedimento.

De uma maneira geral, os metais não apresentam correlação com a matéria orgânica, provavelmente devido à recente deposição de sedimentos nas margens. Outro fator que corrobora esta observação é o acúmulo de biomassa proveniente da decomposição de folhas e outros detritos vegetais e animais, o que causa aumento no teor da matéria orgânica sem que exista efetivamente um acúmulo de metais nos sedimentos. Jesus e colaboradores (1994) também encontraram baixas correlações entre MOV e metais, na Baía de Vitória.

Segundo Souza (1987), as substâncias húmicas são capazes de interagir com íons, óxidos e hidróxidos de metais e minerais na formação de compostos organometálicos de estabilidades e características químicas diferentes, a depender principalmente das características físico-químicas do meio. Possivelmente, no sistema estuarino da Grande Vitória, sob a influência das condições ambientais, o cádmio tenha uma maior afinidade com a matéria orgânica que os outros elementos estudados, pois apenas este metal apresentou correlação significativa com MOV.

Cobre, chumbo e zinco também apresentam correlação altamente significativa entre si, fato também observado por Aguiar Neto *et al.* (2008), em estudo realizado em sedimentos de manguezais de Icapuí, CE. É plausível supor que esses metais apresentem comportamentos similares no ambiente e que, possivelmente, tenham as mesmas fontes de origem.

Os resultados dos Coeficientes de Correlação de Pearson para as amostras de testemunho são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Coeficientes de Correlação de Pearson para as amostras de testemunho (n=37).

		MOV	CU	ZN	PB	CD	AS	AL	FE	CR
MOV	Pearson Cor.	1								
	Sig. (2-tailed)	.								
Cu	Pearson Cor.	0,752	1							
	Sig. (2-tailed)	0,000	.							
Zn	Pearson Cor.	-0,366	-0,310	1						
	Sig. (2-tailed)	0,026	0,062	.						
Pb	Pearson Cor.	0,846	0,773	-0,317	1					
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,056	.					
Cd	Pearson Cor.	0,130	0,122	-0,062	-0,035	1				
	Sig. (2-tailed)	0,444	0,472	0,716	0,835	.				
As	Pearson Cor.	-0,054	-0,136	0,590	-0,059	0,111	1			
	Sig. (2-tailed)	0,752	0,423	0,000	0,729	0,513	.			
Al	Pearson Cor.	0,725	0,591	-0,160	0,479	0,464	-0,053	1		
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,000	0,344	0,003	0,004	0,756	.		
Fe	Pearson Cor.	-0,450	-0,488	0,895	-0,418	-0,179	0,661	-0,379	1	
	Sig. (2-tailed)	0,005	0,002	0,000	0,010	0,288	0,000	0,021	.	
Cr	Pearson Cor.	0,637	0,429	-0,207	0,589	0,175	0,100	0,358	-0,266	1
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,008	0,220	0,000	0,300	0,555	0,029	0,112	.

Cinza claro - Correlação é significativa ao nível de 0,05 (bi-caudal).

Cinza escuro - Correlação é significativa ao nível de 0,01 (bi-caudal).

Podemos observar correlações altamente significativas entre os metais e a matéria orgânica, diferentemente do que ocorre com os sedimentos superficiais, possivelmente devido a uma maior interação da matéria orgânica com os metais num local mais compacto e de gênese mais antiga (testemunho de sedimentos).

É interessante notar correlações negativas entre ferro e matéria orgânica, provavelmente devido a um efeito de saturação do sedimento por matéria orgânica num ambiente de manguezal rico em biomassa, aliado a uma alta carga de esgotos (JESUS, 2004; NETO, 2006). O zinco também se apresentou negativamente correlacionado à matéria orgânica ($r = -0,366$, para $n=37$), e segundo estudos de extração seqüencial realizados por Boust e colaboradores (1981), apenas uma pequena parte do zinco presente em amostras de sedimentos estão presentes na fração orgânica. Além disso, zinco e cádmio, por serem muito solúveis, geralmente encontram-se dissolvidos na coluna d'água, e não associados aos sedimentos.

Observa-se também uma grande correlação entre Fe e Zn ($r = 0,895$, $p=0,000$). Segundo Förstner & Wittmann (1983), alguns elementos minoritários, no caso o Zn, são carregados pelos elementos majoritários, principalmente Fe e Mn, através de mecanismos de precipitação (hidróxidos, sulfetos e carbonatos) e adsorção, nas formas de óxidos e hidróxidos, deixando a coluna d'água e se depositando no sedimento. Além disso, significativas correlações do ferro e alumínio com zinco, cobre, chumbo e cromo sugerem os óxido-hidróxidos de ferro e a matéria orgânica como principais suportes geoquímicos desses metais no ambiente, e determinantes no seu padrão de distribuição. Situações semelhantes foram observadas por Santos *et al.* (2003). Em sistemas aquáticos, a associação com óxido-hidróxidos de ferro e matéria orgânica é comum para estes metais (SALOMONS & FORSTNER, 1984; BIDONE & SILVA-FILHO, 1988; BAISCH *et al.*, 1988, SOARES *et al.*, 1999; EL BILALI *et al.*, 2002).

Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística cujo objetivo é testar a igualdade entre três ou mais médias. Ela permite testar se a variabilidade dentro dos

grupos é maior que a existente entre os grupos. A técnica supõe independência e normalidade das observações, e igualdade entre as variâncias dos grupos.

Foram realizadas ANOVAs univariadas (*One Way ANOVA*) para as amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos, em separado, para uma melhor discussão e compreensão dos mesmos.

Para os sedimentos superficiais, foram testadas todas as variáveis dependentes (teores de metais e MOV) em relação ao ponto de amostragem e, posteriormente, em relação à campanha. Os resultados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação aos pontos de amostragem e em relação às campanhas, para as amostras de sedimento superficiais. Valores em negrito referem-se à diferenças significativas.

Variável	ANOVA	
	Ponto	Campanha
MOV	0,297	0,632
Al	0,007	0,855
As	0,001	0,960
Cd	0,248	0,755
Cr	0,035	0,307
Cu	0,717	0,981
Fe	0,001	0,792
Pb	0,208	0,853
Zn	0,356	0,421

Não foram encontradas diferenças significativas entre as campanhas de amostragem ($p > 0,05$ para todas as variáveis analisadas), o que indica que não foi possível observar uma diferença temporal na concentração de metais na área de estudo, devido ao fato do sedimento ser um compartimento ambiental conservativo.

Entretanto, observa-se que os metais alumínio, arsênio, cromo e ferro apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$) em relação aos pontos de amostragem. Para se confirmar as observações acima, foi realizado o teste não paramétrico a *posteriori* de Duncan, conforme mostrado na Tabela 28. O teste gera grupos de concentração das variáveis testadas, e distribui tais grupos no fator de variabilidade sob teste (no caso, pontos de amostragem).

Tabela 28. Teste de Duncan, a *posteriori*, para os dados de metais do Anexo II. Entre parênteses, são apresentadas as médias de cada grupo. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Variável	Pontos					
	V1MS	V2MS	V3MS	V4MS	V5MS	V6MS
MOV	1 (23)	1 (26)	1 (40)	1 (33)	1 (20)	1 (27)
Al	1 (2,3)	1 e 2 (3,3)	2 (4,1)	2 (3,9)	3 (5,7)	1 e 2 (2,3)
As	1 (17)	2 (26)	2 e 3 (28)	4 (33)	3 e 4 (30)	2 e 3 (29)
Cd	1 (0,22)	1 (0,20)	1 (0,24)	1 (0,15)	1 (0,13)	1 (0,16)
Cr	1 (67)	1 (77)	2 (111)	2 (115)	2 (111)	1 e 2 (82)
Cu	1 (12)	1 (12)	1 (16)	1 (10)	1 (13)	1 (13)
Fe	1 (3,1)	1 e 2 (4,0)	2 e 3 (5,0)	5 (7,2)	4 e 5 (6,5)	3 e 4 (5,7)
Pb	1 (13)	1 (18)	1 (19)	1 (15)	1 (16)	1 (21)
Zn	1 (51)	1 (56)	1 (68)	1 (56)	1 (85)	1 (65)

Existe uma zona de maior concentração de alguns metais nos pontos V4MS e V5MS, de acordo com o Teste de Duncan. Esta tendência pode estar relacionada ao fato do aporte significativo de material sedimentar proveniente da montante do Rio Santa Maria da Vitória, visto que alumínio, cromo e ferro, suportes geoquímicos, são mais facilmente carregados pelas águas do rio, por estarem presentes em quantidades significativas nos argilominerais transportados. O alto teor de arsênio observado pode ter relação com o uso de defensivos agrícolas baseados neste elemento, em áreas agrícolas à montante (BAIRD, 2002).

Também para os testemunhos, foi realizada uma ANOVA univariada (*One Way ANOVA*) onde foram testadas todas as variáveis dependentes (no caso, teores de metais e MOV) em relação aos transectos (T1, T2 e T3). Os resultados são apresentados na Tabela 29, juntamente com o Teste de Duncan.

Tabela 29. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação aos transectos, para as amostras de testemunho. Valores em negrito referem-se à diferenças significativas. Teste de Duncan, a posteriori, para os dados de metais do Anexo III. Entre parênteses, são apresentadas as médias de cada grupo. Valores expressos em µg/g de peso seco, exceto para Al, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

	ANOVA	Teste de Duncan		
		T1	T2	T3
MOV	0,067	1 e 2 (15)	1 (13)	2 (19)
Al	0,043	1 (3,2)	1 (3,0)	2 (4,2)
As	0,003	1 (14)	1 (20)	2 (28)
Cd	0,008	1 e 2 (0,45)	1 (0,17)	2 (0,64)
Cr	0,010	2 (88)	1 (73)	2 (91)
Cu	0,156	1 (6,1)	1 (9,2)	1 (9,4)
Fe	0,006	1 (4,9)	2 (9,4)	2 (8,0)
Pb	0,087	1 e 2 (11)	1 (9,9)	2 (15)
Zn	0,004	1 (54)	2 (96)	2 (88)

Observamos que a maioria dos metais apresenta diferença significativa ($p < 0,05$) em relação aos transectos, exceto MOV, cobre e chumbo. De acordo com o Teste de Duncan, observamos que o transecto 3 (T3) apresenta maiores teores de metais em relação aos outros dois transectos (T1 e T2), indicando que existe um gradiente de concentração dos metais na direção do transecto 1 para o transecto 3 ou seja, da região do Rio Santa Maria para a região do Rio Bubu, com relação aos sedimentos de profundidade.

Foram realizadas também ANOVAs univariadas (*One Way ANOVA*) onde foram testadas todas as variáveis dependentes (teores de metais e MOV) em relação às parcelas dos testemunhos (A e B, nos casos de T1 e T3, e A, C e D, no caso de T2), para cada transecto em separado. Os resultados são apresentados a seguir, na Tabela 30.

Tabela 30. Probabilidades resultantes da ANOVA univariada em relação às parcelas dos testemunhos (A e B, no caso de T1 e T3; e A, C e D no caso de T2). Valores em negrito referem-se à diferenças significativas.

Variável	ANOVA		
	T1	T2	T3
MOV	0,198	0,000	0,656
Al	0,010	0,038	0,652
As	0,844	0,102	0,328
Cd	0,007	0,733	0,998
Cr	0,264	0,024	0,665
Cu	0,083	0,005	0,161
Fe	0,060	0,002	0,481
Pb	0,000	0,000	0,065
Zn	0,773	0,000	0,660

Pode-se observar que, as parcelas do transecto T1 apresentam diferenças significativas para os metais alumínio, cádmio e chumbo, indicando que, provavelmente, existe uma pequena diferenciação entre as mesmas.

As parcelas do transecto 2, entretanto, apresentam diferenças significativas para quase todos os metais, exceto para arsênio e cádmio. Este fato pode estar relacionado às diferentes frações granulométricas presentes em cada uma das parcelas deste transecto (ver Anexo IV). Como a parcela A possui menor teor da fração silte-argila em relação às parcelas C e D do mesmo transecto, espera-se que esta apresente um comportamento diferenciado em relação aos metais, uma vez que frações mais grosseiras de sedimentos (mais abundantes em T2A) possuem menor capacidade de retenção de metais.

Com relação ao transecto 3, não foram observadas diferenças significativas para os parâmetros analisados em relação às duas parcelas (A e B).

PCA

A fim de se confirmar as especulações feitas a partir da interpretação dos resultados gerados pelas análises de variância, os dados do Anexo II e do Anexo III foram submetidos também a Análises de Componentes Principais (PCA).

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) permite extrair informações relevantes para o entendimento de um determinado conjunto de dados. A PCA é uma técnica múltipla que permite estudar diversas variáveis juntas, em que o conjunto de dados é organizado sob a forma de uma matriz e se torna possível efetuar uma simplificação, redução da dimensão original dos dados, modelamento, detecção de amostras anômalas (outliers), seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão. Este tipo de tratamento permite que se levem em consideração os relacionamentos (representados pela matriz de correlação) que existem entre todas as variáveis estudadas (MATOS *et al.*, 2003; ANDRIOTTI, 2007).

As 9 variáveis determinadas nas amostras de sedimento superficial (teores de MO e metais) foram submetidas à análise de PCA, mas devido a pouca quantidade de amostras e ao grande número de variáveis, não se pôde tirar nenhuma conclusão satisfatória da mesma.

As análises de PCA também foram realizadas para as amostras de testemunho. Primeiramente, optou-se por realizar uma análise de componentes principais envolvendo todos os transectos, suas parcelas, e os teores de metais e matéria orgânica, porém os resultados não foram conclusivos. Desta forma, optou-se por aplicar a técnica de PCA a cada transecto (T1, T2 e T3) em separado. Os resultados e algumas considerações a respeito da análise de PCA são apresentados a seguir.

A Figura 22 representa a plotagem dos escores da PCA para o transecto T1 (testemunhos T1A e T1B e os pesos da mesma. As 9 variáveis analisadas nas amostras de testemunho (teores de matéria orgânica e metais) foram reduzidas a duas componentes principais (fatores), que explicam 76,23% dos dados. O fator 1 explica 39,53% da variabilidade, enquanto que o fator 2 explica 36,70%.

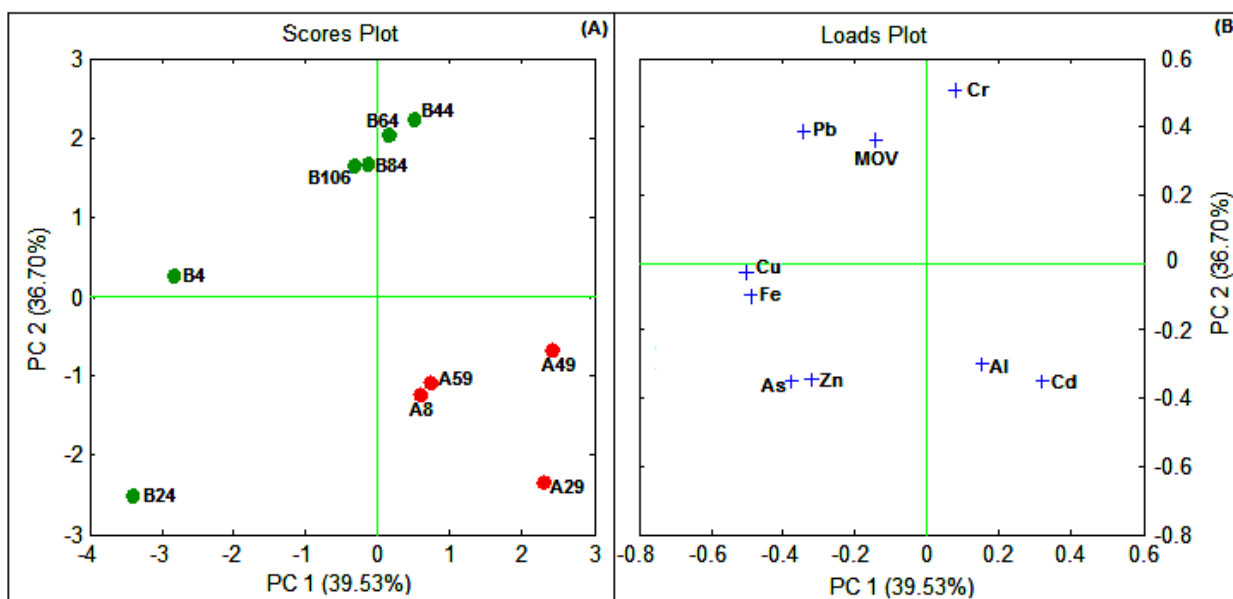


Figura 22. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T1 (testemunhos T1A e T1B). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T1A, enquanto que os pontos em verde representam as sub-amostras do testemunho T1B. (B) Pesos da PCA.

É possível observar uma separação entre as duas parcelas do transecto 1 (T1A em vermelho, e T1B, em verde). Podemos observar também que os pontos mais superficiais do testemunho T1B (profundidades de 4 e 24 cm) possuem um comportamento diferenciado dos pontos mais profundos (44, 64, 84 e 106 cm). Ao observarmos os gráficos de distribuição de metais nos testemunhos de acordo com a profundidade (Figura 11 a Figura 15), observamos que para o testemunho T1B, os dois primeiros pontos geralmente apresentam comportamento diferenciado dos demais (geralmente possuem maiores teores de metais em relação às demais profundidades, especialmente no caso de alumínio, arsênio, cobre, ferro, MOV e zinco). De fato, essas especulações são confirmadas ao avaliarmos a plotagem dos pesos da PCA, apresentadas na Figura 22 (B). As variáveis que melhor descrevem estes pontos são os teores de Cu e Fe (ponto B4) e Zn e As (ponto B24).

Com relação ao transecto 2, onde foram avaliadas todas as três parcelas (A, C e D) e suas sub-amostras, mais uma vez as 9 variáveis (teores de metais e matéria orgânica volátil) foram reduzidas a duas componentes: a primeira delas explica 57,83 % da variabilidade dos dados, enquanto que segunda explica 21,69 % da variabilidade. A Figura 23 representa a plotagem dos escores da PCA (A) e dos pesos da mesma (B).

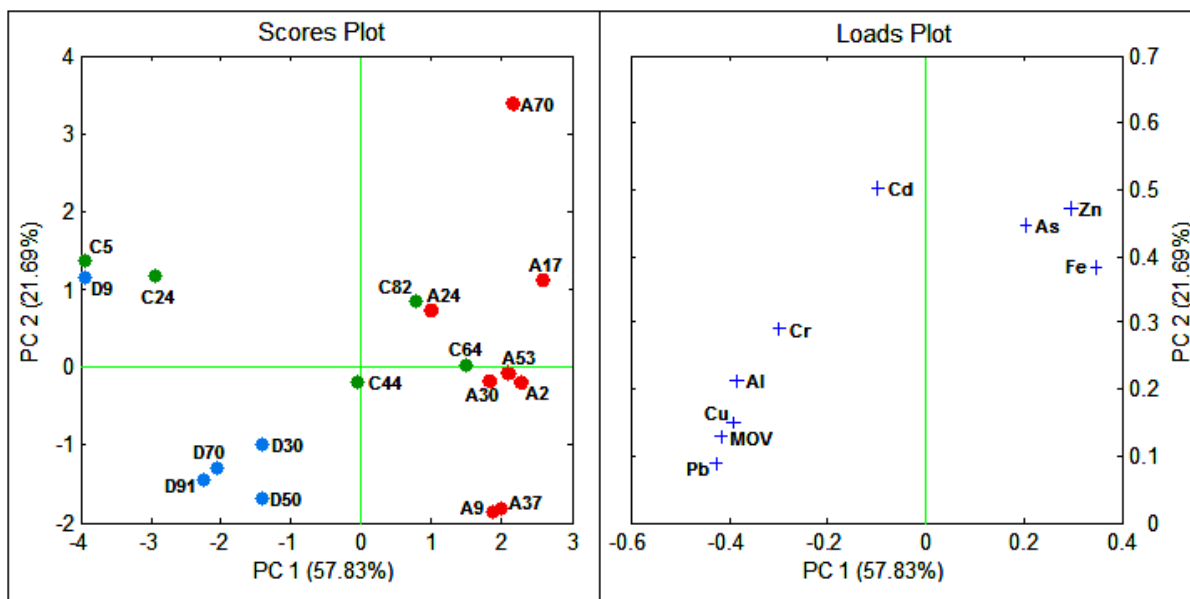


Figura 23. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T2 (testemunhos T2A, T2C e T2D). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T2A, os pontos em verde representam as subamostras do testemunho T2C, enquanto que os pontos em azul representam as sub-amostras do testemunho T2D. (B) Pesos da PCA.

Para este transecto, também observamos uma separação entre as parcelas A, C e D. É possível afirmar que as três parcelas deste mesmo transecto possuem características diferenciadas no que diz respeito aos teores de metais e matéria orgânica volátil, assim como foi observado nas análises de variância. Entretanto, a PCA nos permite visualizar que uma diferenciação mais evidenciada pode ser vista entre os testemunhos T2A e T2D.

Assim como no transecto 1 (testemunho T1B), observamos que os pontos mais superficiais dos testemunhos T2C (pontos C5 e C24, correspondentes às profundidades 5 cm e 24 cm, respectivamente) e T2D (ponto D9, correspondente à profundidade de 9 cm) se apresentam separados dos demais, indicando um comportamento diferenciado dos mesmos em relação aos pontos de maior profundidade. Ao observarmos os gráficos de distribuição dos metais nos testemunhos, com relação à profundidade (Figura 11 a Figura 15), observamos que, para o testemunho T2C, os dois primeiros pontos (T2C5 e T2C24) apresentam maiores teores de matéria orgânica e alguns (especialmente alumínio, cobre e chumbo) quando comparados aos pontos mais profundos. De fato, esta observação é comprovada ao avaliarmos os pesos da análise de PCA realizada (Figura 23 (B)).

Ao avaliarmos a distribuição dos metais e da matéria orgânica com relação à profundidade do testemunho T2D (Figura 11 a Figura 15), é possível constatar que o ponto mais superficial (T2D9, que se encontra separado dos demais na PCA) apresenta-se sistematicamente mais concentrado em metais e matéria orgânica que os mais profundos, e a grandeza das concentrações é comparável à dos pontos T2C5 e T2C24, do testemunho T2C. Isto explica o agrupamento entre esses 3 pontos.

Com relação ao testemunho T2A, não observamos uma separação tão clara no que diz respeito aos teores de metais, mas podemos observar semelhanças mais acentuadas entre as parcelas A9 e A37 (profundidades 9 e 37 cm, respectivamente). De acordo com os gráficos de distribuição de metais com relação à profundidade dos testemunhos (Figura 11 a Figura 15), esses pontos são os que apresentam menores teores de metais. Podemos observar também um agrupamento entre as parcelas A2, A30 e A53 (profundidades de 2, 30 e 53 cm, respectivamente). A parcela relativa à profundidade de 70 cm (ponto A70) é o ponto mais distinto dos demais, provavelmente por ser o ponto que se apresenta mais concentrado em metais em todo o testemunho, devido ao fato da criação de alguns bairros na região próxima ao ponto de amostragem (ver item 6.7).

O mesmo tipo de análise foi realizada para o transecto T3, onde foram avaliadas as duas parcelas (A e B) e suas sub-amostras. Mais uma vez, as 9 variáveis (teores de metais e MOV) foram reduzidas a duas componentes: a primeira delas explica 45,76% da variabilidade dos dados, enquanto que a segunda explica 26,73% da variabilidade. A Figura 24 representa a plotagem dos escores da PCA (A) e dos pesos da mesma (B).

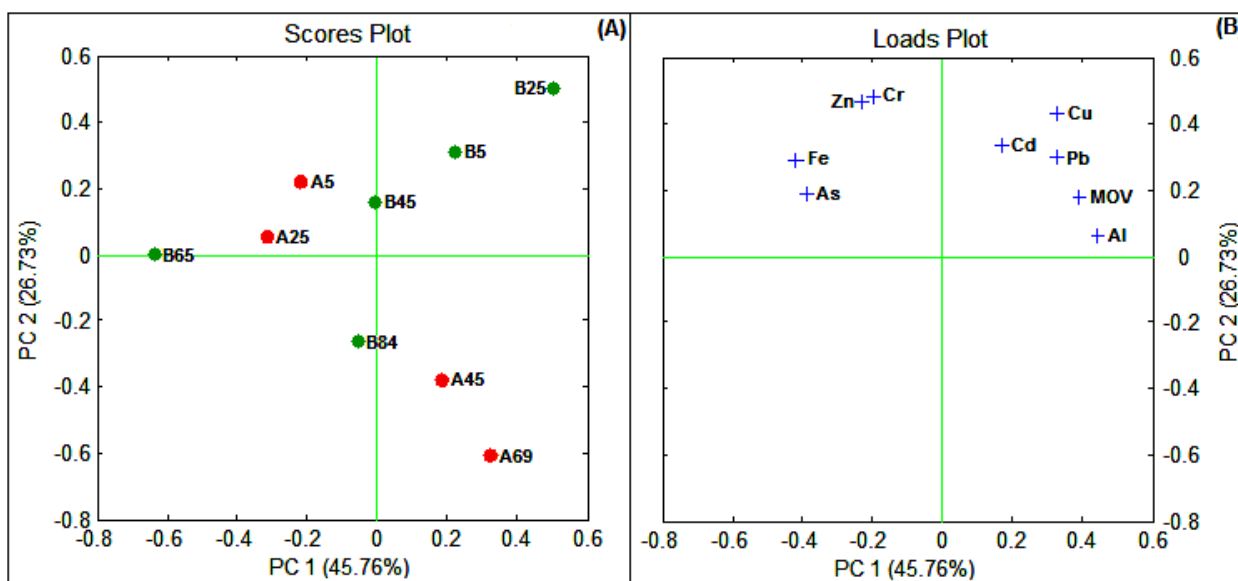


Figura 24. (A) Representação dos escores da PCA obtidos para as amostras do transecto T3 (testemunhos T3A e T3B). Os pontos em vermelho representam as sub-amostras do testemunho T3A, enquanto que os pontos em verde representam as sub-amostras do testemunho T3B. (B) Pesos da PCA.

Assim como foi previsto pelas análises de variância, não existe uma separação muito clara em relação às duas parcelas do transecto 3, embora o testemunho T3A siga o mesmo padrão de separação já observado para os outros transectos (pontos mais superficiais separados dos demais). Em relação ao testemunho T3B, os pontos apresentam-se bem distribuídos, indicando não haver uma diferenciação dos mesmos. Veronez Jr. *et al.* (2009) através de estudos sonográficos, concluíram que a região do transecto T3 apresenta marcas de dragas e de arrastos de redes. Estas atividades alteram as características sedimentares desta área, proporcionando uma modificação dos perfis de distribuição de metais e matéria orgânica devido à mistura de sedimentos pretéritos com sedimentos mais recentes, o que explica a não diferenciação das parcelas do transecto T3 (A e B) em relação aos teores de metais e matéria orgânica, observada pelas análises estatísticas (ANOVA e PCA).

6.6. Análise por Difração de Raios X

As análises de raios x nos dão uma indicação dos argilominerais presentes nas amostras estudadas. Foram realizadas análises de difração de raios-x em todas as subamostras testemunhos T2A e T2C, totalizando 13 amostras. O intervalo do ângulo de varredura foi de 5° a 80° (T2A) e de 5° a 90° (T2C), sendo que em ambos os casos a leitura foi feita a cada 0,05°. Não foi realizado nenhum tratamento prévio nas amostras. As interpretações dos difratogramas foram realizadas utilizando o banco de dados PDF WIN 1.20.

Na Figura 25 e Figura 26 são apresentados os difratogramas das sub-amostras dos testemunhos T2A e T2C, com a identificação respectiva dos minerais presentes. Na figura, os minerais são identificados por códigos, onde as letras C, Gb, G, H, Q e R representam respectivamente caulinita, gibbsita, goethita, hematita, quartzo e rutilo.

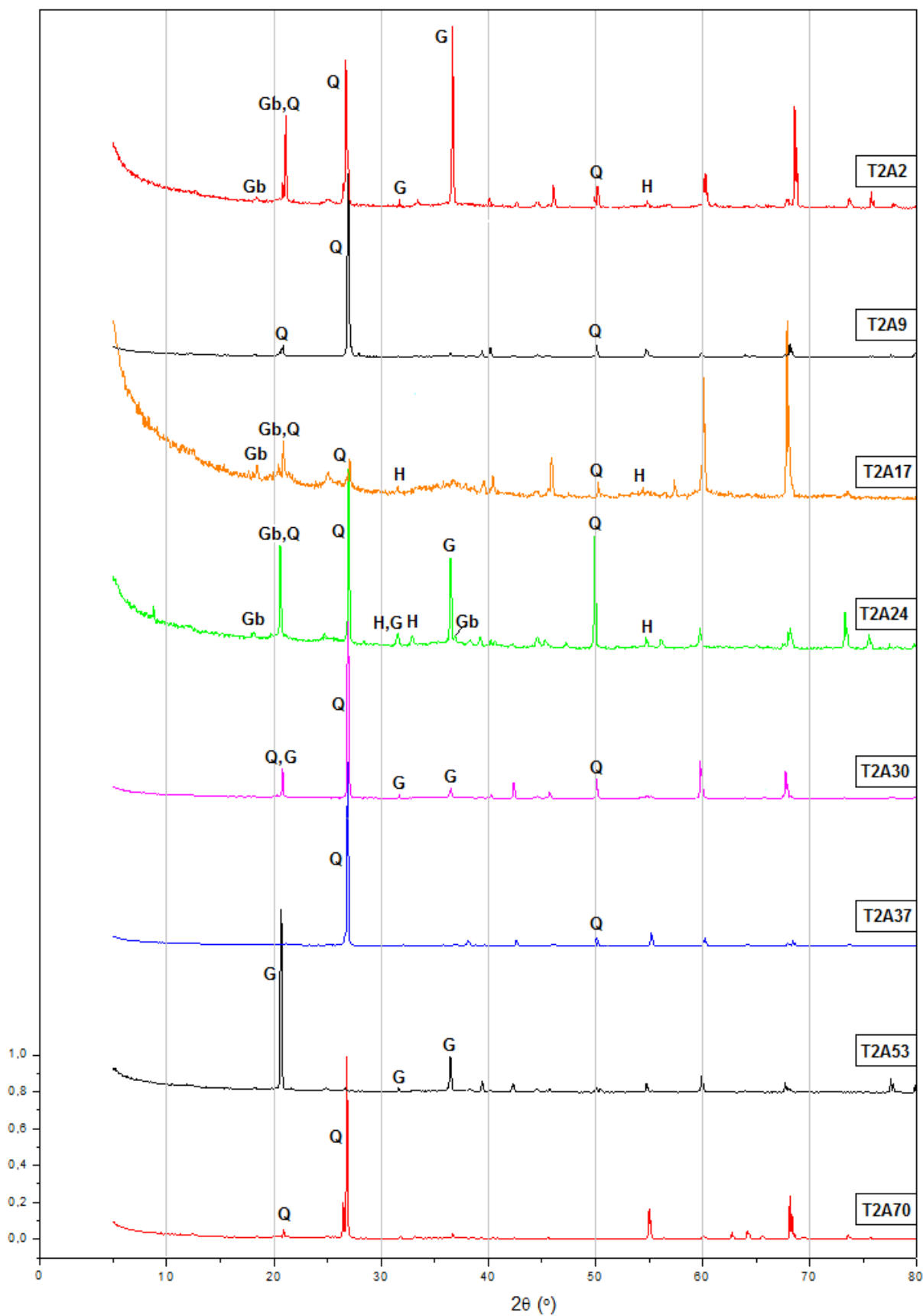


Figura 25. Difratoqramas das subamostras do testemunho T2A com representação dos minerais. Gb = gibbsita, G = goethita, H = hematita e Q = quartzo.

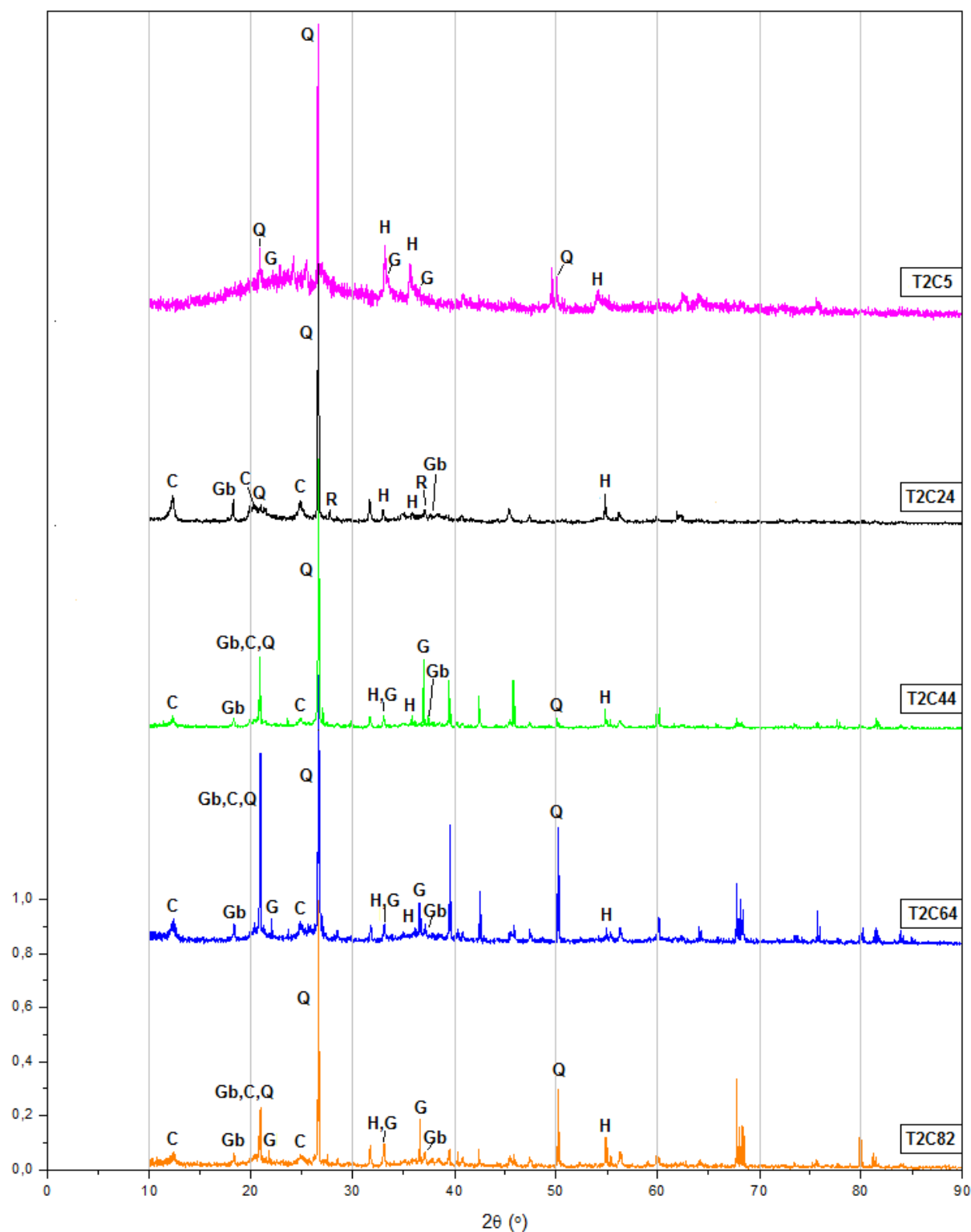


Figura 26. Difratoigramas das subamostras do testemunho T2C com representação dos minerais. C = caulinita, Gb = gibbsita, G = goethita, H = hematita, Q = quartzo e R = rutilo.

De acordo com as análises de raios-x, foi possível identificar alguns minerais presentes nas amostras. Nota-se que o quartzo é o mineral mais abundante, presente em quase toda totalidade das sub-amostras deste testemunho. De acordo com Curi (1993) e Drees (1989), as frações areia e silte possuem de 90 a 95% de quartzo, e devido à resistência dessas frações mais grosseiras à ação do intemperismo, há um favorecimento da acumulação deste mineral tornando-o muito abundante em solos e sedimentos.

Além do quartzo, alguns outros minerais puderam ser identificados nos difratogramas, dentre eles estão a goethita (α -FeOOH, podendo conter manganês em quantidades de até 5%) e a hematita (α -Fe₂O₃, podendo conter titânio, em alguns casos), minerais ricos no elemento ferro. A goethita é responsável pela coloração amarelada do solo, enquanto que a hematita é responsável pela coloração avermelhada do mesmo, devido ao seu alto poder pigmentante (DANA, 1969; CURI, 1993).

Observamos nos difratogramas que a ocorrência de caulinita e gibbsita são mais freqüentes nas subamostras do testemunho T2C, mais rico na fração silte-argila que o outro testemunho analisado (ver ANEXO IV). A gibbsita (Al(OH)₃) é componente importante da fração argila de latossolos, e geralmente ocorre associada à caulinita em solos altamente intemperizados (DANA, 1969; CURI, 1993). Já a caulinita, resulta da alteração de minerais silicatados, como os feldspatos e os silicatos ferromagnesianos, mas pode ser também de origem autigênica. Além disso, é extremamente freqüente em sedimentos, principalmente nas frações argilosas (< 63 μ m) (DIAS, 2004).

Várias estratégias de identificação podem ser empregadas, sendo que a dificuldade de identificação aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes. Por se tratar de uma matriz muito complexa e por não ter sido realizado nenhum tratamento prévio das amostras, a identificação das fases minerais se torna complicada, uma vez que pode ocorrer sobreposição de um ou mais picos, causando interpretações duvidosas a respeito da composição do sedimento. Desta forma, alguns picos não puderam ser identificados.

6.7. Análise de Datação Radiométrica

O método de datação com ^{210}Pb é muito usado para a datação de diversos tipos de materiais, dentre eles, sedimentos depositados em ambientes aquáticos em torno de 100 a 150 anos (KOIDE *et al.*, 1973; MATSUMOTO, 1975; APPLEBY *et al.*, 1988).

O ^{210}Pb , possui um tempo de meia vida de 22,6 anos, e ocorre naturalmente como um dos radioisótopos da série de decaimento do ^{238}U . O desequilíbrio entre o ^{210}Pb e o ^{226}Ra (que possui tempo de meia vida de 1062 anos), ocorre através da difusão do ^{222}Rn (com tempo de meia vida de 3,82 dias) do solo para a atmosfera. Uma fração do ^{222}Rn formada pelo ^{226}Ra no solo, se libera e se difunde para a atmosfera, onde decai para formar uma seqüência de vários nuclídeos de meia vida curta, até a formação do ^{210}Pb , de meia vida relativamente longa. Esta parcela de ^{210}Pb formado através do decaimento do ^{222}Rn que se desprende do solo e foi para a atmosfera, é chamada de Chumbo 210 em excesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$).

O $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ é removido da atmosfera através da precipitação com chuva ou deposição seca. Esta precipitação é considerada constante, por unidade de área, para uma mesma região e é dependente de uma série de fatores relacionados às características do solo, ventilação e índice pluviométrico. O $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ que se deposita nas superfícies de lagos e oceanos, é absorvido nos sedimentos, ou capturado pelo solo. (APPLEBY & OLDFIELD, 1983).

Além da fração $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$, existe a fração denominada “suportada radiologicamente” ($^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$), que é aquela que se manteve no solo, em equilíbrio com o ^{222}Rn , que não emanou para a atmosfera e está em equilíbrio com o ^{226}Ra . Desta forma, o chumbo total presente no sedimento ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$) tem dois componentes: a fração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (ou não suportado radiologicamente) que deriva do *fallout* atmosférico, e a fração de $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ que esta em equilíbrio com o ^{226}Ra (Equação 9).

$$^{210}\text{Pb}_{\text{total}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} + ^{210}\text{Pb}_{\text{exc}} \quad (9)$$

É permitido afirmar que a medida da atividade do ^{226}Ra representa a atividade do ^{210}Pb radiologicamente suportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$) pois, de acordo com o decaimento radioativo, eles estão em equilíbrio radiológico, tendo portanto, a mesma atividade

radioativa por unidade de massa. Sabe-se que com o aumento da profundidade a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ tende a zero (SMITH & WALTON, 1980; JOSHI & FOX, 1985).



Figura 27. Curva do ^{210}Pb com a profundidade e com o tempo.

Quando um valor constante da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ com o aumento da profundidade é atingido (representa o $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$), este valor é subtraído da concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ das camadas acima deste ponto. Isso corrige a concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$, então esse valor é usado para o cálculo da taxa de sedimentação.

Existem dois modelos principais para a datação de sedimentos pela técnica com ^{210}Pb : o modelo denominado **CIC** (do inglês, *Constant Initial Concentration*) e o modelo denominado **CRS** (do inglês, *Constant Rate of Supply*). Obviamente que quando a taxa de sedimentação é constante, os dois métodos devem alcançar resultados idênticos. Embora interessante, esta comparação não foi realizada neste trabalho, e o modelo **CIC** (*Constant Initial Concentration*) foi o modelo utilizado para a determinação da idade das amostras de sedimento, e é descrito sucintamente a seguir.

No modelo **CIC**, supõe-se que a incorporação do $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ou não suportado aos sedimentos ocorre a um fluxo constante e que a taxa de sedimentação em um determinado ponto também é constante. Nestas condições, a atividade do ^{210}Pb a uma profundidade x (cm) é expressa como:

$$C(x) = C_o \cdot e^{-\lambda \cdot x/w} \quad (10)$$

Onde:

C_o = concentração da atividade inicial do $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ($\text{mBq} \cdot \text{g}^{-1}$)

λ = constante de decaimento do ^{210}Pb ($= 0,0311 \text{ano}^{-1}$)

w = taxa de sedimentação ($\text{cm} \cdot \text{ano}^{-1}$)

A curva para determinação da taxa de sedimentação é obtida a partir de um gráfico do logaritmo da concentração de atividade de ^{210}Pb *versus* a profundidade da camada de sedimento. A inclinação da reta obtida corresponde a $-\lambda/w$, onde w é a taxa de sedimentação que se deseja determinar.

A idade do sedimento, por outro lado, pode ser calculada utilizando-se a Equação 11, que representa a lei do decaimento radioativo:

$$C(x) = C_o \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (11)$$

De modo que:

$$t = - [\ln (C(x)/C_o)] / \lambda \quad (12)$$

A metodologia utilizada para a determinação de ^{210}Pb foi a descrita por Godoy *et al.*(1998), e consiste na lixiviação da amostra com ácido bromídrico, seguida por uma separação por cromatografia de troca iônica e, após a eluição da fração correspondente ao chumbo, é feita uma precipitação de PbCrO_4 em meio tamponado com acetato ($\text{pH} \sim 5$). Decorridos 15 dias para a formação do ^{210}Bi , procede-se a determinação da atividade beta.

O testemunho T2A, contendo 8 sub-amostras, foi utilizado para determinação da idade e da taxa de sedimentação da área estudada. O gráfico abaixo relaciona a

quantidade de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ existente em cada amostra com a profundidade das mesmas.

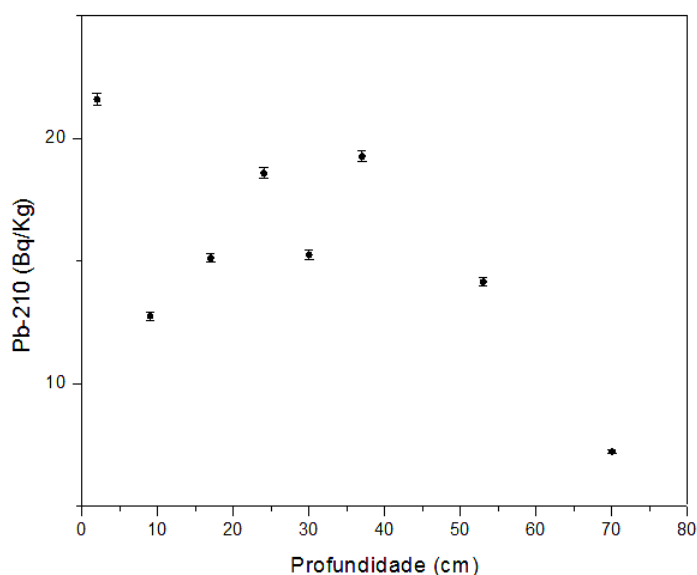


Figura 28. Concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ no testemunho T2A, com relação à profundidade.

Era de se esperar que, com o aumento de profundidade, o teor de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ atingisse um valor constante ($^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$). Como podemos observar no gráfico acima, este fato não ocorre, indicando que a profundidade de 70 cm não foi suficiente para nos fornecer o valor estimado de $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$. Diante desta dificuldade, foi considerado que o valor de $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ fosse igual a zero, e atividade medida ($^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$, valores do gráfico) foi considerada como sendo a do excesso.

Considerando todos os pontos da Figura 29, e usando o procedimento de logaritmização da Equação 12 [$\ln(C_x) = \ln(C_0) - (\lambda \cdot x/w)$], obteremos, de acordo com a Figura 29, uma taxa de sedimentação de $3,0 \text{ cm.ano}^{-1}$. Entretanto, uma taxa de sedimentação desta ordem de grandeza é considerada alta, e considerando a grande variação inicial dos valores de $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ (Figura 29), a taxa de sedimentação foi recalculada.

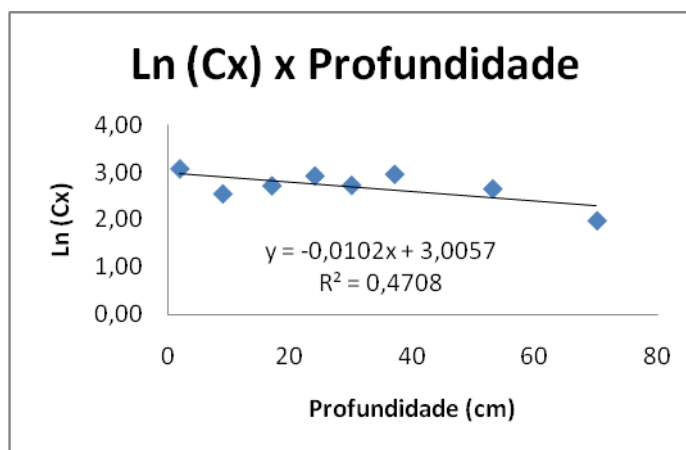


Figura 29. Gráfico de Ln(Cx) versus a profundidade (cm) das sub-amostras de testemunho. C(x) representa a atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ medido nas amostras (Bq/Kg).

Para efeito de um novo cálculo aproximado da taxa de sedimentação (w), e considerando que as subamostras mais superficiais do testemunho estão mais afetadas por efeito de turbulência de manguezal (proximidade com o rio Santa Maria da Vitória) - que poderia justificar a variabilidade inicial dos dados da Figura 29, consideraremos então apenas a atividade das subamostras de testemunho a partir da profundidade de 24 cm (menos alterados) (Figura 30).

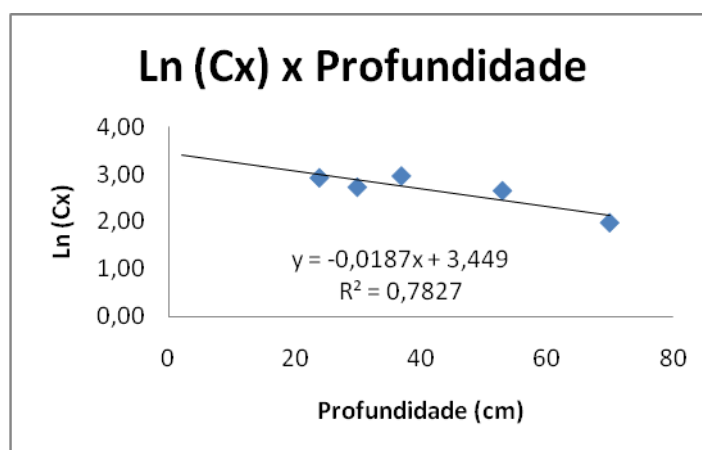


Figura 30. Gráfico de Ln(Cx) versus a profundidade (cm) das sub-amostras de testemunho a partir de 24 centímetros de profundidade. C(x) representa a atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ medido nas amostras (Bq/Kg).

Calcula-se a taxa de sedimentação (w) a partir da inclinação da reta de regressão ($i = -\lambda/w$), o que nos fornece uma taxa de sedimentação de $1,7 \text{ cm.ano}^{-1}$. A partir da taxa de sedimentação, é possível calcular a idade (anos) das subamostras analisadas. Os resultados são resumidos na Tabela 31.

Tabela 31. Idade das sub-amostras do testemunho T2A.

Amostra	Idade (anos)
T2A2	-
T2A9	-
T2A17	-
T2A24	14,4
T2A30	18,0
T2A37	22,2
T2A53	31,9
T2A70	42,1

Por terem sido desconsideradas dos cálculos relativos à taxa de sedimentação devido à turbulência do ambiente onde se encontram, não foi possível estabelecer uma idade para as três primeiras subamostras (profundidades de 2, 9 e 17 cm). Outros trabalhos já realizados em locais como a Baía de Guanabara (GODOY *et al.*, 1998b) e no Rio Amazonas (NERY, 2009) apresentam valores da mesma ordem de grandeza que o encontrado neste estudo, a saber: 2,2 cm.ano⁻¹ e 1,8 cm.ano⁻¹, respectivamente.

A Figura 31, abaixo, demonstra a distribuição da concentração dos metais estudados de acordo com a profundidade do testemunho T2A.

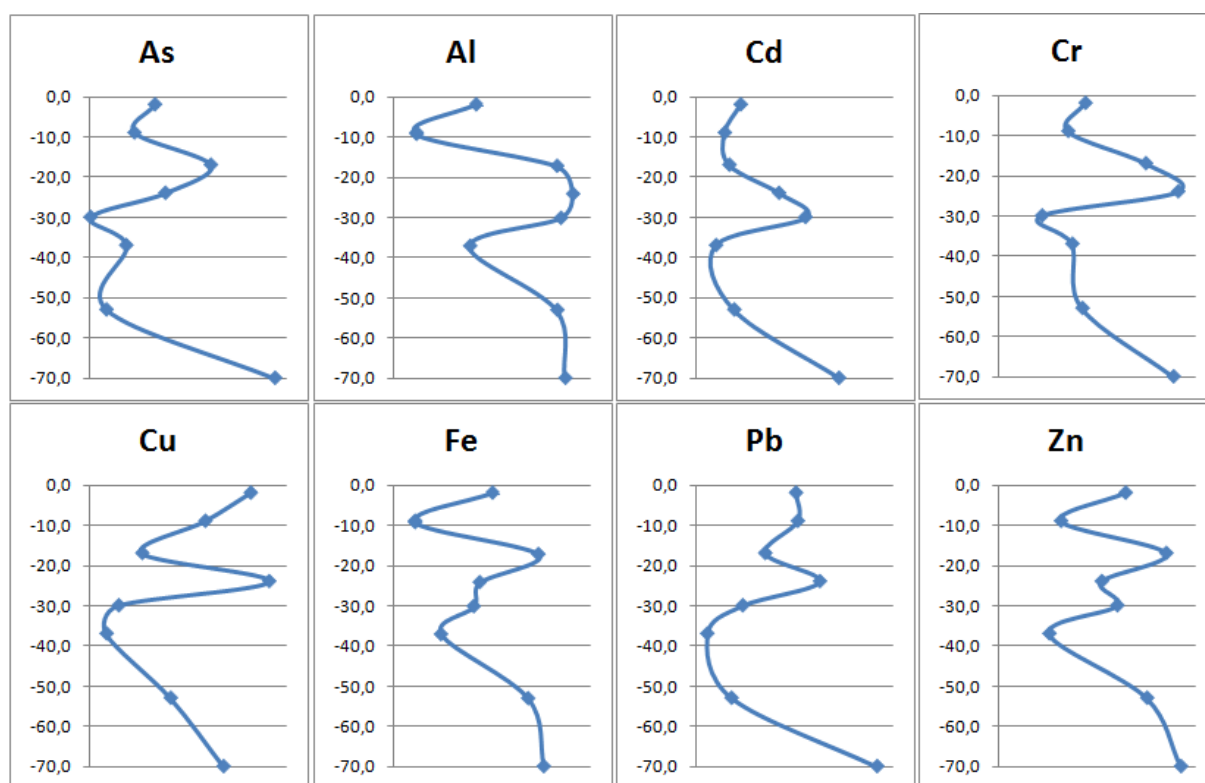


Figura 31. Gráficos ilustrando a distribuição dos metais em função da profundidade, no testemunho T2A.

Nota-se que, geralmente, o ponto mais profundo (70 cm) é o que contém maior teor de metais, quando comparado às outras profundidades. Correlacionando este fato com a idade dos sedimentos, podemos inferir que ocorreu um enriquecimento do local entre as décadas de 60 e 70. No estado do Espírito Santo, a década de 1970 foi marcada pelo elevado índice de desemprego na zona rural e pela eclosão de movimentos sociais urbanos em busca de melhor qualidade de vida. Isto ocasionou transformações urbanísticas, pois acentuou-se o processo de invasão de terras pelos novos habitantes da cidade em busca de moradia, e foi nesse contexto que se iniciou o processo de ocupação da atual região da Grande São Pedro (HISTÓRIA DO ES, 2010). Nesta região, a mais carente de Vitória e de povoação mais recente, os bairros surgiram a partir da ocupação do lixão da cidade e da invasão de áreas de manguezal, no final da década de 70 (GOVERNO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO, 2010)

O processo de migração para a região supracitada ocorreu de forma muito acelerada, uma vez que a atração não era tão somente por moradia, mas por fonte de renda nas toneladas de lixo despejadas por dia nos lixões. Segundo relatório da Prefeitura Municipal de Vitória, em 1983, houve uma saturação populacional nos bairros São José (antigo São Pedro III) e Redenção (antigo São Pedro IV). A paisagem se alterou profundamente, sendo o manguezal substituído pelos barracos sobre as palafitas e o lixo (WIKIMAPIA, 2010). Certamente, a criação dos bairros e a ocupação desordenada do local influenciaram de forma negativa o ambiente aquático adjacente, contribuindo para o aporte de substâncias e poluentes no local.

Além disso, no final da década de 80 ocorreu a criação dos bairros Nova Palestina e Resistência, contribuindo ainda mais com o despejo de esgotos no sistema estuarino da Baía de Vitória, o que provavelmente justifica o aumento dos teores de metais nos sedimentos com idade inferior a 20 anos (pontos com profundidade até aproximadamente 30 centímetros).

Capítulo VII

CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Em relação aos parâmetros físico-químicos das águas analisados no momento da coleta de sedimentos superficiais, foram observados altos valores de turbidez e baixas concentrações de oxigênio dissolvido em alguns pontos do sistema estuarino da Baía de Vitória, principalmente próximos a áreas com importante carga de esgotos (ponto 2 – Maria Ortiz e ponto 3 – Canal dos escravos, e ponto 6 – foz do rio Bubu e região dos bairros na parte noroeste da ilha de Vitória), o que caracteriza estas águas como de classe 3 (navegação e harmonia paisagística), segundo a resolução Conama 357 (BRASIL, 2005).

O método de digestão parcial (adaptado de USEPA 3050b) demonstrou-se o mais adequado para abertura das amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos utilizadas neste trabalho. Estudos de recuperação realizados para cada metal demonstraram a boa eficiência e adequação do método, e todas as porcentagens de recuperação estão dentro da faixa de aceitação estabelecida pela AOAC (de 80 a 115%) para o nível de concentração das amostras (ppm). Além disso, foi possível obter uma boa certificação do material de referência Mess-3 (NRC-CANADÁ).

Foi possível realizar este estudo com certo rigor metrológico, principalmente em relação aos parâmetros de desempenho avaliados (especificidade e seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão). Estudos de especificidade e seletividade demonstraram o efeito de matriz existente, e todas as análises de metais foram feitas baseadas na curva de adição padrão ao invés da curva analítica, devido ao fato da interferência existente por conta da matriz das amostras. Os valores de R^2 obtidos nas análises estão dentro do critério de aceitação do INMETRO (2003), e a plotagem dos resíduos indicou a ausência de erros sistemáticos durante as análises. Em geral, os desvios padrões relativos obtidos nas análises de duplicatas das amostras foram menores que 15%, indicando a boa precisão do método de análise. Estudos de recuperação e análise do material de referência Mess-3 demonstram a exatidão do método empregado.

Não foi possível observar uma tendência de distribuição dos metais em relação aos pontos de amostragem de sedimentos superficiais. Os pontos V5MS e V4MS apresentam teores mais elevados de metais e matéria orgânica, devido ao significativo aporte hídrico e sedimentar proveniente do rio Santa Maria da Vitória. Em geral, a fração silte-argila apresenta-se ligeiramente mais concentrada em metais que a fração total, devido ao maior poder de adsorção das porções mais finas de sedimentos. Não foram observadas diferenças significativas entre as duas campanhas de amostragem, devido ao fato do sedimento ser um compartimento ambiental conservativo.

Do ponto de vista de legislação, segundo a resolução Conama 344 (BRASIL, 2004), os sedimentos superficiais podem ser classificados como de nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos na biota), exceto para arsênio e cromo, que estão entre o nível 1 e 2 (nível 2 - provável efeito adverso na biota). Contudo do ponto de vista de I_{geo} , os sedimentos superficiais podem ainda ser classificados como praticamente não poluídos para os metais arsênio, cobre, chumbo e zinco. Os pontos V1MS, V2MS e V3MS apresentaram-se como moderadamente poluídos, apenas para cádmio.

A distribuição de metais nos testemunhos de sedimentos permite afirmar que não existe um padrão único de distribuição, contudo parece haver uma tendência de queda na concentração dos metais com a profundidade, também observada para matéria orgânica, sendo que esta última é maior nas zonas superficiais dos testemunhos. Além do mais, os testemunhos mais próximos ao lado leste da Baía de Vitória apresentam teores de metais e matéria orgânica maiores que os mais próximos ao lado oeste (que apresenta manguezal mais bem conservado), indicando que existe uma importante fonte de poluição proveniente dos bairros que compõem a região da Grande São Pedro.

Quando comparados à Resolução Conama 344 (BRASIL, 2004), os testemunhos foram classificados como pouco poluídos. Os teores de arsênio e cromo apresentaram-se entre os níveis 1 e 2 estabelecidos por este critério de avaliação, enquanto que os outros metais apresentaram-se abaixo do nível 1.

Assim como para os sedimentos superficiais, para os testemunhos também foi possível estabelecer uma maior associação dos metais com a fração de granulometria mais fina. O testemunho T2A, que apresenta o menor teor da fração silte-argila que os outros dois testemunhos do mesmo transecto (T2C e T2D), é o menos concentrado em metais, o que corrobora a observação supracitada.

Com relação ao Índice de Geoacumulação, os testemunhos foram classificados como não contaminados ($I_{geo} < 1$) para a maioria dos metais, exceto para cádmio, os quais foram classificados desde não poluídos a fortemente poluídos. Entretanto, este é apenas um parâmetro de avaliação, e estudos mais aprofundados deverão ser realizados para confirmar esta observação.

Pode-se observar uma importante contribuição de matéria orgânica nos sedimentos superficiais em relação aos testemunhos, seja devido a contribuição da biomassa do manguezal (compostos húmicos e material detritico), como devido a liberação de esgotos *in natura* na região.

Para os testemunhos, a matéria orgânica está bem correlacionada com os metais, o que não ocorre para os sedimentos superficiais, provavelmente devido à recente deposição de sedimentos nas margens do Sistema Estuarino da Baía de Vitória. Cobre, chumbo e zinco apresentaram-se correlacionados entre si nos dois tipos de amostra, o que sugere que estes metais possuem um comportamento semelhante no ambiente aquático, e provavelmente possuem a mesma fonte de origem.

Análises de variância e de PCA demonstraram não existir diferenças significativas entre as duas campanhas de amostragem, para os sedimentos superficiais. O Teste de Duncan demonstrou que a região dos pontos V4MS e V5MS é a que apresenta maiores teores de metais, devido à influência sofrida pelo rio Santa Maria da Vitória (principalmente V5MS).

Com o Teste de Duncan, para os testemunhos, é possível observar um maior acúmulo de metais no transecto T3 em relação aos outros dois transectos (T1 e T2), indicando haver um gradiente de concentração na direção de T1 para T3. A técnica de PCA demonstrou existir uma diferenciação entre as parcelas dos transectos T1 (A e B) e T2 (A, C e D), fato não observado apenas para o transecto T3, mais

influenciado por modificações antrópicas e sujeito à remobilização dos sedimentos (redes de pesca e dragas).

Análises de difração de raios-x permitiram identificar, no testemunho T2A, os minerais gibbsita, goethita, hematita, quartzo, sendo que este último esteve presente na grande maioria das amostras. No testemunho T2C, foi possível constatar também a presença de caulinita e rutilo, além dos minerais encontrados em T2A. Não foi possível identificar alguns picos dos difratogramas devido à grande complexidade das amostras.

A taxa de sedimentação, avaliada pela análise de datação radiométrica com ^{210}Pb , pelo método CIC (*Constant Initial Concentration*), foi estimada em $1,7 \text{ cm.ano}^{-1}$, o que é concordante com a taxa de sedimentação de outros locais, como a Baía de Guanabara e o Rio Amazonas.

Foi possível estabelecer uma relação entre a variação dos teores de metais de acordo com a profundidade e a idade dos sedimentos. A variação ocorre geralmente em épocas de criação de bairros e ocupação de locais próximos ao ambiente estudado (Grande São Pedro, Resistência e Nova Palestina).

Capítulo VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, J.E. **Comparação de metodologias para a determinação da partição geoquímica de metais traço em sedimentos da Plataforma Continental do Ceará**. 114 f. Dissertação de Mestrado. Fortaleza, Ceará. 2007.

AGUIAR NETO, A.B.; GOMES, D.F.; FREIRE, G.S.S. **Níveis e origem do carbonato de cálcio em sedimentos dos manguezais de Icapuí – CE, Nordeste do Brasil**. Revista de Geologia, v. 21, n. 2, p. 135-146. 2008.

ALBANO, F. RODRIGUEZ, M. T. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaio Laboratoriais**. 1. ed. Porto. Alegre: Rede Metrológica RS.

ALLEN, H.E.; FU, G. & DENG, B. **Analysis of acid – volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments**. Environmental Toxicology Chemistry, v. 12, p. 1441–1453. 1993.

ALVES, M.I.C. **Infrared spectroscopy of Plio-Quaternary sediments, from Lima river basin and Alvarncs basin (Portugal)**. PROC. 7th EUROCLAY Conf. DRESDEN'9 1, Greifswald, p. 189-192. 1991.

AMARAL, O.L.C.. **Estudo sobre o nível de concentração de Cd, Pb e Hg nas águas, sedimentos e sururu (*Mytella falcata*) da Lagoa de Mundaú, Maceió-AL**. Dissertação de Mestrado. PUC-RJ; 101 p. 1989.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION,. **Alum sludge in the aquatic environment**. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 224 p. 1991.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Principal Component Analysis Applied to Stream Sediment Data in Passo do Salsinho, RS, Brazil**. In: Segunda Convención Cubana de Ciencias de la Tierra, 2007, Havana. Anais: Havana: CD, 2007.

ANKLEY, G.T. **Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria**. Environmental Toxicology Chemistry, v. 15, n. 12, p. 2056-2066. 1996.

APPLEBY, P.G. & OLDFIELD, F. **The assessment of ²¹⁰Pb data from sites with varying sediment accumulation rates**. Hydrobiologia, v. 103, p. 29-36. 1983.

APPLEBY, P.G.; NOLAN, P.J.; OLDFIELD, F.; RICHARDSON, N.; HIGGITT, S.R. **Pb-210 dating of lake sediments and ombrotrophic peats by gamma easy**. The Science of the Total Environment, v. 68, p. 157–177. 1988.

ARMANSSON, H.; BURTON, J.D.; JONES, G.B.; KNAP, A.H. **Trace metals and hydrocarbons in sediments from the Dothampton Water Region, with particular reference to the influence of oil refinery effluent**. Marine Environmental Research, v. 15, p. 31-44.1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. 2005.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, **Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals**. Official Methods of Analysis of AOAC International, 2002.

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AZEVEDO, F.A., CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu. 2003.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F. & LACERDA, L. **Trace metals distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brazil**. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. & PATCHINERLAM, S.R. (Eds.). *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag. Berlin, p. 59-64. 1988.
- BARROS, C. **Validação de Métodos Analíticos**. Apostila de curso, Rede Capixaba de Metrologia, ES, 2009
- BEATY, R.D., KERBER, J.D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry** – Perkin Elmer, USA, 1993.
- BENJAMIN, M. M. **Adsorption and Surface Precipitation of Metals on Amorphous Iron Oxyhydroxide**. *Environmental Science & Technology*, v. 17, n. 11, p. 686-692. 1983.
- BERNINI, E.; RESENDE, C. E. **Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil**. *Acta Botanica Brasilica*. São Paulo. V.18, n. 3, p. 491-502. 2004.
- BERNOIR, G.; S. D. OKTAY-MARSHALL; A. CANTU; E. M. HOOD; C. H. COLEMAN; M. O. CORAPCIOGLU; P. H. SANTSCHI. **Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries**. *Marine Chemistry*, v.45. p. 307-336. 1994.
- BIDONE, E.D. & SILVA FILHO, E.V. **Mineralogical control of heavy metal behavior in coastal environments: copper in Ribeira Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L.D. & PATCHNEELAM, S.R. (Eds.). *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Heidelberg, p. 215-221. 1988.
- BOUST, D.; JOUANNEAU, J. M.; LATOUCHE, C. **Methodologies d'interpretation des teneurs totales en metaux traces contenues dans les sediments estuariens et littoraux**. *Bulletin Institute Géologique de la Bassin d'Aquitaine*, v. 30, n. 71, p. 71-86. 1981.
- BOWEN, J. J. M. **Environmental Chemistry of the Elements**. London, Academic Press. 333p. 1979
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 344**, de 25 de março de 2004. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 7 mai. 2004, n. 87, Seção 1, p. 56-57.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 18 de março de 2005, n. 53, Seção 1, p. 58-63.
- BRIDGEN, K., STRINGER, R. LABUSKA, I. **Poluição por organoclorados e metais pesados, associada ao fundidor de ferro da Gerdau em Sapucaia do Sul, Brasil, Rio Grande do Sul**, Greenpeace, 2000.
- BROADBENT, F.E. **The soil organic fraction**. *Advances in Agronomy*, New York, v. 20, p. 1675-1695. 1984.
- BURTON, G. A. J. **Sediment quality criteria in use around the world**. *Limnology*, v. 3, p. 65-75. 2002.
- CALI - SOFTWARES PARA CALIBRAÇÃO. **O que é Metrologia?** Disponível em <http://www.cali.com.br/site/index.php?option=com_content&task=view&id=59&Itemid=61> Acessado em 25/11/2009.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Environmental Quality Guidelines**. Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Ottawa, 1995.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Introduction**. Ottawa, 2001.

CEPEMAR. **Estudos Ambientais na Orla Poligonal 5**. Prefeitura Municipal de Vitória – SEMMAM-ES. Relatório Técnico 015/00, 116 p. 2000.

CHAPMAN, P. M.; F. WANG; W. J. ADAMS; A. GREEN. **Appropriate applications of Sediment Quality Values for metal and metalloids**. Environmental Science & Technology. Vol..33, nº 22. 3937-3941. 1999.

CHAPMAN, P. M.; M. D. PAINE; A.D. ARTHUR; L.A. TAYLOR. **A Triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge**. Marine pollution Bulletin. v.32, n.1, p.47-64. 1996.

CHAPMAN, P.M. **The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation**. Science of the Total Environment, v.97/98, p. 815-823. 1990.

CHASIN, A.A.M.& CARDOSO, L.M.N. **Cádmio**. In: Chasin, A.A.M. & AZEVEDO, F.A. (Editores) **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo, Intertox. 554p. 2003.

CHATERJEE, M. et. al. **Distribution and Possible Source of Trace Elements in the Sediment Cores of a Tropical Macrotidal Estuary and Their Ecotoxicological Significance**. Environmental International; v. 33, p. 346-356. 2007.

CHESTER, R.; VOUSINOU, F. G. **The initial assesment of trace metal pollution in coastal sediments**. Marine pollution Bulletin. v. 12, n. 3, p. 84-91, 1981.

CLARCK, R. B. **Marine Pollution**. Clarendon Press. Oxford. 1997.

CLARCK, R.B. **Marine Pollution**. Oxford University Press, USA. 248 p. 2001.

COFAVI – Cia. de Ferro e Aço de Vitória. **Relatório de Impacto Ambiental**. Vol. 01; 209 p. 1990.

COIMBRA, A. G. **Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e das Enseadas das Garças, Baía de Sepetiba, RJ**. 72 f. Dissertação Mestrado em Geociências - Universidade Federal Fluminense. Niterói. 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO/DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR TECHNISCHE ZUSAMMENARBEIT. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2001. 389 p.

CONCEIÇÃO, M. **Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí, Santa Cruz, RJ**. 170 f. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, Rio de Janeiro. 1989.

CONCEIÇÃO, M.; GOMES, I.A.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S.C.; ARAÚJO, W.S.; SANTOS, R.D.; RAMOS, D.P.; MANZZATO, H.H.H.; SANTOS, G.A. **Caracterização de solos orgânicos da região dos vales dos rios Una, Macaé e São João, leste do Estado do Rio de Janeiro**. In: Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, 26, 1997, Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/EMBAPA-CNPS, 1997. CD-ROM.

COOK, J.M.; GARDNER, A.H.; JESSEP, M.A.; RAVENSCROFT, J.E.; YATES, R. **The comparatibility of sample Digestion Techniques for the Determination of Metals in Sediments**. Marine Pollution Bulletin, v. 34, n. 8, p. 637-644. 1997.

COSTA, A. E. **Estudos de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Baía de Vitória-ES**. 135 f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo. 2001.

COSTA, R. B. **A Baía de Vitória e suas ilhas**. Revista do Instituto Histórico e Geográfico do Espírito Santo, Vitória, n. 51, p. 17-30, 1999. Disponível em: <<http://www.vitoria.es.gov.br/secretaria/cultura/ihges/brunow2>>. Acesso em 03 jul. 2009.

CURI, N., **Vocabulário de Ciência do Solo**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993.

D'AGOSTINI, D. P. **Fácies Sedimentares Associadas ao Sistema Estuarino da Baía de Vitória**. 64 f. Monografia. Departamento de Ecologia e Recursos Naturais. Universidade Federal do Espírito Santo. 2005.

DAVIES, B. E. **Loss-on-ignition as an Estimate of Soil Organic Matter**. Soil Science Society of America Proceedings, v. 38, p. 347-353. 1974.

DELLA ROSA, H.V.; RIBEIRO-NETO, L.M. **Garantia de Qualidade: Importância da sua aplicação no Laboratório Toxicológico** – Artigo extraído da LAES & HAES (Ano 20 – nº 117 – Fevereiro/Março 99, p. 100-106). <<http://www.toxikon.com.br/GQ.html>> acessado em 18 de outubro de 2009.

DIAS, J.M.A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. Universidade do Algarve, Faro, Portugal. 84 p. 2004.

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

DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em <http://www.dnmp-pe.gov.br/Geologia/Escala_de_Tempo.php>, acessado em 11/05/2010.

DOMINIK, J.; MANGINI, A.; PROSI, F. **Sedimentation rate variations and anthropogenic metal fluxes into Lake Constance sediments**. Environmental Geology, v. 5, p. 151-157. 1984.

DREES, L.R.; WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; SENKAYI, A.L. **Silica in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. Minerals in Soil Environments. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America Proceedings. Cap. 19, p.913-974. (Soil Science Society of America Books Series: 1). 1989

DUBEY, R. S.; SHARMA, P. **Lead toxicity in plants**. Brazilian Journal of Plant Physiology, Londrina, v. 17, n. 1, p. 35-52, 2005.

DUTCH REFERENCE FRAMEWORK. **Revised (STI-values)**; The Netherlands, Deventes, 1995.

EL BILALI, L.; RASMUSSEN, P.E.; HALL, G.E.M.; FORTIN, D. **Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments**. Applied Geochemistry, v.17, p. 1171-1181. 2002.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. Rio de Janeiro: Interciências. 1998. 602 p.

FERREIRA, R. D. **Os manguezais da Baía de Vitória (ES): Um Estudo de Geografia Física Integrada**. 165 f. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

FONSECA, S. M.; ROCHA, M. T. **O MDL e as florestas de manguezal**. In: VII SEMEAD – Seminários em Administração FEA – USP. São Paulo. Gestão Socioambiental. São Paulo. p. 1-13. 2004.

FÖRSTNER, U & WITTMANN, G. T. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin, Springer-Verlag, 486p. 1983.

FRIBERG, L., PISCATOR, M., NORDBERG, M. B. - **Cadmium in the Environment**. Ohio: C.R.C. Press, 1971, 166 p.

GANROT, R.O. **Metabolism and possible health effects of aluminum**. Environmental Health Perspectives, v. 65, p. 363-441. 1986.

GLOBAL INVESTIGATION OF POLLUTION IN THE MARINE ENVIRONMENT; IOC; UNEP; IMO. **Guidance on Assessment of Sediment Quality**. Londres, 1999.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C., SIMÕES FILHO, F.F.L.; MOZETO, A.A. **An alternative Method for the Determination of Excess Pb-210 in Sediments**. Radiation Protection and Dosimetry, v. 75, p. 111-115. 1998a.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; BRAGANÇA, M.J.; WANDERLEY, C.; MENDES, L.B. **A study of Guanabara Bay sedimentation rates**. Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, v. 227, p. 157-160. 1998b.

GOLDBERG, E.D. **Geochronology with lead-210 radioactive dating**. STI/PUB/68, p. 121-131, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria. 1963

GOVERNO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO, 2010. Disponível em <http://legado.vitoria.es.gov.br/regionais/dados_regiao/regiao_7/regiao7.asp>, acesso em 22 de agosto de 2010.

GREGER, J.L. **Aluminum exposure and metabolism**. Critical Reviews in Clinical Laboratory Science, v. 34, n. 5, p. 439-474. 1997.

HABTEC Engenharia Sanitária e Ambiental LTDA. **Diagnóstico do Plano Diretor das Bacias dos rios Santa Maria da Vitória e Jucu**. Relatório Diagnóstico – Vol. 1, 2 e 3, Disponível em Consórcio Rio Santa Maria Jucu, Vitória-ES. 1997.

HABTEC Engenharia Sanitária e Ambiental LTDA. **Dragagem de manutenção da Baía e Canal Portuário de Vitória**. Relatório Técnico Vol. I, II e III, Disponível em CODESA, Vitória-ES. 2005.

HARBISON, P. **Mangrove muds: A sink or source for trace metals**. Marine Pollution Bulletin, v. 17: p. 246-250. 1986

HISTÓRIA DO ES, 2010. Disponível em <<http://deolhonailha-vix.blogspot.com/2010/08/historico-dos-aterros-da-baia-de.html>>, acesso em 22 de agosto de 2010.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=es>>, acessado em 04 de maio de 2010.

INMETRO - DOQ-CGCRE-008. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, 2003.

JACKSON, M.L. **Análisis químico de suelos**. Barcelona: Omega, 1982, p. 282-309.

JESUS, H. C. **Especiação aquosa e importância da fase particulada no comportamento hidrogeoquímico de U, Th e terras raras na mina de urânio e no Morro de Ferro, Poços de Caldas**. Rio de Janeiro. 215 f. Tese de Doutorado. Departamento de Química/PUC-Rio. 1996.

JESUS, H. C.; Costa, E. A.; Zandonade, E.; Gonçalves, S. M. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES**. Química Nova v. 27, n. 3, p. 378-386. 2004.

JESUS, H.C.; DIAS CARNEIRO, M.T.W.; NETO, R.R.; CASSINI, S.T.; SANTANA, E.J.; CEOTTO, C.S. e SILVA, L.B. **Estudo comparativo da qualidade de águas, biomonitorios e sedimentos de três ecossistemas aquáticos do estado do ES (Baía de Vitória, rio Piraquê-Açu/Aracruz e rio Perocão/Guarapari)**. Vitória. Relatório Técnico-Projeto FAPES/ SECT-ES, Processo no 35.481.099/2006, 37 p. 2008.

JESUS, H.C.; FERNANDES, L.F.L; ZANDONADE, E.; Anjos Jr., E.E.; GONÇALVES, R.F.; Marques, F.C.; Reis, L.A.; ROMANO, C.T.; TEIXEIRA, R.D.; SANTOS SAD, C.M. **Avaliação da contaminação por metais pesados em caranguejos e sedimentos de áreas de manguezal do sistema estuarino de Vitória - ES**. Relatório Técnico -Projeto Facitec/PMV-ES, contrato no 4985717/2001, 40 p. 2003. disponível em <<http://www.cce.ufes.br/dqui/quimicaanalitica/quimicaanalitica.htm>>

- JOSHI, S.R. & FOX, M.E. The ^{210}Pb and ^{137}Cs profiles in sediment cores from Bay of Quinte, Lake Ontario. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 90, p. 207-215. 1985.
- JOSHI, S.R. SHUKLA, B.S.; McNELLY, R. The Calculation of Lead-210 dates for McKay Lake Sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 125, p.341-349. 1988
- JOSHI, S.R.; SHUKLA, B.S. AB initio derivation of formulations for ^{210}Pb dating sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 148, p. 73-90. 1991.
- KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 1701-1708. 1980.
- KOIDE, M., BRULAND, K.W.; GOLDBERG, E.D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1171-1187. 1973.
- KOBELNIK, M.; SANTOS, D.M.; DIAS, D.S.; MARCHI, M.R.R.; CRESPI, M.S. Estudo do comportamento térmico de sedimentos do complexo estuarino de Paranagua, Brasil. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. São Pedro, SP – Brasil. 2010.
- LACERDA, L. D., ITTEKOT, V. & PATCHINEELAM, S.R. Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between Rhizophora and Avicennia soils in South-eastern Brazil. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 40, p. 713-720. 1995.
- LACERDA, L.D. Aplicações de metodologia de abordagem pelos parâmetros critérios no estudo da poluição de metais pesados na Baía de Sepetiba. Rio de Janeiro. 154 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1983.
- LACERDA, L.D.; SILVA, L.F.F.; MARINS, R.V.; MOUNIER, S.; PARAQUETTI, H.H.M.& BENAÏM, J. Dissolved Hg concentrations and reactivity in mangrove waters from the Itacurussá Experimental Foresta, Sep SE Brazil. *Wetlands Ecol.Managt.* v. 9, n. 4, p. 323-331. 2001.
- LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; NEPOMUCENO, A.L. Seleção de solos para imobilização de arsênio. *Revista Escola de minas*, v. 55, n. 3, p. 215 – 221. 2002.
- LEE, J.D. **Química Inorgânica: Um Novo Texto Conciso**. São Paulo: Edgard Blüncher; 517 p. 1980.
- LIMA, M. C. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier**. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.
- LIRA, D.C. **Desenvolvimento de metodologia para caracterização de amostras de sedimento (Rio Jundiá, RN)**. Rio Grande do Norte. 150 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- LITHERATY, P.; NASSER ALI, L.; ZARBA, M. A., ALI, M. A. The role and problems of monitoring bottom sediment for pollution assessment in the coastal marine environment. *Water Science and Technology*, v. 19, p. 781-792. 1987.
- LUOMA, S. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements. *Hidrobiologia*, v.176/177, p.379-396. 1989.
- MACÊDO, J.A.B. **Águas e águas**. Ed. Varela, São Paulo. 2001.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental, micronutrientes e metais pesados: Mitos, Mistificação e Fatos**. São Paulo, ProduQuímica. 1994.
- MARQUES, K.S.G. **Caracterização Inorgânica dos Sedimentos Marinhos do Litoral Norte do Estado de São Paulo**. São Paulo. 241 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 2001.
- MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J.M. As flutuações de nível do mar durante o Quaternário superior e a evolução geológica de “deltas brasileiros”. *Boletim IG- USP. Publicação especial 15*. São Paulo. USP.186p. 1993.

- MATOS, G. D. et al. **Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens.** Revista Analytica São Paulo, n. 6, p. 38-50, ago./set. 2003.
- MATSUMOTO, E. **Accumulation rate of Lake Biwa-ko sediments by ^{210}Pb method.** Journal of the Geological Society of Japan, v. 81, p. 301-306. 1975.
- MELO, E. & GONZÁLES, J.A. **Proceedings of the 4th International Conference on Coastal and Port Engineering in Developing Countries – COPEDEC IV,** Rio de Janeiro, 1995.
- MENDONÇA, M. L. T. G. **Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da Bacia de Campos.** 2006. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2006.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y quimiometría para química analítica.** 4. ed. Espanha: Prentice Hall, 2002.
- MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M. DE; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários.** São Paulo: EDUSP, 414 p., 2002.
- MMA, UFRJ, FUJB, LAGET. **Macrodiagnóstico da zona costeira do Brasil na escala da União.** Brasília: Programa Nacional do Meio Ambiente, 1996
- MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá-DF.** Química Nova, v. 26, n. 6, p. 812-820. 2003.
- MOZETO, A. A. O. **Manejo da Qualidade da Água e da Dinâmica do Sedimento e do Particulado da Represa do Guarapiranga e do Rio Grande, RMSP.** São Carlos, Universidade Federal de São Carlos. (Projeto RHAE, Processo nº 610419/95-1). 1996.
- MOZETO, A. A. **Sedimentos e Particulados Lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas.** IN: C. E. M. Bicudo (Ed). Amostragem em Limnologia: Editora Rima, p. 295-320. 2004.
- NASCIMENTO, M. R. L. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê-SP.** São Carlos. 142 f.. Tese de doutorado. DQ. UFSCar, São Carlos. 2003.
- NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND. **Implementation Guide for Assessing and Managing Contaminated Sediment at Navy Facilities,** appendix b Washington, 2003.
- NERY, J.R.C. **Determinação de taxa de sedimentação na Foz do Rio Amazonas usando o ^{210}Pb como geocronometro.** 159 f. Tese de Doutorado. IGCE/UNESP - Rio Claro, 2009.
- NETO, R. R. **Utilização de biomarcadores lipídicos na avaliação da poluição ambiental na Baía de Vitória e Canal da Passagem.** Relatório Técnico Facitec/PMV-ES. 2006.
- NEWMAN, B. K.; WATLING, R. J. **Definition of baseline metal concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the south-eastern Cape coastline of South Africa.** Water SA, v. 33, n. 5, p. 675-681. 2007.
- NOLLER, J.S.; SOWER, J.M.; LETTIS, W. **Quaternary Geochronology – Methods and Applications.** 582 p., American Geophysical Union, Washington,DC. 2000.
- NOLTING, R. F.; RAMKEMA, A.; EVERARTS, J. M. **The Geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in Sediment Cores from the Continental Slope of the Banc d'Arguin (Mauritania).** Continental Shelf Research, v. 19, p. 665-691. 1999.
- NUNES, A. L. **Modelo Histórico das alterações fisiográficas recentes da Baía de Vitória (ES) e áreas adjacentes, com o uso de Sistema de Informações Geográficas.** 81f. Monografia de graduação. Programa de graduação em oceanografia – Departamento de Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2004.

OCHIAI, E.I. **Toxicity of heavy metals and biological defense.** Journal of Chemical Education, v. 72, n. 6, p. 479-484. 1995.

OKIGAMI, H. **Zinco – um estudo superficial.** Journal of Biomolecular Medicine and Free Radicals, v. 2, n. 2, p. 37-41. 1996.

OLDFIELD, F.; APPLEBY, P.G.; BATTARBEE, R.W. **Alternative ²¹⁰Pb dating: results from New Guinea Highlands and Lough Erne.** Nature, v. 271, p. 339-342. 1978.

OSSANAI, J. **Efeito dos metais pesados na saúde.** I Seminário sobre poluição por Metais Pesados. Brasília, Secretaria Municipal do Meio Ambiente; p. 103-129. 1979.

PEREIRA FILHO, J.; SPILLERE, L. C.; SCHETTINI, C. A. F. **Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do rio Itajaí-açu, SC.** Revista Atlântica, v. 25, n. 1, p. 11-20, 2003.

PEREIRA, M. E.; DUARTE A. C.; MILLWARD, G. E.; ABRUE, S. N.; VALE, C. **An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the lagoon of Aveiro (Portugal).** Water Science and Technology, v. 37, n. 6/7, p. 125-130. 1998.

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; REBELLO, A.W.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. **A five-year study on the metal pollution of Guanabara bay sediment (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geocenic speciation.** Water Research, v. 31, n. 12, p. 3017-3028. 1997.

PESCH, C.E. et al. **The role of acid-volatile sulfide and interstitial metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes aranaceodontata*.** Environmental Toxicology Chemistry, v. 14, n.1, p. 129-141. 1995.

PHILLIPS, D. J. H. **Selected trace elements and the use of biomonitors in subtropical and tropical marine ecosystems.** Environmental Contamination and Toxicology, v. 120, p. 105-129. 1991.

PHILLIPS, D. J. H. **The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review.** Environmental Pollution, v. 13, p. 281-317. 1977.

PICARELLI, S. **Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção.** 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas e Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2003.

Portal São Francisco, Manguezais. Disponível em <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/manguezais/mangue-branco.php>>, acessado em 12 de março de 2010.

PROHIC, E.; JURACIC, M. **Heavy metals in sediments problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka River Estuary, eastern Adriatic Coast, Yugoslavia.** Environmental Geology and Water Science, v. 13, p. 145-151. 1989.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista.** 269 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

RICE, K. **Trace-element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States.** Environmental Science & Technology, Washington, v. 33, p. 2499-2504, 1999.

RIGO, D. **Análise do escoamento em regiões estuarinas com manguezais – medições e modelagem na Baía de Vitória, ES.** 2004. 187 f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFES, Vitória. 2004.

- ROBAINA, L.E.; FORMOSO, M.L.L.; PIRES, C.A.F. **Metais Pesados nos Sedimentos de Corrente, como Indicadores de Risco Ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS.** Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 35-47. 2002.
- ROBBINS, J.A. **Geochemistry and Geophysical application of radioactive lead.** p. 285-393. In: J.O. Nriagu (ed.) *The Biochemistry of lead in the environment.* Elsevier, Amsterdam. 1978.
- ROCHA, A.J.D. **Perfil Analítico de Chumbo.** Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 1973.
- ROCHA, A. B. **Avaliação Correlativa entre Hidrodinâmica e Qualidade de água para a Baía do Espírito Santo.** 2000. 125 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2000.
- RODRIGUES, M. L. K. et al. **Emprego de índices de poluição na avaliação do grau de contaminação por mercúrio em sedimentos do arroio Sapucaia e rio dos Sinos, RS.** In: VI SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2002, Vitória. Resumos. Vitória: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. **Solos de mangue do Estado de São Paulo: Caracterização química e física.** Revista do Departamento de Geografia. São Paulo, n. 15, p. 101-113, 2002.
- ROY, P.S. & CRAWFORD, E.A. **Heavy Metals in Contaminated Australian estuary Dispersion and Accumulation Trend.** Estuarine Coastal And Shelf Science, v. 19, p. 341-358. 1984.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle,** Ed. Springer-Verlag, Berlin. 1984.
- SÁNCHEZ-MARÍN, P.; LORENZO, J.I.; BLUST, R.; BEIRAS, R.. **Humic Acids Increase Dissolved Lead Bioavailability for Marine Invertebrates.** Environmental Science Technology, v. 41, n. 16, p. 5679-5684. 2007.
- SANTISCHI, P. H.; P. HÖHENER; G. BERNOIT; M.B. BRINK. **Chemical processes at the sediment-water interface.** Marine Chemistry, v.30, p.269-315. 1990.
- SANTOS, M.L. **Estratigrafia e Evolução do sistema siliciclástico do rio Paraná no seu curso superior: ênfase à arquitetura dos depósitos, variação longitudinal das fácies e processos Sedimentares.** 1997. 198 f. Tese de doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- SANTOS, A. **Distribuição dos metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas – Américo Brasiliense, S.P.** 1999. 147 f. Dissertação de mestrado. IQSC, USP, São Carlos, 1999.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G.T.N.P.L. **Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguaí.** Geochimica Brasiliensis, v. 17, n. 1, p. 037-047. 2003.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Org) **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar.** 1995. 64 f. Monografia. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 1995.
- SILVA, M.A.B.; BERNINI, E.; CARMO, T.M.S. **Características estruturais de bosques de mangue do estuário do Rio São Mateus, ES.** Brasil. Acta Botanica Brasilica, v. 19, n. 3, p. 465-471. 2005.
- SILVA, M.R.L.F.; ALMEIDA, L.G.; VALE, C.C. **Análise multitemporal da baía de Vitória (ES) utilizando sensoriamento remoto.** In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. 13., 2007, Florianópolis. Anais. São José dos Campos: INPE, 2007. Artigos, p. 4557-4564. CD-ROM, On-line. Disponível em: <martel.dpi.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2006/11.01.22.12 >. Acesso em: 15 março 2010.
- SILVA-FILHO, E.V.; WASSERMAN, J.C.; LACERDA, L.D. **History of metals inputs records on sediment cores from a remote environment.** Ciência e Cultura, v. 50, n. 5, p. 374-376. 1998.
- SILVÉRIO, P.F. Bases técnico-científicas para a derivação de Valores-Guias de qualidade de sedimento para metais: experimentos de campo e laboratório. 2003. 145 f. Tese de Doutorado. EESC, USP, São Carlos, 2003.

SILVÉRIO, P.F. **Participação, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos em sedimentos**. 1999. 78 f. Dissertação de Mestrado (Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos–SP. 1999.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L.; MOZETO, A.A.. **Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos**, Capítulo 2, Parte II: Avaliação Química da Qualidade de Sedimentos de Ecossistemas Aquáticos. In: MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. (Editores). Projeto Qualised: Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos, Cubo Multimídia. 224 p. 2006.

SKOOG, D.A. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SMITH, J.N. & WALTON, A. **Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay Fjord using the Pb-210 dating method**. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 225-240. 1980.

SOARES, M.L.G. **Estudo da biomassa aérea de manguezais do sudeste do Brasil - análise de modelo**. 1997. 209 f. Tese de Doutorado - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1997.

SOARES, M.C.C. et al. **Análise geoquímica dos sedimentos de fundo do arroio do Salso, Porto Alegre - RS – Brasil**. *Pesquisas em Geociências*, Porto Alegre, v. 31, n. 1, p. 39-50. 2004.

SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; SILVA, J.C.G.E. **Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data**. *Environmental Pollution*, v. 105, n. 3, p. 311-323. 1999.

SOFTWARE MATLAB, Versão 6.0. The Mathworks, Natick, USA.

SOUZA, M.J.B. **Avaliação de metais traço no sedimento do sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz, ES)**. 2009. 148 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. UFES. Vitória. 2009.

SPSS for Windows. Versão 12.0.0. 2003: SPSS Inc.

STANDARD METHOD FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER – 20th edition, Washington (DC), 1998.

STUMM, W. **Chemistry of the solid water interface - processes at the mineral - water and particle-water-interface in natural systems**. John Wiley & Sons, New York, USA. 428 p. 1992.

STUMM, W.; J.J. MORGAN. **Aquatic Chemistry**. New York: Wiley & Sons. 1996. 1022 p.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Edgard Blucher. 2003.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844-851. 1979.

THOMAS, R.; MAYBECK, M. **The use of Particulate Matter**. In: D. Chapman (Ed.) *Water Quality assessments*: Chapman & Hall, p.121-170. 1992.

TRAVASSOS, M.P. **Gestão em poluição ambiental: caso da poluição por metais pesados no rio Caí/RS**. 1994. 204 f. Dissertação de Mestrado em Geoquímica - UFF, Niterói-RJ. 1994.

TRIOLA, M.F. **Introdução à estatística**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

TUNIDISI, J.G.; STRASKRABA, M. **Poluição de reservatórios e deterioração da qualidade da água**. In: M. Straskraba; J. G. Tunidisi (Ed). *Gerenciamento da qualidade da água de represas*. São Carlos: ILEC/IEE., p.85-96. 2000.

TUREKIAN, K.K & WEDEPOHL, K.H. **Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust**. *Geological Society of America Bulletin*, v. 72, p. 175-192. 1961.

UNESCO, 2010. Disponível em <<http://www.unesco.org.uy/phi/libros/estrategias/art02.html>>, acessado em 07 de maio de 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver, and zinc)**. Office of Research and Development. Wahington, 2005.

USEPA Method 3050b: **Acid digestion of sediments, sludges and soils**. 2007. Disponível em <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>, acessado em: 23/10/2008.

USEPA, **A summary of the available sediment quality criteria and guidelines for the protection of aquatic life**. Table 11. United States Environmental Protection Agency. 2001.

USEPA. **Glossary**. Disponível em <www.epa.gov/ost/cs/aboutcs/glossary.html>. Acesso em 23 de maio de 2010.

VALETTE-SILVER, H.J. **The use of sediments core to reconstruct historical trends in the contamination of estuarine and coastal sediments**. *Estuaries*, v. 16, n. 3B, p. 577-588. 1993.

VAZ, A.J.; LIMA, I.V.D. **Imunotoxicologia dos Metais**. In: F. A. D. Azevedo; A. A. D. M. Chasin (Ed). *Metais: Gerenciamento da toxicidade*: Editora Ateneu, p.399-414. 2003.

VERONEZ JUNIOR, P., BASTOS, A.C., QUARESMA, V.S. **Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES**. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 27, n. 4, p. 609-624. 2009.

VOELKER, B.M.; KOGUT, M.B. **Interpretation of metal speciation data in coastal waters: the effects of humic substances on copper binding as a test case**. *Marine Chemistry*, v. 74, n. 4, p. 303-318. 2002.

WENTWORTH, C.K. **A scale of grade and class terms for clastics sediments**. *Journal of Geology*, v. 30, n. 5, p. 377-392. 1922.

WETZEL, R.G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. Third Edition. California, USA, Academic Press. 1006 p. 2001.

WHITEHEAD, N.E.; OREGONI, B.; FUKAI, R. **Background levels of trace metals in Mediterranean sediments**. In: 7TH WORKSHOP Marine Pollution. Mediterranean. I.C.S.E.M./UNEP, p. 233-240. 1986.

WIKIMÁPIA, 2010. Disponível em <<http://wikimapia.org/16680386/pt/Bairro-Nova-Palestina>>, acessado em 22 de agosto de 2010.

WREN, C.D. & STEPHENSON, G.L. **The effect of acidification on the accumulation and toxicity of metals to freshwater invertebrates**. *Environmental Pollution*, v. 71, p. 205-241. 1991.

ZARONI, L.P.; ABESSA, D.M.S.; PINTO, Y.A.; GASPARRO, M.R.; SOUZA, E.C.P.M. **Sensibilidade dos embriões do mexilhão Perna perna ao DSS e ao Dicromato**. VI Encontro de Ecotoxicologia "Ecotoxicologia e Desenvolvimento Sustentável: Perspectivas para o século XXI". São Carlos, SP. 2000.

ANEXOS

ANEXO I

Tabela 32. Parâmetros físico-químicos das águas medidos durante as campanhas 1 e 2.

Camp.	Ponto	Hora de Medição	Temp. (°C)	pH	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)	Salinid. (‰)	TDS (g/L)	OD (mg/L)	Turbid. (NTU)
1	V1MS	14:00	28	7,70	164	27,0	16,9	15,5	8,6	19,9
1	V2MS	12:30	27,6	7,80	182	24,4	14,9	13,6	6,3	30,9
1	V3MS	11:00	26,1	7,06	205	23,1	14,5	13,3	3,3	22,8
1	V4MS	10:20	26,5	6,80	255	21,4	12,9	11,9	3,2	50,9
1	V5MS	12:28	26,6	7,97	176	0,21	0,80	0,10	7,1	94,4
1	V6MS	13:15	29,8	7,67	165	30,4	19,3	17,4	7,9	20,2
2	V1MS	09:58	23,4	7,03	480	44,2	29,0	n.a.	8,1	15,4
2	V2MS	10:57	23,6	7,10	446	44,9	27,8	n.a.	2,7	177
2	V3MS	11:45	22,6	7,01	458	40,5	23,4	n.a.	2,3	39,6
2	V4MS	12:10	23,4	7,23	433	39,3	23,0	n.a.	2,5	224
2	V5MS	13:07	25,3	6,96	335	30,5	17,5	n.a.	6,3	30,5
2	V6MS	13:48	26,6	7,53	299	43,3	28,0	n.a.	6,7	63,5

n.a. = não avaliado. Camp. = Campanha; Temp. = Temperatura; ORP = Potencial Redox; Cond. = Condutividade; Salinid. = Salinidade; TDS = Sólidos Totais Dissolvidos; OD. = Oxigênio Dissolvido; Turbid. = Turbidez.

ANEXO II

Tabela 33. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento superficial, nas frações peneirada e bruta da campanha 1, e na fração bruta da campanha 2. Valores expressos em µg/g de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Campanha	Ponto	Tipo	MOV	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Ca
1	V1MS	pen	34,6	2,5	23,3	0,26	72	16,3	3,6	24,1	90	n.a
1	V2MS	pen	28,6	2,7	34,2	0,20	81	17,6	3,6	24,0	81	n.a
1	V3MS	pen	30,5	4,6	23,5	0,24	118	12,2	5,4	20,8	74	n.a
1	V4MS	pen	26,5	4,3	26,4	0,18	127	11,6	7,5	19,6	81	n.a
1	V5MS	pen	26,8	4,5	27,3	0,16	123	18,5	6,6	20,9	89	n.a
1	V6MS	pen	27,1	3,6	28,9	0,18	100	16,7	6,4	22,9	108	n.a
Média			29,0	3,7	27,3	0,20	104	15,5	5,5	22,0	87	-
Mediana			27,8	4,0	26,9	0,19	109	16,5	5,9	22	85	-
Desvio Padrão			3,1	0,9	4,0	0,04	23	2,9	1,6	1,9	12	-
1	V1MS	bruto	27,8	2,6	17,9	0,20	68	13,1	3,4	13,8	48	0,67
1	V2MS	bruto	18,9	2,6	25,8	0,13	73	7,5	3,5	15,7	45	0,61
1	V3MS	bruto	33,6	4,4	26,6	0,25	120	14,5	5,3	19,4	77	0,29
1	V4MS	bruto	38,3	3,9	32,4	0,17	122	9,5	7,3	11,8	55	0,77
1	V5MS	bruto	23,7	5,9	28,7	0,14	122	15,7	6,7	18,8	94	0,35
1	V6MS	bruto	26,6	3,1	30,7	0,17	97	16,0	6,2	21,4	84	0,33
Média			28,2	3,8	27,0	0,18	101	12,7	5,4	16,8	67	0,50
Mediana			27,2	3,5	27,7	0,17	109	13,8	5,8	17,3	66	0,48
Desvio Padrão			6,9	1,3	5,1	0,04	25	3,5	1,7	3,7	20	0,20

Continuação da Tabela 33. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de sedimento superficial, nas frações peneirada e bruta da campanha 1, e na fração bruta da campanha 2. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Campanha	Ponto	Tipo	MOV	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Ca
2	V1MS	bruto	19,0	1,9	16,5	0,23	65	11,8	2,8	13,1	54	0,43
2	V2MS	bruto	32,6	4,0	25,2	0,27	80	17,0	4,5	21,2	66	0,37
2	V3MS	bruto	34,3	3,7	28,9	0,23	102	17,2	4,8	18,9	58	0,34
2	V4MS	bruto	27,3	3,9	34,1	0,12	107	9,8	7,1	17,2	57	1,08
2	V5MS	bruto	16,6	5,4	31,2	0,11	99	9,3	6,6	12,6	75	0,20
2	V6MS	bruto	27,1	2,8	27,2	0,15	67	10,9	5,1	20,3	46	0,68
Média			26,2	3,6	27,2	0,19	86	12,7	5,2	17,2	59	0,52
Mediana			27,2	3,8	28,0	0,19	89	11,3	5,0	18,0	58	0,40
Desvio Padrão			7,1	1,2	6,1	0,07	18	3,5	1,5	3,6	10	0,32

MOV = Matéria Orgânica Volátil.

ANEXO III

Tabela 34. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de testemunho, Valores expressos em $\mu\text{g/g}$ de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Amostra	MOV	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Ca
T1A8	13,6	3,9	17,2	0,89	81	8,2	4,3	7,9	56	0,24
T1A29	10,0	3,8	14,6	1,94	74	5,3	3,9	3,6	53	0,10
T1A49	12,7	4,4	8,7	0,62	82	6,2	4,0	0,6	43	0,20
T1A59	13,4	4,8	13,0	0,54	90	7,8	4,2	6,9	68	0,15
Média	12,4	4,2	13,4	1,00	82	6,9	4,1	4,8	55	0,17
Mediana	13,0	4,1	13,8	0,76	81	7,0	4,1	5,2	55	0,17
Desvio Padrão	1,7	0,5	3,6	0,64	7	1,4	0,2	3,3	10	0,06
T1B4	24,8	4,4	19,2	0,17	93	17,2	5,9	16,6	66	0,32
T1B24	7,7	2,2	23,1	0,08	61	14,9	7,8	11,4	69	0,38
T1B44	17,0	2,0	11,4	0,07	102	6,6	4,5	15,5	40	5,02
T1B64	16,2	2,1	9,1	0,07	102	8,5	4,8	15,5	47	4,75
T1B84	16,7	2,3	11,3	0,06	100	8,9	5,1	14,3	48	4,84
T1B106	16,1	2,0	10,1	0,07	93	10,8	4,8	16,0	47	4,62
Média	16,4	2,5	14,0	0,09	92	11,2	5,5	14,9	53	3,32
Mediana	16,4	2,1	11,3	0,07	97	9,8	4,9	15,5	48	4,68
Desvio Padrão	5,4	0,9	5,7	0,04	16	4,1	1,2	1,9	12	2,30

Continuação da Tabela 34. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de testemunho, Valores expressos em µg/g de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Amostra	MOV	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Ca
T2A2	5,9	1,8	21,6	0,13	58	2,2	12,6	4,8	127	0,06
T2A9	2,0	1,2	18,0	0,09	54	1,9	6,7	4,8	88	0,04
T2A17	7,0	2,7	31,6	0,10	70	1,4	16,1	3,9	152	0,04
T2A24	11,2	2,8	23,5	0,25	77	2,4	11,6	5,5	113	0,10
T2A30	5,0	2,7	10,2	0,33	49	1,2	11,2	3,3	122	0,04
T2A37	4,1	1,8	16,5	0,06	55	1,1	8,7	2,3	81	0,05
T2A53	10,8	2,7	13,0	0,11	57	1,6	15,3	3,0	141	0,06
T2A70	8,8	2,7	43,0	0,44	76	2,0	16,5	7,1	161	0,30
Média	6,8	2,3	22,2	0,19	62	1,7	12,3	4,3	123	0,09
Mediana	6,4	2,7	19,8	0,12	57	1,8	12,1	4,4	125	0,05
Desvio Padrão	3,2	0,6	10,7	0,14	11	0,5	3,5	1,5	29	0,09
T2C5	25,9	4,8	9,9	0,45	79	21,2	5,8	20,8	86	0,43
T2C24	23,7	5,0	25,1	0,22	86	18,2	6,0	15,9	88	0,46
T2C44	13,8	2,8	25,0	0,06	80	7,7	9,1	10,2	90	0,73
T2C64	12,2	2,2	29,2	0,05	62	3,7	11,4	8,1	123	1,06
T2C82	13,5	2,0	34,4	0,14	90	4,2	11,8	8,9	99	1,87
Média	17,8	3,4	24,7	0,18	80	11,0	8,8	12,8	97	0,91
Mediana	13,8	2,8	25,1	0,14	80	7,7	9,1	10,2	90	0,73
Desvio Padrão	6,4	1,4	9,1	0,16	11	8,2	2,9	5,4	15	0,69
T2D9	25,1	5,5	13,2	0,23	111	11,7	5,9	22,6	88	0,4
T2D30	16,3	2,8	14,5	0,10	90	6,5	5,5	14,3	60	4,1
T2D50	18,5	3,0	13,5	0,11	67	7,5	4,9	13,2	36	5,0
T2D70	19,4	4,4	13,7	0,12	66	7,6	4,8	15,8	41	4,8
T2D91	19,5	3,8	8,8	0,11	83	7,8	5,1	14,1	31	6,1
Média	19,8	3,9	12,7	0,13	84	8,2	5,2	16,0	51	4,1
Mediana	19,4	3,8	13,5	0,11	83	7,6	5,1	14,3	41	4,8
Desvio Padrão	3,3	1,1	2,2	0,06	19	2,0	0,5	3,8	23	2,2

Continuação da Tabela 34. Teores de metais e matéria orgânica nas amostras de testemunho, Valores expressos em µg/g de peso seco, exceto para Al, Ca, Fe e MOV, expressos em porcentagem (%).

Amostra	MOV	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	Ca
T3A5	17,3	4,3	25,9	0,51	111	8,1	9,9	13,8	126	1,9
T3A25	17,8	3,6	32,0	0,99	104	5,8	9,7	9,9	98	5,1
T3A45	20,9	4,5	24,3	0,63	76	7,3	4,9	11,1	62	5,2
T3A69	19,3	4,8	16,7	0,43	60	7,1	4,3	15,0	49	4,9
Média	18,8	4,3	24,7	0,64	88	7,1	7,2	12,4	84	4,3
Mediana	18,5	4,4	25,1	0,57	90	7,2	7,3	12,4	80	5,0
Desvio Padrão	1,6	0,5	6,3	0,25	24	1,0	3,0	2,3	35	1,6
T3B5	19,5	4,7	25,3	0,52	86	16,3	7,3	20,1	119	1,1
T3B25	23,1	4,9	24,5	1,37	97	15,6	7,3	21,7	80	0,8
T3B45	20,9	4,3	35,1	0,46	104	10,4	8,3	15,4	89	1,0
T3B65	17,0	3,0	49,8	0,45	88	5,4	14,1	11,9	100	3,7
T3B84	17,1	3,5	22,5	0,40	89	7,3	6,6	17,4	72	5,0
Média	19,5	4,1	31,4	0,64	93	11,0	8,7	17,3	92	2,3
Mediana	19,5	4,3	25,3	0,46	89	10,4	7,3	17,4	89	1,1
Desvio Padrão	2,6	0,8	11,4	0,41	8	4,9	3,1	3,9	18	1,9

MOV = Matéria Orgânica Volátil.

ANEXO IV

Tabela 35. Granulometria do Testemunho T2A. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).

Classe		Denominação	Profundidade no Testemunho T2A (cm)							
mm	Phi		59 - 70	49 - 59	39 - 49	31 - 39	23 - 31	13 - 21	3 - 11	0 - 3
8	-3	Cascalho Grosseiro	0	0,342	0,703	0	0	0	0	0
4	-2	Cascalho Médio	0	0,22	0	0	0	0	0	0
2	-1	Cascalho Fino	0,015	0,318	0,146	0,044	0,052	0,249	1,662	0,468
1	0	Areia Muito Grosseira	0,08	0,709	0,542	0,229	0,332	0,834	6,151	2,047
0,5	1	Areia Grosseira	0,615	2,645	2,197	3,043	2,38	2,767	6,866	4,404
0,25	2	Areia Média	6,129	5,874	9,718	11,992	9,851	7,59	6,725	7,117
0,125	3	Areia Fina	11,505	9,177	6,904	7,301	6,909	10,625	2,148	8,296
0,0625	4	Areia Muito Fina	2,992	1,652	1,723	0,367	1,12	0,592	0,36	1,199
< 0,063	> 4	Silte-argila	3,412	3,69	2,166	1,786	4,075	1,655	0,754	1,197
Peso Total (g)			21,336	20,937	21,933	22,976	20,644	22,657	23,912	23,531
Peso Inicial (g)			24,748	24,627	24,099	24,762	24,719	24,312	24,666	24,728

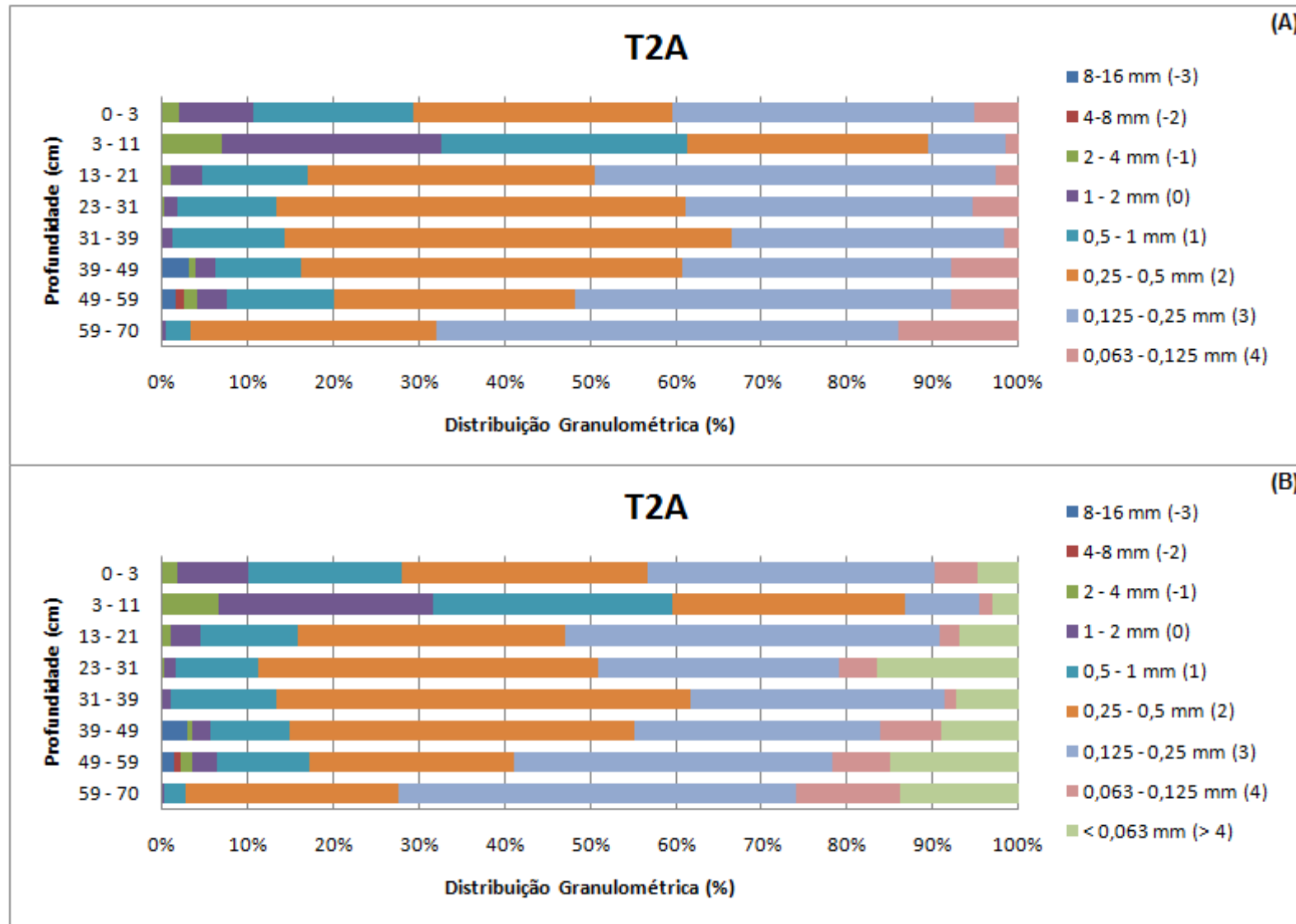


Figura 32. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2A. Em (A), a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.

Tabela 36. Granulometria do Testemunho T2C. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).

Classe		Denominação	Profundidade no Testemunho T2C (cm)						
mm	Phi		60 – 82	50 - 60	40 - 50	30 - 40	20 - 30	10 – 20	0 - 10
8	-3	Cascalho Grosso	0	0	0	0	0	0	0
4	-2	Cascalho Médio	0,781	0,176	0,405	0,181	0	0	0
2	-1	Cascalho Fino	1,333	0,913	0,987	0,357	0	0,034	0
1	0	Areia Muito Grosseira	1,484	1,746	2,052	0,59	0,027	0,016	0,026
0,5	1	Areia Grosseira	2,016	2,439	2,132	0,67	0,094	0,042	0,067
0,25	2	Areia Média	2,511	3,692	2,01	1,65	0,29	0,161	0,083
0,125	3	Areia Fina	8,108	5,719	4,423	4,077	1,515	0,331	0,255
0,0625	4	Areia Muito Fina	2,055	1,814	1,728	3,571	1,588	0,59	0,696
< 0,063	> 4	Silte-argila	6,365	8,298	10,69	13,467	21,15	24,329	20,141
Peso Total (g)			18,288	16,499	13,737	11,096	3,514	1,174	1,127
Peso Inicial (g)			24,653	24,797	24,427	24,563	24,664	25,503	21,268

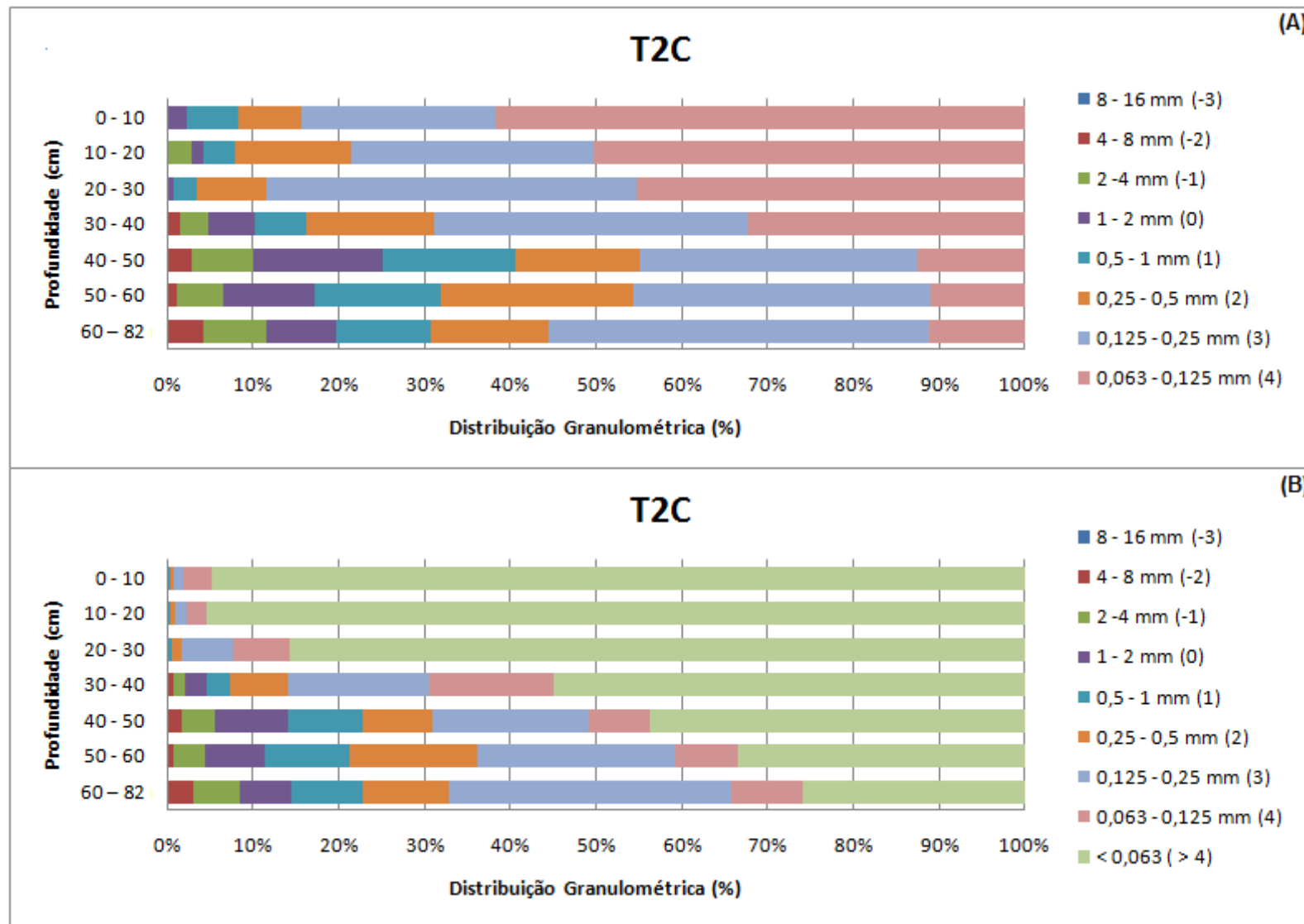


Figura 33. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2C. Em (A) a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.

Tabela 37. Granulometria do Testemunho T2D. Denominação segundo Wentworth (1922), descrito em Dias (2004).

Classe		Denominação	Profundidade no Testemunho T2D (cm)										
mm	Phi		84 - 91	78 - 84	74 - 78	65 - 74	55 - 65	45 - 55	37 - 45	27 - 37	17 - 27	10 - 17	0 - 10
8	-3	Cascalho Grosso	0	0	0	0	0	0,351	0	0	0	0	0
4	-2	Cascalho Médio	0	0	0,488	0,29	0,191	0,212	0,436	1,1	0,086	0	0,263
2	-1	Cascalho Fino	0,052	0,131	0,186	0,468	0,232	1,023	1,188	2,294	0,212	0,442	0,236
1	0	Areia Muito Grosseira	0,058	1,105	0,352	0,339	0,211	0,768	1,177	1,634	0,307	0,345	0,172
0,5	1	Areia Grosseira	0,124	0,24	0,575	0,411	0,339	0,818	2,017	2,138	0,491	0,444	0,281
0,25	2	Areia Média	1,816	2,137	4,824	1,86	0,716	1,497	2,413	2,259	0,702	0,961	0,681
0,125	3	Areia Fina	5,317	9,192	7,261	4,633	1,441	1,603	5,081	3,496	3,649	8,8	4,308
0,0625	4	Areia Muito Fina	2,408	2,518	4,495	3,209	1,098	1,195	1,23	0,715	2,416	5,002	2,908
< 0,063	> 4	Silte-argila	13,863	8,955	6,749	13,735	20,353	17,649	11,042	9,693	16,782	8,967	15,627
Peso Total (g)			9,775	15,323	18,181	11,21	4,228	7,467	13,542	13,636	7,863	15,994	8,849
Peso Inicial (g)			23,638	24,278	24,93	24,945	24,581	25,116	24,584	23,329	24,645	24,961	24,476

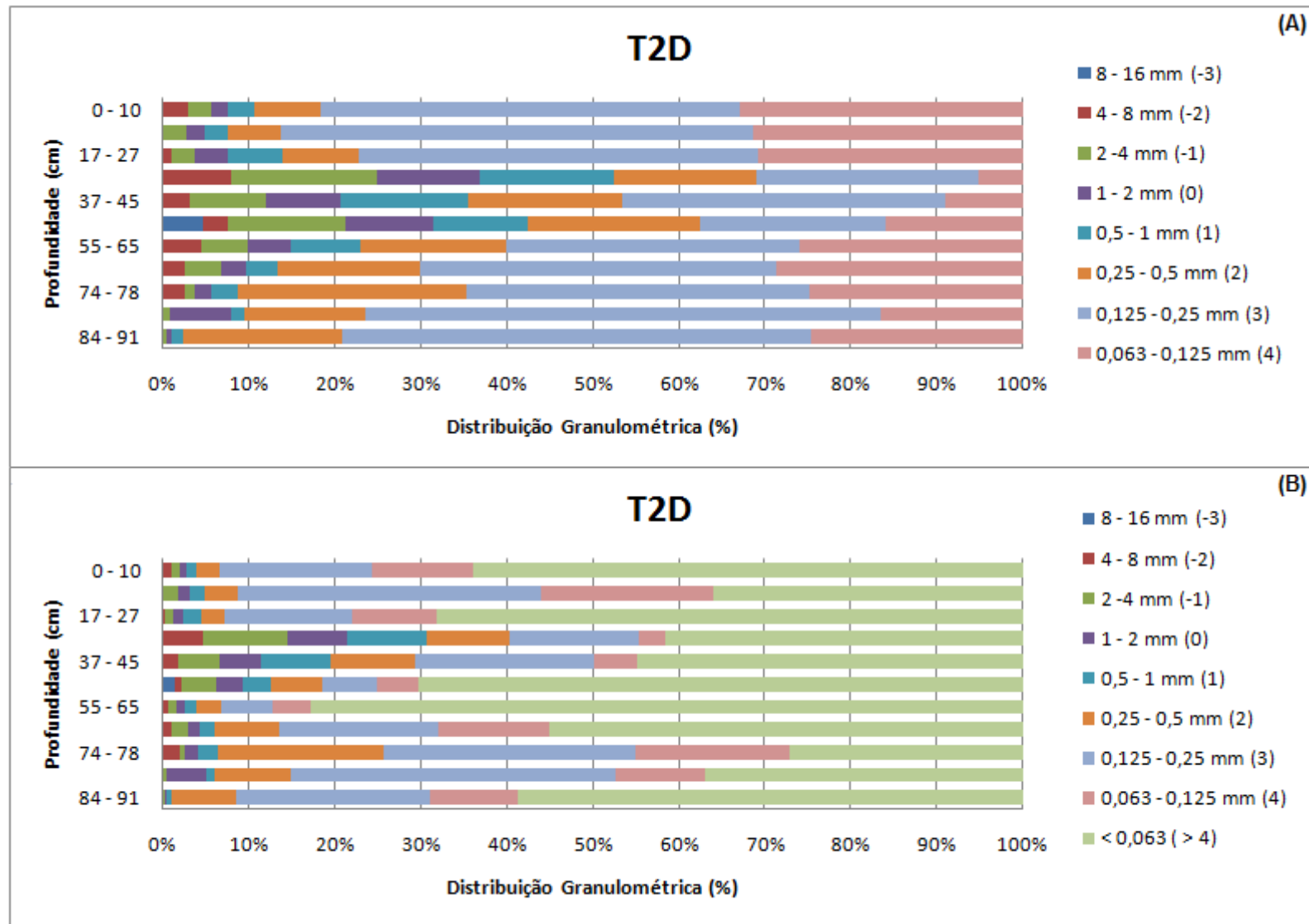


Figura 34. Distribuição das frações granulométricas no testemunho T2D. Em (A), a fração silte-argila foi ocultada, de modo a facilitar a visualização das outras frações. Em (B), a fração silte argila é apresentada.

ANEXO V

Tabela 38. Principais ângulos dos picos identificados nas análises de raio-x. Ângulos (2 θ) em graus (°).

Amostra	Minerais / Picos (2 θ)																
	C	Gb	Gb	C	Q	G	C	Q	R	H	G	H	R	G	Gb	Q	H
T2A2	-	18,27	20,27	-	20,83	-	-	26,63	-	-	33,32	-	-	36,73	-	50,10	54,00
T2A9	-	-	-	-	20,83	-	-	26,65	-	-	-	-	-	-	-	50,13	-
T2A17	-	18,28	20,28	-	20,83	-	-	26,65	-	33,16	-	-	-	-	-	50,13	54,00
T2A24	-	18,28	20,28	-	20,85	-	-	26,65	-	33,15	33,33	35,64	-	36,75	37,65	50,10	54,06
T2A30	-	-	-	-	20,85	21,30	-	26,65	-	-	33,33	-	-	36,75	-	50,10	-
T2A37	-	-	-	-	-	-	-	26,65	-	-	-	-	-	-	-	50,10	-
T2A53	-	-	-	-	-	21,30	-	-	-	-	33,32	-	-	36,73	-	-	-
T2A70	-	-	-	-	20,83	-	-	26,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T2C5	-	-	-	-	20,83	21,29	-	26,60	-	33,16	33,33	35,65	-	36,73	-	50,13	54,00
T2C24	12,38	18,27	-	20,35	20,83	-	24,89	26,60	27,45	33,15	-	35,65	36,11	-	37,65	-	54,00
T2C44	12,38	18,28	20,28	20,35	20,83	-	24,90	26,60	-	33,16	33,32	35,64	-	36,75	37,65	50,13	54,00
T2C64	12,38	18,28	20,27	20,35	20,83	21,29	24,89	26,60	-	33,16	33,33	35,65	-	36,75	37,65	50,15	54,03
T2C82	12,38	18,27	20,28	20,35	20,83	21,29	24,89	26,63	-	33,16	33,33	-	-	36,75	37,65	50,15	54,00

C= caulinita; Gb= gibbsita; G= goethita; H= hematita; R= rutilo; Q= quartzo.

ANEXO VI

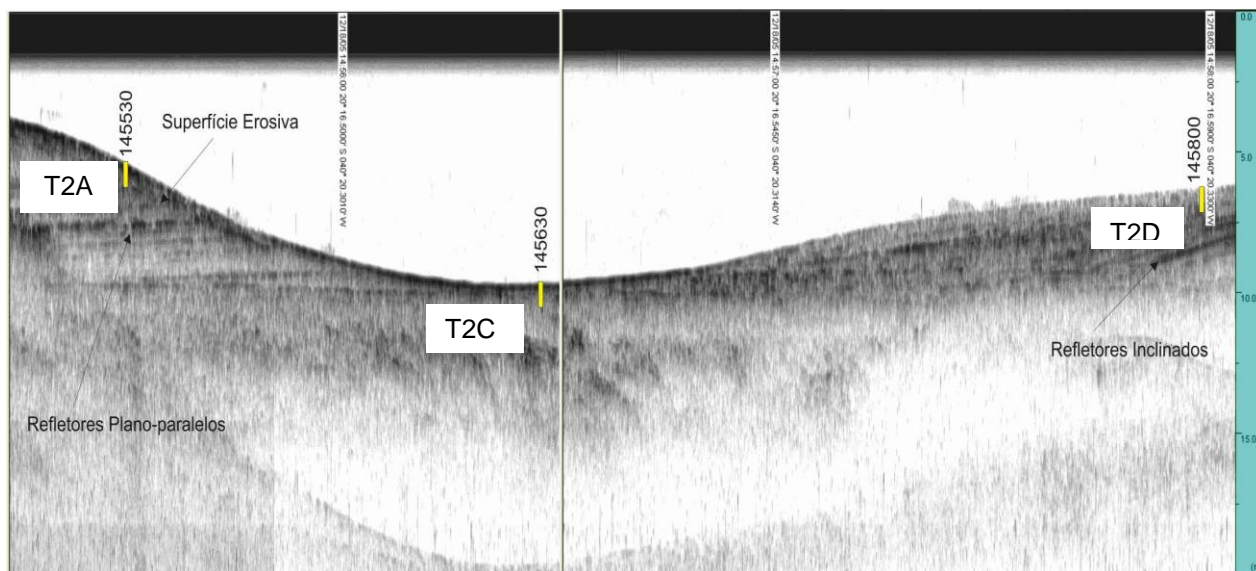


Figura 35. Imagem de sonar da área de estudo, obtida através de software próprio, gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos, do Departamento de Ecologia e Recursos Naturais (DERN), UFES.