

**AVALIAÇÃO DE METAIS-TRAÇO NO SEDIMENTO DO
SISTEMA ESTUARINO DOS RIOS PIRAQUÊ-AÇU E
PIRAQUÊ-MIRIM (ARACRUZ - ES)**

MAX JOSÉ BELO DE SOUZA

Dissertação de Mestrado em Química

Mestrado em Química

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, dezembro 2009

MAX JOSÉ BELO DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE METAIS-TRAÇO NO SEDIMENTO DO
SISTEMA ESTUARINO DOS RIOS PIRAQUÊ-AÇU E
PIRAQUÊ-MIRIM (ARACRUZ - 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

2009

AVALIAÇÃO DE METAIS-TRAÇO NO SEDIMENTO DO SISTEMA ESTUARINO DOS RIOS PIRAQUÊ-AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM (ARACRUZ - ES)

MAX JOSÉ BELO DE SOUZA

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 08/12/2009 por:

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

Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis, UFES

Profa. Dra. Araceli Verónica Flores Nardy Ribeiro, IFES

Prof. Dr. Olaf Malm, UFRJ

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, dezembro 2009**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S729a Souza, Max José Belo de, 1968-
Avaliação de metais-traço no sedimento do sistema estuarino dos rios piraquê-açu e piraquê-mirim (Aracruz - ES) / Max José Belo de Souza. – 2009.
145 f. : il.

Orientador: Honório Coutinho de Jesus.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Sulfetos. 2. Manguezais. 3. Biodisponibilidade. 4. Sedimentos (Geologia). 5. Metais. I. Jesus, Honório Coutinho de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

A minha esposa Suely, aos meus filhos
Lucas, João Eduardo, Filipe e a minha mãe
Marlene.

AGRADECIMENTOS

A meu Deus por ter me concedido forças e alento durante toda a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Honório Coutinho de Jesus, pela orientação, apoio técnico e companheirismo.

A Ralph, Nádia, Vinicius, Esley José de Santana, Layla Bridi e Silva, José Júlio Garcia de Freitas, Caio de Sousa Ceotto, Lucas Bermudes de Castro e Cláudia, que me acompanharam no LQA.

A Dulce de Castro Neves pela ajuda valiosa nas amostragens e análises.

RESUMO

Determina a distribuição espacial de Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA), Metais Extraídos Simultaneamente (MES), alguns parâmetros físico-químicos (pH, potencial redox, temperatura e oxigênio dissolvido) e matéria orgânica no sedimento de manguezal do sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim do distrito de Santa Cruz, em Aracruz, norte do estado do Espírito Santo. Ao SVA e MES (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) extraídos do sedimento com ácido clorídrico 6 mol/L foi aplicada a Teoria do Equilíbrio de Partição e comparação com o *Lowest Effect Level* (LEL), o *Probable Effect Level* (PEL), a Lista Holandesa, a Lista Alemã, a Resolução CONAMA nº 344 de 25/04/2004 e CETESB (2005). Utiliza ainda o MES e os valores reportados por Jesus *et al.* (2009) para calcular o Índice de Geoacumulação (I_{geo}), o Fator de Enriquecimento (FE) e para a comparação com valores reportados de outras regiões do Brasil. Os resultados encontrados de pH, E_H , temperatura, OD, SVA e matéria orgânica apresentam-se dentro dos valores esperados para os sistemas estuarinos. Os metais estão abaixo dos valores nacionais e internacionais (LEL, PEL, Lista Holandesa, Lista Alemã, CONAMA nº 344 e CETESB) e de outras regiões do Brasil. A utilização da Teoria do Equilíbrio de Partição sugere a não biodisponibilidade dos metais. A análise do I_{geo} e do FE classificam o sistema estuarino como sem influência antrópica. Os resultados indicam uma baixa poluição antrópica das comunidades circunvizinhas e o sistema estuarino se apresenta sem contaminação ambiental sendo os valores obtidos referentes a processos naturais do próprio estuário.

Palavras-chave: Sulfetos voláteis por acidificação; biodisponibilidade; manguezal; sedimento; metais extraídos simultaneamente.

ABSTRACT

It has been determined the Acid Volatile Sulfide (AVS) distribution, Simultaneously Extracted Metals (SEM), some physical-chemical parameters, (oxidation reduction potential, temperature and dissolved oxygen) and organic matter into the mangrove sediment of the Piraquê-açu and Piraquê-mirim rivers in the district of Santa Cruz (Aracruz – ES). To the AVS and SEM (Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) extracted from the sample with chloridric acid 6 mol/L, the Equilibrium Partitioning Model and comparison with the Lowest Effect Level (LEL), the Probable Effect Level (PEL), the Dutch List, the German List, the CONAMA nº 344 and CETESB (2005) has been applied. Yet the SEM and the values Jesus et al. (2009) reported have been applied, to calculate the Geoaccumulation Index (Igeo), the Enrichment Factor (EF) and to the comparison with values reported from other regions of Brazil. The results found from pH, E_H , temperature, DO, AVS and organic matter appear into the expected values to the estuarine systems. The SEM are below national and international values (LEL, PEL, Dutch List, German List, CONAMA nº 344 and CETESB) and other regions of Brazil. The usage of the Equilibrium Partitioning Model suggests the non bioavailability of metals. The analyses onto the Igeo and the EF classify the estuarine system as not having antropic influence. Results show a low antropic impact of the surrounding communities and the estuarine system appears with no environment contamination as the acquired values refer to natural processes of the estuary itself.

Key words: Acid volatile sulfide, bioavailability; mangrove; sediment; simultaneously extracted metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Médio ambiente lagunar-estuarino baseado em conceitos de Day e Yáñez-Arancibia (1982) e de Kjerfve	21
Figura 2	Classificação de acordo com salinidade por Pritchard (1952)	22
Figura 3	Sistemas Costeiros por Davis (1973) e Kjerfve (1989)	23
Figura 4	Diagrama dos principais tipos de estuários	23
Figura 5	Transporte de poluentes em estuário	30
Figura 6	Fontes de poluição por chumbo no ambiente	33
Figura 7	Esquema simplificado da circulação de cobre pelo organismo	36
Figura 8	Mortalidade versus $\Sigma\text{MES/SVA}$	49
Figura 9	Mortalidade versus $(\Sigma\text{MES/SVA})/f_{\text{CO}}$	50
Figura 10	Vista da margem do sistema estuarino do Piraquê-açu/Piraquê-mirim	61
Figura 11	Localização do sistema estuarino do Piraquê-açu/Piraquê-mirim	62
Figura 12	Localização dos pontos amostrais no sistema estuarino dos rios Piraquê-açu/Piraquê-mirim	63
Figura 13	Coleta e perfil onde se observam as diferentes tonalidades no sedimento amostrado	65
Figura 14	Medidas <i>in loco</i> dos parâmetros físico-químicos ORP, temperatura, pH e OD na água intersticial drenada onde foram efetuadas as medidas de OD	66
Figura 15	Sistema de SVA utilizado	68
Figura 16	Variação espacial nos sedimentos das medidas de matéria orgânica (%)	79
Figura 17	Variação espacial nos sedimentos da medida <i>in loco</i> de pH	80

Figura 18	Diagrama E_H x pH quando no equilíbrio de sistemas "redox" em água (incluindo solo)	82
Figura 19	Diagrama de E_H – pH em um sistema Fe-S-O	83
Figura 20	Variação espacial nos sedimentos da medida <i>in loco</i> de temperatura (°C)	84
Figura 21	Variação espacial nos sedimentos da medida <i>in loco</i> de oxigênio dissolvido (mg/L)	85
Figura 22	Variação espacial das medidas de SVA (mmol/kg peso seco) nos sedimentos	87
Figura 23	Variação espacial das medidas de Cd (mg/kg peso seco) nos sedimentos	88
Figura 24	Variação espacial as medidas de Cu (mg/kg peso seco) nos sedimentos	90
Figura 25	Variação espacial das medidas de Ni (mg/kg peso seco) nos sedimentos	92
Figura 26	Variação espacial das medidas de Pb (mg/kg peso seco) nos sedimentos	93
Figura 27	Variação espacial das medidas de Zn (mg/kg peso seco) nos sedimentos	95
Figura 28	Variação espacial de Σ MES-SVA nos sedimentos	97
Figura 29	Variação espacial de $(\Sigma$ MES-SVA)/ f_{Co} (mmol/kg peso seco) nos sedimentos	97
Figura 30	Variação espacial dos cálculos de SVA/ Σ MES	98
Figura 31	Gráficos de probabilidade normal para MO, SVA, Zn e Ni nos sedimentos	99
Figura 32	<i>Loading</i> da PCA	102
Figura 33	Gráfico dos escores da PCA com amostras agrupados por campanha	103

Figura 34	Gráfico dos escores da PCA com amostras agrupados por estuário	104
Figura 35	Dendograma das amostras com distância euclidiana e método de Linkage Ward com agrupamento por pontos de coleta	105
Figura 36	Dendograma das amostras com distância euclidiana e método de Linkage Ward com agrupamento por campanhas	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores-guia de qualidade de sedimentos em estuários e sistemas de água doce	44
Tabela 2	Produto de solubilidade (pK_{ps}) dos sulfetos metálicos	46
Tabela 3	Classificação dos sedimentos pelo índice de geoacumulação	51
Tabela 4	Valores referenciais para solo holandês	54
Tabela 5	Valores referenciais para solo alemão	56
Tabela 6	Níveis de classificação do material a ser dragado	57
Tabela 7	Valores orientadores para o solo no estado de São Paulo	58
Tabela 8	Coordenadas para os pontos de coleta ao longo do manguezal de Santa Cruz (<i>datum</i> WGS84)	64
Tabela 9	Recuperação do analito em função da concentração	77
Tabela 10	Valores dos limites de detecção e quantificação para os metais analisados nos sedimentos	77
Tabela 11	Resultados das medidas <i>in loco</i> (pH e E_H) e análise estatística nos sedimentos amostrados	81
Tabela 12	Resultados das medidas <i>in loco</i> (OD e temperatura) nos sedimentos amostrados	85
Tabela 13	Valores reportados de SVA em sedimentos para diferentes ambientes	86
Tabela 14	Valores reportados de Cd em sedimentos de diferentes estuários	89
Tabela 15	Valores de Igeo para o Cd nos sedimentos	89
Tabela 16	Valores de FE para o Cd nos sedimentos	89
Tabela 17	Valores reportados de Cu em sedimentos de diferentes estuários	91
Tabela 18	Valores de Igeo para o Cu nos sedimentos	91

Tabela 19	Valores de FE para o Cu nos sedimentos	91
Tabela 20	Valores reportados de Ni em sedimentos de diferentes estuários	92
Tabela 21	Valores de Igeo para o Ni nos sedimentos	93
Tabela 22	Valores de FE para o Ni nos sedimentos	93
Tabela 23	Valores reportados de Pb em sedimentos de diferentes estuários	94
Tabela 24	Valores de Igeo para o Pb nos sedimentos	94
Tabela 25	Valores de FE para o Pb nos sedimentos	94
Tabela 26	Valores reportados de Zn em sedimentos de diferentes estuários	95
Tabela 27	Valores de FE para o Zn nos sedimentos	96
Tabela 28	Valores de Igeo para o Zn nos sedimentos	96
Tabela 29	Coeficientes de correlação de Pearson ($r > 0,6$)	100
Tabela 30	Peso de cada componente principal	101
Tabela 31	Teste de ANOVA significância de 0,05	107
Tabela 32	Resultados dos valores médios das medidas <i>in loco</i> (OD, pH, temperatura), MO e da umidade nos sedimentos	128
Tabela 33	Resultados das medidas <i>in loco</i> (OD, pH, temperatura), MO e da umidade nos sedimentos	128
Tabela 34	Resultados dos valores médios de SVA nos sedimentos	130
Tabela 35	Resultados das extrações de SVA e análises estatísticas nos sedimentos	130
Tabela 36	Resultados extrações de MES (Cd) e análises estatísticas nos sedimentos	132
Tabela 37	Resultados extrações de MES (Cu) e análises estatísticas nos sedimentos	133

Tabela 38	Resultados extrações de MES (Ni) e análises estatísticas nos sedimentos	134
Tabela 39	Resultados extrações de MES (Pb) e análises estatísticas nos sedimentos	135
Tabela 40	Resultados extrações de MES (Zn) e análises estatísticas nos sedimentos	137
Tabela 41	Resultados do ΣMES (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), SVA, (ΣMES-SVA), (ΣMES-SVA)/f_{Co} e análises estatísticas nos sedimentos	139
Tabela 42	Resultados de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e MOV nos sedimentos segundo Jesus <i>et al.</i> (2009)	140
Tabela 43	Condições instrumentais otimizadas para o espectrômetro de absorção atômica	142
Tabela 44	Teste de normalidade de Kolmogorov–Smirnov	143
Tabela 45	Coefficientes de correlação de Pearson	143
Tabela 46	Teste de ANOVA para as campanhas significância de 0,05	144
Tabela 47	Teste de ANOVA para os estuários significância de 0,05	144

LISTA DE SIGLAS

ABL	Academia Brasileira de Letras
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIMS	<i>Australian Institute of Marine Science</i>
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análises de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCI	<i>Australian Online Coast Information</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AP_{MAX}	Área de Proteção Máxima
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente
CETESB/GTZ	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo/<i>Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit</i>
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficientes de Variação
DOQ-CGCRE-008	Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos

EUFIC	<i>European Food Information Council</i>
FE	Fator de Enriquecimento
GIPME	<i>Global Investigation of Pollution in the Marine Environment</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I_{geo}	Índice de Geoacumulação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LEL	<i>Lowest Effect Level</i>
LQ	Limite de Quantificação
LQA	Laboratório de Química Analítica da UFES
MDEP	Departamento de Proteção Ambiental de Massachusetts
MES	Metais Extraídos Simultaneamente
MINEROPAR	Minerais do Paraná
MMAO	Ministério do Meio Ambiente da Província de Ontário
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
NFESC	<i>Naval Facilities Engineering Command</i>
NJDEP	<i>New Jersey Department of Environmental Protection</i>
OD	Oxigênio Dissolvido

ORP	<i>Potencial Redox</i>
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
PMA	Prefeitura Municipal de Aracruz
RLFPS	Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas
SEL	<i>Severe Effect Level</i>
SESAB	Secretaria Estadual de Saúde da Bahia
SVA	Sulfeto Volatilizável por Acidificação
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
UNESCO	<i>United Nations Educational, Science and Cultural Organization</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
VGQS	Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos
VGQSC	Valores-Guias para Qualidade de Sedimentos Canadenses
VGQSO	Valores-Guias para a Proteção e Gestão da Qualidade de Sedimentos Aquáticos em Ontário
VROM	Ministério do Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda
WEF	<i>Water Environmental Federation</i>

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
1.1.	ESTUÁRIOS	20
1.2.	MANGUEZAIS	24
1.2.1.	A Importância dos Manguezais	26
1.3.	SEDIMENTOS	28
1.4.	METAIS-TRAÇO	30
1.4.1.	Toxicidade dos Metais Pesados	31
1.4.2.	Chumbo	33
1.4.3.	Cobre	35
1.4.4.	Cádmio	37
1.4.5.	Zinco	38
1.4.6.	Níquel	40
1.5.	VALORES-GUIAS PARA QUALIDADE DE SEDIMENTOS	41
1.5.1.	Valores-Guias Canadenses	42
1.5.2.	Teoria do Equilíbrio de Partição	44
1.5.3.	Índice de Geoacumulação e Fator de Enriquecimento	51
1.5.4.	Lista Holandesa	52
1.5.5.	Lista Alemã	55
1.5.6.	Material Dragado	56
1.5.7.	Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo	57
2.	OBJETIVOS	59
2.1.	OBJETIVO GERAL	59
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	59
3.	ÁREA DE ESTUDO	60
3.1.	CARACTERIZAÇÃO	60
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1.	PONTOS AMOSTRAIS	63
4.1.1.	Coleta de Amostras	64
4.2.	LABORATÓRIO	67
4.2.1.	Extração e Determinação SVA e MES	67
4.2.2.	Determinação dos Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para Metais nos Sedimentos	68
4.2.3.	Teor de Umidade	70

4.2.4. Matéria Orgânica	70
4.2.5. Carbono Orgânico	70
4.3. ANÁLISE DOS DADOS	70
4.3.1. Avaliação da Qualidade de Sedimentos	70
4.3.2. Análises Estatísticas	72
4.3.2.1. Teste e normalidade, graus de correlação de Pearson e análise dos componentes principais	72
4.3.2.2. Teste de Grubbs	74
4.3.2.3. Precisão	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1. CAMPANHAS	76
5.2. TESTES DE RECUPERAÇÃO, LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)	76
5.2.1. Teste de Recuperação de SVA	76
5.2.2. Teste de Recuperação de Metais	76
5.2.3. Determinação dos Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para Metais nos Sedimentos	77
5.3. TESTE DE GRUBBS	78
5.4. PRECISÃO	78
5.5. MATÉRIA ORGÂNICA (MO)	78
5.6. pH, POTENCIAL REDOX (E_H)	80
5.7. TEMPERATURA E OXIGÊNIO DISSOLVIDO	84
5.8. SULFETO VOLATILIZÁVEL POR ACIDIFICAÇÃO (SVA)	86
5.9. METAIS EXTRAÍDOS SIMULTANEAMENTE (MES)	88
5.9.1. Cádmio	88
5.9.2. Cobre	90
5.9.3. Níquel	91
5.9.4. Chumbo	93
5.9.5. Zinco	95
5.10. RELAÇÃO SVA E MES	96
5.11. ANÁLISE ESTATÍSTICA	98
5.11.1. Teste de Normalidade Não Paramétrico de Kolmogorov–Smirnov	98
5.11.2. Teste de Correlação de Pearson	99
5.11.3. Análise Multivariada	101
5.11.3.1. Análise por componentes principais (PCA)	101
5.11.3.2. Análise de clusters (HCA)	104
5.11.4. Análise de Variância (ANOVA)	107
6. CONCLUSÕES	108

7. REFERÊNCIAS	110
ANEXOS	127
ANEXO A - Resultados das medidas <i>in loco</i>	128
ANEXO B - Resultados de SVA	130
ANEXO C - Resultados extrações de MES	132
ANEXO D - Resultados do ΣMES, SVA, (ΣMES-SVA), (ΣMES-SVA)/f_{Co}	139
ANEXO E - Resultados de metais nos sedimentos segundo Jesus <i>et al.</i> (2009)	140
ANEXO F - Condições instrumentais otimizadas	142
ANEXO G - Resultados dos testes estatísticos	143

1. INTRODUÇÃO

1.1. ESTUÁRIOS

Os estuários são acidentes geológicos transitórios, próprios de um período geológico relativamente recente, que ocorreu após a elevação do nível do mar. Os estuários das planícies costeiras ao longo do mundo foram formados por rios que abriram vales através das planícies durante o último período glacial, que terminou há cerca de 10 a 12 mil anos (YÁÑEZ-ARANCIBIA, 1987). Apresentam grande importância ecológica, por serem locais de desova, crescimento e alimentação de muitas espécies marinhas, das quais várias possuem valor comercial (EDGAR *et al.*, 1999). Além disso, exportam detritos e nutrientes para águas costeiras e são utilizados como áreas de lazer e recreação (DINIZ & MEYER, 2004; ARRIOLA *et al.*, 2006; MEDEIROS *et al.*, 2007).

O conceito de estuário não é até o momento um ponto de concordância assim como a sua classificação e muitos sistemas e tipologias de classificação foram desenvolvidos em poucas décadas, o que dificulta a criação de um sistema definitivo. Apesar da sua finalidade específica, a maioria das caracterizações é baseada em descrever os atributos que podem ser medidos e que, quando combinados, ajudam a definir a natureza de um estuário específico. Desta forma, alguns conceitos podem ser apresentados para uma melhor compreensão dos vários sistemas existentes, mas longe de abranger os vários tipos de classificação e definições.

I) **Barroso e Dias Jr (1997)**: os estuários estão localizados na foz de rios junto ao ambiente marinho e possuem como características sua natureza dinâmica e variável, compondo sistemas abertos à matéria com subsídios energéticos naturais.

II) **Fairbridge (1980, apud YÁÑEZ-ARANCIBIA, 1987)**: considera os estuários como um braço de mar que se estende por um vale tão longe quanto permita o limite superior da maré e geralmente é dividido em três setores: a) estuário baixo ou marinho, com livre ligação com o mar; b) estuário médio, com forte mistura da água do mar e da água doce; c) estuário superior ou fluvial. A Figura 1 mostra um diagrama com o limite de influência da maré, o limite de intrusão salina e o limite de

influência da pluma estuarina na plataforma interna. As fronteiras são zonas de transição e funcionalmente ativas e por isso variam com a época do ano, condições climáticas e de marés.

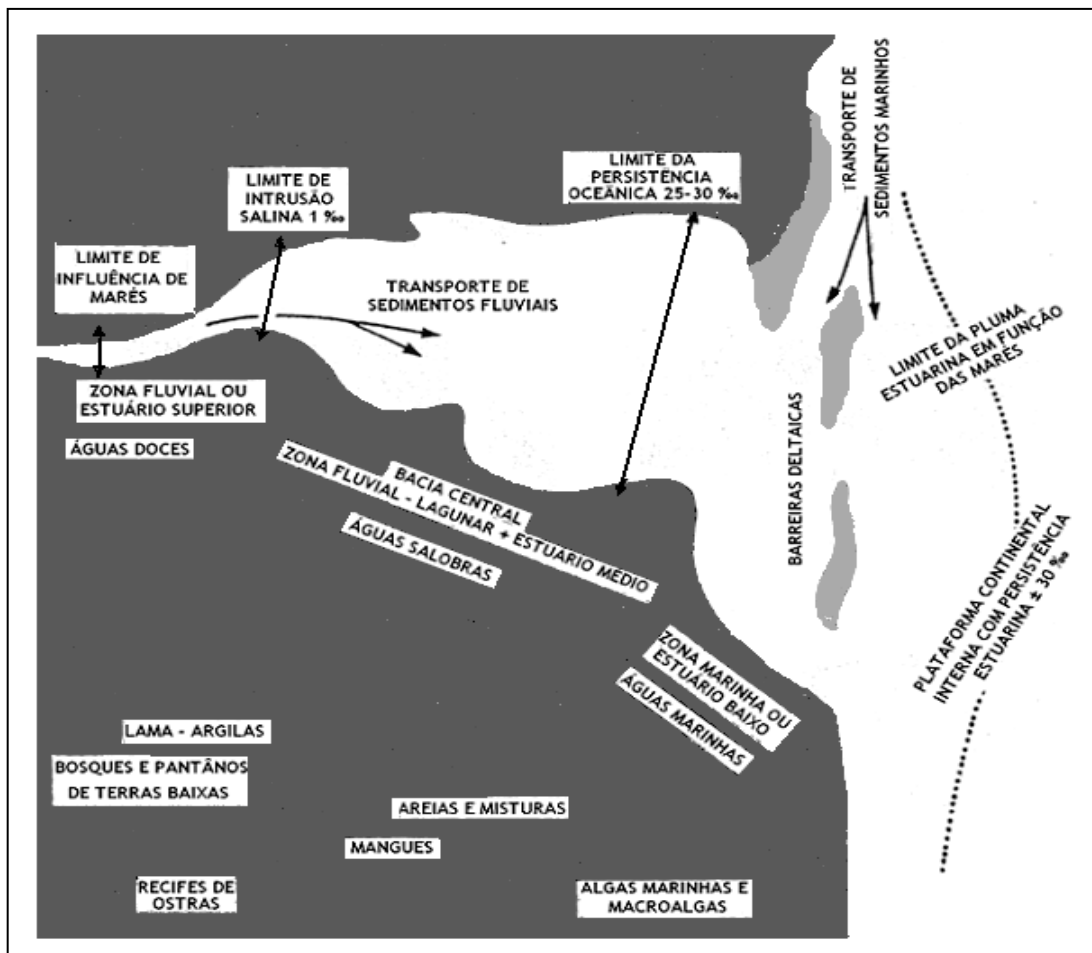


Figura 1 – Médio ambiente lagunar - estuarino baseado em conceitos de Day e Yáñez-Arancibia (1982) e de Kjerfve.

Fonte: Yáñez-Arancibia (1987).

III) **Pritchard (1952, apud LESSA, 2009)**: a classificação baseia-se nos padrões de variação de salinidade. A classificação divide os estuários em: a) de cunha salina; b) parcialmente misturados; e c) verticalmente homogêneos. Nos estuários de cunha salina, uma pequena amplitude de maré coexiste com um grande caudal fluvial, visto que às águas do mar são mais densas que as águas do rio, as águas fluviais se sobrepõem as águas do mar. Nos estuários parcialmente misturados, o caudal do rio é relativamente fraco e a mistura entre água doce e salgada é muito mais intensa, e, para restabelecer o equilíbrio, há uma substituição por nova água salgada. Finalmente, os verticalmente homogêneos podem não ter variações de salinidade na vertical, mas apresentam variações intensas na horizontal (ARAÚJO, 2009). A

Figura 2 apresenta os três tipos de estuários definidos por Pritchard quanto à salinidade.

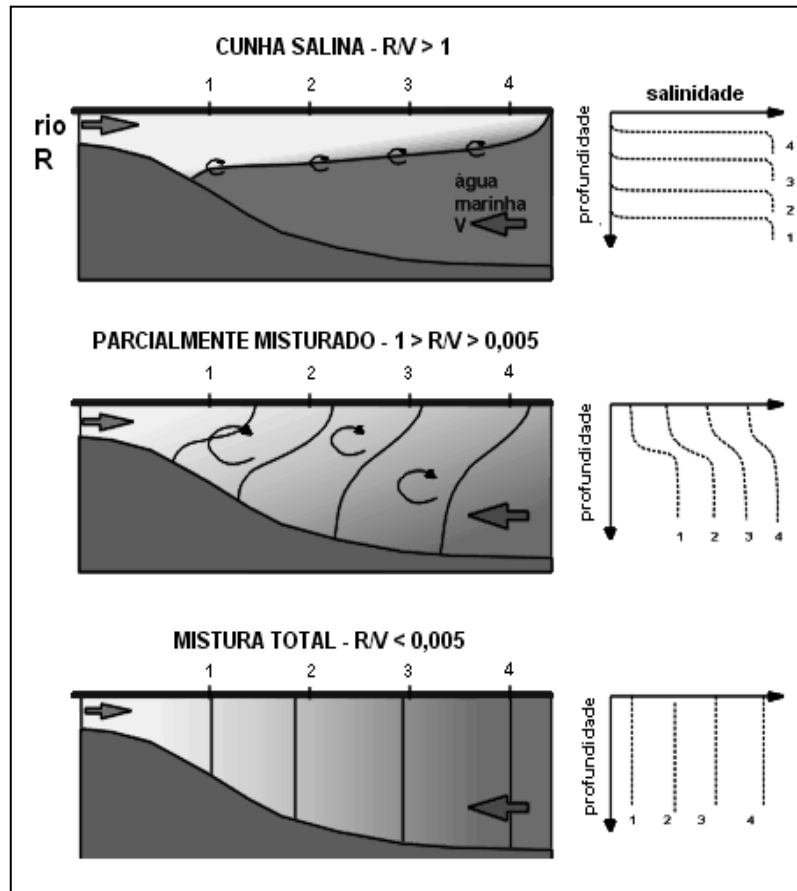


Figura 2 – Classificação de acordo com salinidade por Pritchard (1952).

Fonte: Lessa (2009).

IV) **Davis (1973, apud KJERFVE, 1990)**: os ambientes costeiros são descritos como partes de um contínuo tipo geomorfológico de deltas, via estuários e lagunas. Esta classificação pode ser observada na Figura 3.

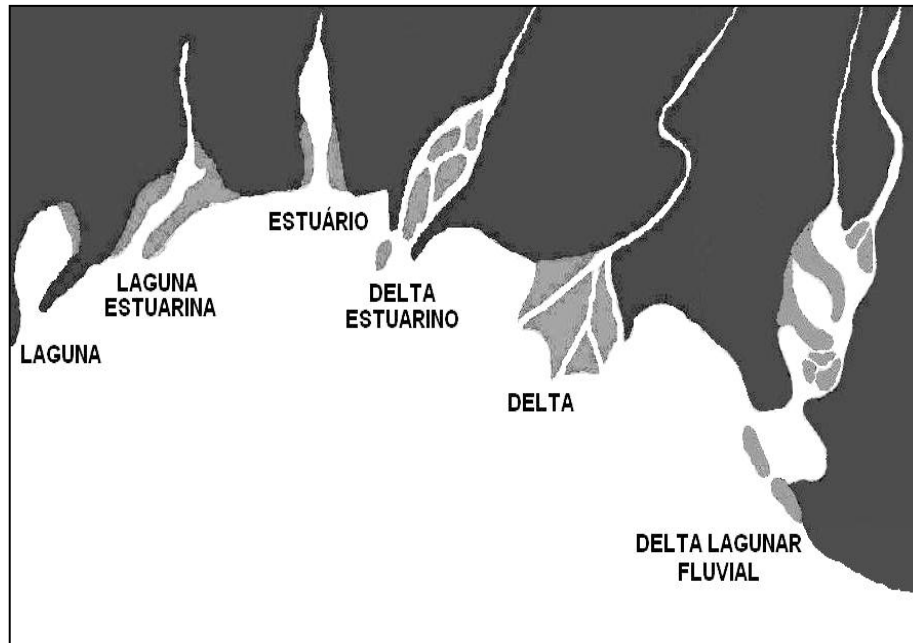


Figura 3 – Sistemas Costeiros por Davis (1973) e Kjerfve (1989).
 Fonte: Yáñez-Arancibia (1987).

V) **Kjerfve (1989, apud KJERFVE, 1990):** desenvolveu uma definição funcional para estuários de acordo com a geomorfologia (Figura 4) e os dividiu em 3 tipos principais: a) Vale do rio inundado, que consiste por deltas dominados por rios e com baixas amplitudes de maré; b) Fiorde que são dominados por marés; e c) Laguna costeira que são dominadas por ondas e com descargas fluviais relativamente baixas.



Figura 4 – Diagrama dos principais tipos de estuários.

Fonte: Kjerfve (1990).

Outras classificações são encontradas na literatura e cada uma faz considerações sobre uma ou outra característica dos estuários, tais como: o balanço salino, a circulação, estratificação etc. Do ponto de vista operacional, a definição é dada de acordo com a abordagem utilizada para o estudo de um determinado corpo d'água.

1.2. MANGUEZAIS

As primeiras referências aos manguezais são atribuídas ao general Nearco e datam de 325 a.C. (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). O termo manguezal é utilizado para indicar uma variedade de comunidades costeiras tropicais dominadas por espécies vegetais, arbóreas ou arbustivas que conseguem crescer em solos com alto teor de sal. A palavra mangue é dada como originária do vocábulo malaio *manggimanggi* e do inglês *mangrove*, que servem para descrever as espécies vegetais que vivem no manguezal. Entretanto, os termos são comumente utilizados para referir-se tanto a uma planta individual do mangue como ao habitat no qual ela vive.

Os manguezais são uma região de transição entre os ambientes terrestres e marinhos, e típicos de regiões tropicais e subtropicais. São um ecossistema especial que se desenvolve em zonas litorâneas associado a terrenos baixos, planos e regiões estuarinas, às margens de lagoas ou ao longo de rios e canais naturais, em áreas encharcadas, salobras e calmas, com influência das marés sem que sejam atingidos pela ação direta das ondas (ROSSI & MATTOS, 2002). Para um melhor desenvolvimento, o manguezal depende de cinco requisitos: a) clima tropical, com temperatura média do mês mais frio superior a 20°C; b) substratos predominantemente lodosos, constituídos de silte e argila e alto teor de matéria orgânica; c) áreas abrigadas, livres da ação de marés fortes; d) presença de água salobra ou salgada; e e) elevada amplitude de marés (WALSH, 1974, apud SILVA *et al.*, 2005; FONSECA & ROCHA, 2004).

Os manguezais, ao longo da costa brasileira, apresentam-se com características estruturais bastante distintas e, no geral, é reduzido o número de espécies vegetais que compõem os nossos manguezais, se comparadas a outras regiões tropicais do globo terrestre. Entre as espécies dominantes de porte arbóreo, há: *Rhizophora*

mangle (mangue vermelho), *Laguncularia racemosa* (mangue branco) e *Avicennia schaueriana* (mangue siriúba) (FONSECA & ROCHA, 2004). As plantas dos manguezais possuem adaptações especiais que permitem que cresçam em solos macios, salgados, deficientes de oxigênio, algo que a maioria das outras plantas não pode fazer (LOVELOCK, 2003).

Os nutrientes carregados pelos rios, marés, chuvas e pelo *runoff*¹ da zona circunvizinha são distribuídos sobre o solo do manguezal e daí retirados por processos físicos, químicos e biológicos, incorporando-se aos sedimentos e/ou sendo absorvidos pelo metabolismo vegetal ou animal. Os manguezais dependem principalmente de condições edáficas², sendo que um dos fatores limitantes é o baixo teor de oxigênio. O substrato rico em matéria orgânica é incompletamente decomposto, e pela ação das bactérias anaeróbicas se decompõe liberando ácido sulfídrico, que é o responsável pelo cheiro típico dos manguezais lodosos (SANT'ANNA & WHATELY, 1981).

Este ecossistema está presente nos quatro continentes e em seis regiões geográficas do planeta. As regiões de maior ocorrência são América Central e Caribe, Índia, Península da Indochina, Brasil e Austrália. O Brasil apresenta uma grande área territorial e os manguezais abrangem do estado do Amapá a Santa Catarina, ocupando uma fração significativa do litoral brasileiro - cerca de 92% da linha de costa (MONTEIRO *et al.*, acesso em 15 dez. 2008). A área de cobertura é calculada como de 1,38 milhão de hectares de manguezais, (KJERFVE & LACERDA, 1993, apud BERNINI & REZENDE, 2004), algo em torno de 13.800 km², mas, segundo Yokoya (1995), os dados são divergentes e, dependendo da fonte, podem-se encontrar valores de 10.000 a 25.000 km².

Especificamente, o estado do Espírito Santo possui uma grande região de estuários e manguezais que ocupam área aproximada de 70 km², e abrangendo desde o riacho Doce, no extremo norte, até o rio Itabapoana. Tais manguezais estão

¹ *Runoff* refere-se a todos os processos que culminam com fluxo no canal perene de uma dada bacia. A palavra runoff não discrimina os vários processos ou *timing* da água coletada numa bacia, de forma que uma terminologia mais precisa deve ser usada para descrever os componentes do fluxo de água no canal de drenagem (SOARES, 2000).

² Relativo ao solo, especialmente em sua relação com os fenômenos biológicos (ABL, 2008)

incluídos na unidade fisiológica que se estende desde o Recôncavo Baiano até, Cabo Frio, no Rio de Janeiro (SILVA *et al.*, 2005). São do estado do Espírito Santo os primeiros escritos sobre manguezais, nos quais o padre José de Anchieta cita os manguezais da Capitania de São Vicente [atual estado do Espírito Santo] nos anos de 1554 a 1594 (SCHAEFFER-NOVELLI & CINTRON-MOLERO, 1994).

1.2.1. A Importância dos Manguezais

Uma das primeiras referências feitas sobre os usos dos manguezais data de 1230 d.C. e faz menção da sua utilização para produção de tanino, como combustível, e do uso das mudas da *Rizophora* como alimento em tempos de fome (AIMS, 2008a). Evidências arqueológicas demonstram a utilização da madeira de mangue como combustível na América Central, em período anterior à chegada dos espanhóis, e na América do Sul possivelmente as civilizações pré-colombianas usaram o manguezal para atividades de subsistência (MACINTOSH & ZISMAN, 1999). No tocante ao estado do Espírito Santo, Gimenes (1996) acredita-se que a ocupação do litoral de Santa Cruz, município de Aracruz, pelos primeiros grupos humanos, tenha ocorrido por volta de 1480 e 1435 a.C., e a principal característica desta época é a utilização dos recursos dos manguezais para alimentação e adaptação ambiental.

Os manguezais atuam como filtros importantes dos materiais que se movem entre a terra e o mar, prendendo o sedimento, os nutrientes, e os poluentes, impedindo sua introdução direta em ecossistemas marinhos sensíveis. Servem como berçário para uma variedade de organismos marinhos, estuarinos e de água doce. Contribuem para a estabilização da linha costeira com a consolidação de sedimentos e são reguladores do ciclo hidrológico (USGS, 2004; UNESCO, 1998; GIMENES, 1996; KATHIRESAN & BINGHAM, 2001; QURESHI, 1990). Auxiliam no desenvolvimento socioeconômico, como fonte de recursos vegetais, os quais são utilizados principalmente como madeira para construção e combustível, como fonte de recursos explorados por meio da pesca e da caça e no enriquecimento da beleza paisagística, que favorece a exploração turística (CAVALCANTI, 2008).

Economicamente, os manguezais possuem função destacada na atividade pesqueira, pois dois terços dos peixes consumidos pela população mundial dependem das zonas úmidas em algum estágio do seu ciclo de vida (UNESCO, 1998). Especificamente nos manguezais, da *Queensland* (Austrália), biólogos estimam que 75% do pescado de peixes e camarões passem algum estágio de suas vidas neste ecossistema (AIMS, 2008b). Silva *et al.* (1994) reforçam a ideia ao considerar os manguezais como um dos principais responsáveis pela manutenção da atividade pesqueira em inúmeras áreas tropicais.

Na indústria farmacêutica, área de grande interesse mundial, que gera grandes somas de divisas e que por isso são investidos enormes capitais em pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, o tanino, por possuir dois grupos fenólicos condensados e hidrolisáveis, pode ser utilizado para a síntese de certos medicamentos, além de ter sido demonstrado o seu valor potencial como agente citológico, antimicrobiano e antineoplásico (AIMS, 2008c).

Os manguezais têm sido utilizados para tratamento de esgoto doméstico e industrial por ser um método simples, de baixo custo e baixa manutenção (CLOUGH *et al.*, 1983; HARBISON, 1986; CONLEY *et al.*, 1991, apud TAM, 1995) e anteriormente já foram utilizados como estações de tratamento terciário para remover nitrogênio e fósforo após a aeração ou processos de lodo ativado (CORREDOR & MORELL, 1994). Entretanto, a utilização para estes fins tem sido tema de várias pesquisas que visam avaliar o impacto sobre a flora e a fauna.

Fato às vezes pouco considerado é a importância para a subsistência de boa parte da população menos favorecida das regiões costeiras, uma vez que o manguezal proporciona boa parte das proteínas (mariscos e peixes) para alimentação e gera rendas com a cata de caranguejos, ostras etc. Tal atividade é notadamente marcante no Espírito Santo onde se encontra a formação de associações específicas como a Associação dos Catadores e Associação das Desfiadeiras do Bairro Ilha das Caieras (ambas no município de Vitória). Culturalmente, pode-se citar as famosas panelas de barro, que integradas à culinária capixaba, têm o tanino como suporte indispensável na etapa de pintura do processo de fabricação. Tais panelas são produzidas artesanalmente há mais de 400 anos no estado e fazem parte de sua tradição.

Os manguezais, ao contrário de outros ecossistemas marginais, são altamente produtivos e interagem intensamente com os outros ecossistemas. Os mecanismos naturais das florestas de manguezais são dissipadores de metais pesados e provavelmente de outros compostos tóxicos ou agem como uma zona tamponada entre a terra e mar (VANNUCCI, 2001).

A despeito das referências dos usos dos manguezais serem extensas e o Brasil apresentar uma distribuição de manguezais, ao longo de quase toda costa, pouca importância tem sido dada a estes ecossistemas, a sua verdadeira função e ao seu valor destacado na economia, no equilíbrio ambiental e na cultura.

1.3. SEDIMENTOS

Os sedimentos são formados de materiais detríticos provenientes do continente e de substâncias extraídas por processos químicos, físicos ou biológicos. Constituem-se componente integral de ecossistemas aquáticos, fornecendo o habitat, alimentação, desova e crescimento para muitos organismos aquáticos. Servem também como reservatórios de poluentes e conseqüentemente atuam como uma fonte potencial de poluentes para a coluna d'água, aos organismos e aos consumidores finais destes organismos. Estes poluentes podem ter origem de um número grande de fontes tais como: lançamento de esgotos domésticos e industriais, escoamento superficial urbano e agricultura, operações em sistemas portuários etc. (USEPA, 2001).

Nos manguezais, a força das marés é branda e a velocidade das correntes é baixa, favorecendo intensa deposição de sedimentos finos e matéria orgânica. O substrato assim originado tem consistência pastosa, é pouco compactado, alagadiço, rico em matéria orgânica, pouco oxigenado e sujeito a períodos alternados de inundação e drenagem, conforme a variação das marés (ROSSI & MATTOS. 2002).

Para Power e Chapman (1992, apud MARQUEZ, 2001) são quatro os componentes principais nos sedimentos: a) a água intersticial que está intimamente misturada às partículas do sedimento que, em geral, contribui com cerca de 50% do volume total; b) fase inorgânica constituída de fragmentos de rochas e minerais e que controla a

disponibilidade de muitos metais na forma iônica divalente; c) fase orgânica que constitui uma pequena porção do sedimento e controla a absorção e disponibilidade de vários contaminantes não iônicos e metais e d) materiais oriundos de atividades antrópicas no qual estão incluídos os metais contaminantes. Os sedimentos do manguezal possuem de três a quatro vezes mais matéria orgânica (sendo mais reativa no sedimento de manguezal) que o sedimento continental (SANTOS, 2007).

Os sistemas aquáticos apresentam composição altamente complexa e as interações possíveis em tal mistura são inumeráveis e frequentemente resultam em produtos de difícil caracterização. Em sistemas aquáticos de regimes não turbulentos esses elementos podem interagir com outros solutos, formando complexos e permanecendo na forma dissolvida. Podem também se unir às partículas orgânicas e inorgânicas por meio de adsorção e assimilação por micro-organismos, ficando, nesse caso, na forma particulada. A adsorção é geralmente o processo predominante pois os metais têm afinidades fortes para oxi-hidróxidos do ferro e do manganês, com a matéria orgânica e com os minerais da argila. Como consequência, os metais tendem a acumular nos sedimentos de fundo (MALLMANN & SCHENATO, 2008; AOCl, 2009).

O principal meio de transporte dos metais na água é através do material particulado em suspensão que se depositará nos sedimentos de fundo. Uma vez associado ao particulado, o metal pesado pode sedimentar-se no fundo do corpo d'água e retornar à forma dissolvida por intermédio da mineralização da biota, dessorção ou ressolubilização ou pode sofrer ressuspensão provocando mudanças em algumas condições geoquímicas, ocasionando a liberação dos componentes metálicos para a coluna d'água. A fase dissolvida circula no estuário podendo receber contribuições das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito, e, dependendo do equilíbrio com o leito, é exportada para o oceano. (MALLMANN & SCHENATO, 2008; MACHADO, 2007). A Figura 5 ilustra o transporte de poluentes em estuário, indicando os diferentes processos que ocorrem com a entrada de um determinado poluente.

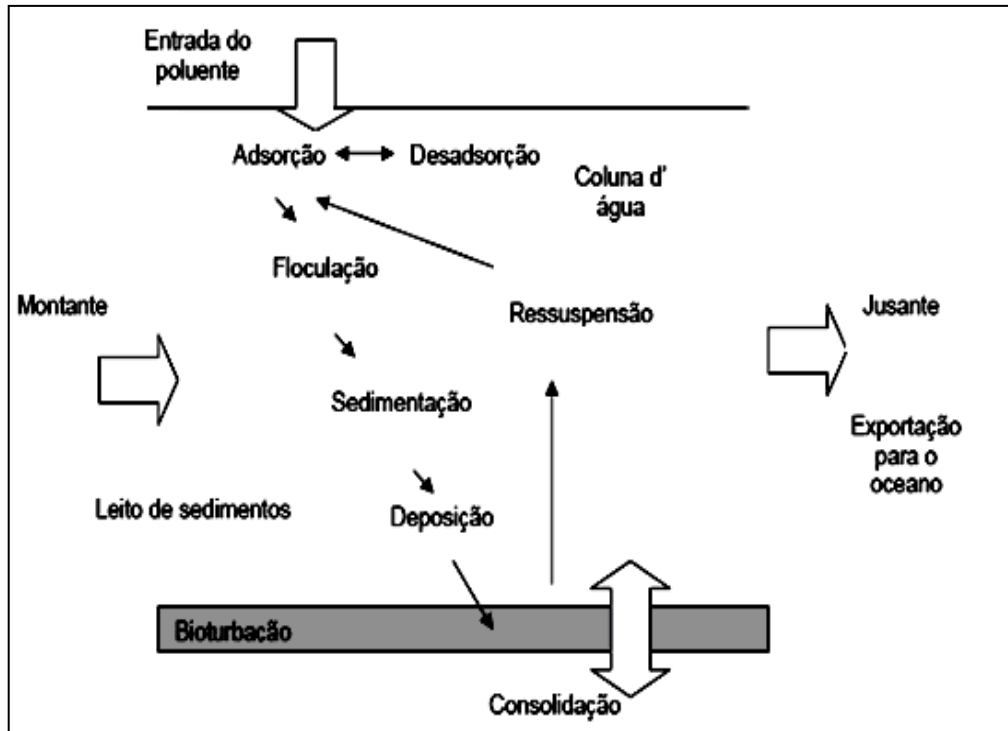


Figura 5 – Transporte de poluentes em estuário.
 Fonte: Machado (2007).

1.4. METAIS-TRAÇO

O metal é um elemento caracterizado por uma tendência em ceder elétrons e que tem condutividade térmica e elétrica elevada. Os metais são sólidos (com exceção do mercúrio), geralmente dúcteis, maleáveis e podem formar ligas (KOTZ; TREICHEL JR, 2002). Dentro do grupo dos metais existe um grupo denominado “metais pesados”. O termo “metais pesados” foi usado pela primeira vez, em 1936, pelo dinamarquês Niels Bjerrum que definiu esta classe de elementos em função da densidade (SANTANA, 2008), isto é, os “metais pesados” são os elementos metálicos com densidade alta comparada com os outros metais (BAIRD, 2002). Adriano (1986, apud Oliveira *et al.*, 2005) designa como metais pesados o grupo de elementos que ocorre em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g/cm^3 . No entanto, a densidade acima referida tem sido controversa em várias publicações.

Lasat (2000) prefere uma definição baseada no número atômico ao considerar que são elementos com propriedades metálicas e número atômico maior do que 20, e os

metais pesados contaminantes mais comuns são o Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn. De acordo com a IUPAC (2002), durante duas décadas o termo “metal pesado” tem sido amplamente utilizado para se referir a um grupo de metais e semimetais que estão associados com contaminação e são potencialmente tóxicos ou ecotóxicos. Contudo, existe uma tendência para assumir os “metais pesados” e seus compostos como tendo alta toxicidade e propriedades ecotóxicas, mas o fato não tem base em dados químicos ou toxicológicos e o termo “metal pesado” perde o sentido. A fim de evitar o uso do termo “metal pesado”, é necessária uma nova classificação baseada na tabela periódica que reflita o entendimento químico e permita que os efeitos toxicológicos sejam preditos (IUPAC, 2002).

Esteves (1998, apud MARIANI, 2006) considera a utilização do termo elemento-traço mais apropriado do que “metal pesado”, opinião que é compartilhada por Guilherme e Marchi (2005). Metal-traço é um metal encontrado em baixa concentração, frações de parte por milhão (ppm), ou menos, em algumas fontes específicas, tais como solos, plantas, tecidos, água subterrânea etc. Entretanto, o termo, em alguns momentos, tem sido confundido com o baixo conteúdo nutricional em um organismo específico (IUPAC, 2002).

1.4.1. Toxicidade dos Metais Pesados

A maioria dos elementos químicos está envolvida em ciclos fechados na natureza, em concentrações que não causam efeitos nocivos aos organismos. Todavia, a introdução de substâncias químicas nesses compartimentos pode ocasionar a sua bioacumulação na cadeia alimentar nos ambientes aquáticos e terrestres, onde a exposição crônica à baixa concentração de metais pesados resulta em disfunções imunológicas (CARDOSO *et al.*, 2001; VIRGA *et al.*, 2007).

O organismo apresenta um mecanismo homeostático que mantém as concentrações dos elementos-traço essenciais a níveis aproximadamente constantes no organismo. A absorção dos elementos essenciais faz com que sua atividade benéfica cresça com a concentração, até atingir um nível de saturação, determinado por esse mecanismo e todo o excesso é eliminado; entretanto, se a concentração se eleva a

ponto de tornar o mecanismo de defesa ineficiente, o caráter tóxico se manifesta (TURCI, [s.d.]).

Os metais pesados afetam gravemente as funções celulares fundamentais por mecanismos complexos nem sempre bem conhecidos. Modificam as estruturas celulares, as enzimas e substituem metais cofatores de atividades enzimáticas. A toxicidade dos metais relaciona-se com pelo menos três tipos de influências: a) interação com metais essenciais por afinidade eletrônica; b) bloqueio de grupos funcionais essenciais à atuação de uma biomolécula; c) inibição enzimática de proteínas com grupos SH⁻, modificações na conformação de sítios ativos e na estrutura quaternária de proteínas (VIRGA *et al.*, 2007; FERRER, 2003).

Os processos de acumulação nos organismos envolvem: a) a bioconcentração, que é o processo pelo qual uma substância química é absorvida do ambiente aquático pelo organismo através das superfícies respiratórias e dérmicas; b) a bioacumulação ou a exposição ao contaminante por meio da dieta alimentar; e c) a biomagnificação, é um fenômeno pelo qual uma substância química acumula numa dada espécie de acordo com o seu nível trófico na cadeia alimentar. Já a eliminação do contaminante do organismo pode ocorrer por troca respiratória, excreção fecal, biotransformação metabólica do contaminante de origem e diluição resultante do crescimento (COSTA *et al.*, 2008).

A toxicidade dos compostos metálicos se diferencia da maioria das moléculas orgânicas e depende da característica do elemento metálico em questão. A toxicidade depende das modificações toxicocinéticas derivadas do tipo de molécula, e um dos fatores que influem na toxicidade é o estado de valência no qual o elemento metálico se encontra (FERRER, 2003). A biodisponibilidade, a toxicidade e a dependência das espécies nos fenômenos de transporte estão relacionadas à forma química da substância. Por isso, a determinação da concentração total de um metal pesado em uma amostra de água oferece informação relativa sobre a sua toxicidade. (BISINOTI *et al.*, 2004).

A Teoria do Equilíbrio de Partição utiliza cinco metais pesados nas suas considerações, que são: o chumbo, cobre, o cádmio, o zinco e o níquel.

1.4.2. Chumbo

O chumbo é conhecido desde a antiguidade e pode ser facilmente obtido da galena (PbS) mediante aquecimento ao ar para conversão em PbO e posterior redução do óxido com coque. Sua durabilidade e maleabilidade o tornam útil na indústria da construção na fabricação de tintas, plásticos, soldas, eletrodeposição, entre outras. Atualmente, é usado principalmente em eletrodos de baterias recarregáveis (ATKINS & JONES, 2006).

É um elemento não essencial que se acumula nos solos e sedimentos e é o principal poluente dos ecossistemas aquáticos e terrestres. A Figura 6 apresenta as diversas fontes que contribuem para a poluição do ambiente pelo chumbo.

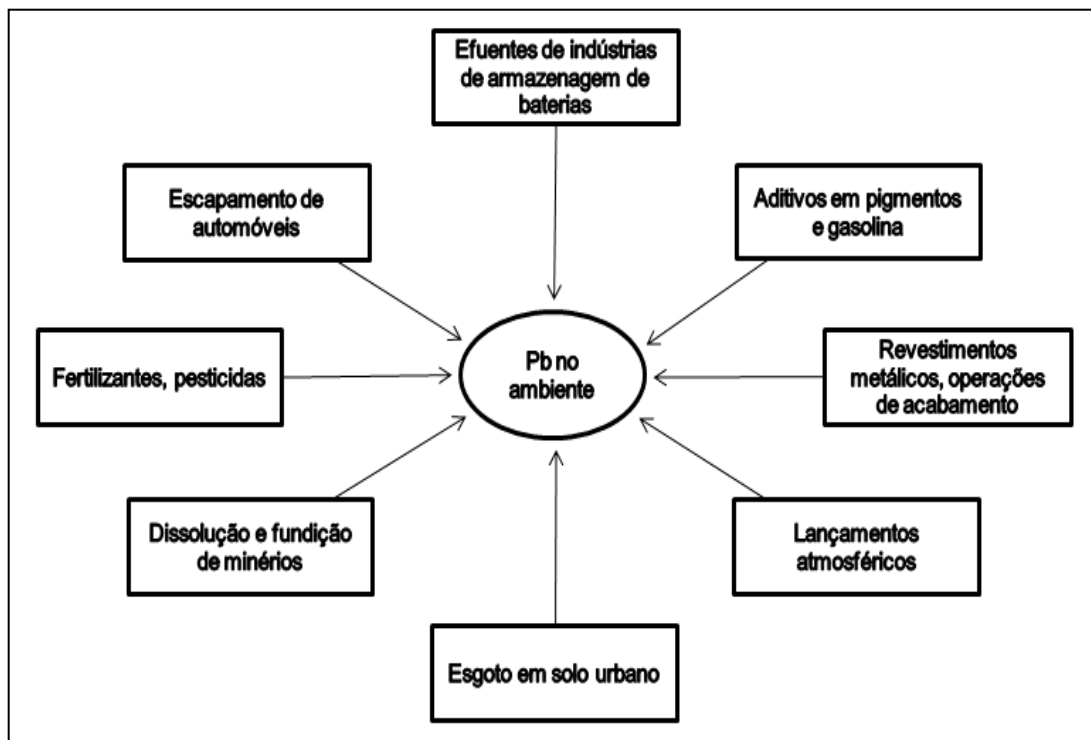


Figura 6 – Fontes de poluição por chumbo no ambiente.
 Fonte: Adaptado de Dubey & Sharma (2005).

O metal, mesmo em baixas concentrações, pode interferir em diversas partes do metabolismo e causar intoxicações que, quando crônicas, são denominadas de saturnismo ou plumbismo. A primeira intoxicação ocupacional foi descrita em 370 a.C.; posteriormente, se tornou-se comum no século XIX e no início do século XX, sendo que, em 1883, na Inglaterra, foi elaborada a primeira legislação com relação à proteção de trabalhadores expostos (NUNES *et al.*, 2004). É depositado nos rios,

lagos e oceanos com os lançamentos atmosféricos e escoamento superficial do solo, alcançando as superfícies das águas e depositando-se por adsorção, aos sólidos suspensos e nos sedimentos, onde tem sido descrita a transformação do chumbo inorgânico em chumbo tetrametila (PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

O chumbo afeta vários órgãos e sistemas do corpo humano, e tem efeitos biológicos, neurológicos, endocrinológicos, gastrointestinais, cardiovasculares, hematológicos, renais, sobre o crescimento, o desenvolvimento, a reprodução, e é, ainda, possivelmente carcinogênico. As alterações subcelulares e os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento se mostram os mais críticos (MOREIRA & MOREIRA, 2004).

Na criança, o sistema nervoso e digestório são mais vulneráveis a alterações já ela tem a tendência de explorar novas experiências através do contato bucal (SILVA *et al.*, 2007). Após a absorção, o metal não é distribuído de forma homogênea no organismo, e o osso armazena cerca de 90% do chumbo na forma de trifosfato (MAVROPOULOS, 1999). A biotransformação, no corpo humano, é feita parcialmente no fígado onde apenas os compostos orgânicos, chumbo tetraetila e tetrametila são desalquilados, dando origem principalmente ao chumbo trialquilado (LEITE, 2006). Cerca de 90% do chumbo que foi ingerido, e que não foi absorvido, é excretado pelas fezes e aproximadamente 75% são eliminados via urina; pequenas quantidades de chumbo podem ser também eliminadas através do suor, saliva, unhas, cabelo e leite materno.

Em sistemas aquáticos, o comportamento de compostos de chumbo é determinado principalmente pela hidrossolubilidade. Concentrações de chumbo acima de 0,1mg/L inibem a oxidação bioquímica de substâncias orgânicas e são prejudiciais aos organismos aquáticos inferiores. Nas plantas, o chumbo é facilmente absorvido e acumulado causando vários sintomas de toxicidade, reduzindo o crescimento, clorose, inibição da fotossíntese, a permeabilidade da membrana, balanço hídrico, entre outros (DUBEY & SHARMA, 2005).

1.4.3. Cobre

A palavra cobre é derivada de *cuprum*, que significa metal da ilha de Chipre, onde foi descoberto em estado natural durante a Antiguidade. Atualmente, é obtido através de minérios, entre os quais os mais divulgados são os sulfurados. Apresenta estado de oxidação +1, +2 e +3 e elevadas condutividades elétricas e térmicas. É utilizado frequentemente em ligas metálicas, e os sais de sulfato e óxidos são usados como pesticida. O sulfato de cobre tem amplo uso no controle de algas nos reservatórios de água e é ainda incorporado a tintas e preservativos de madeiras (COSTA, 2001).

É um micronutriente essencial ao crescimento, devido à ação em certos processos enzimáticos que atuam na formação de tecidos de conexão, no metabolismo do ferro, no metabolismo de neurotransmissores e no sistema nervoso central; no entanto seu excesso o torna tóxico para o homem e organismos aquáticos. Altas doses podem acarretar, no homem, irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos, renais, perturbação do sistema nervoso e depressão.

Por sua vez, a deficiência de cobre é rara nos indivíduos saudáveis e surge com maior frequência nas crianças prematuras ou naquelas que estão se recuperando de uma desnutrição grave. (MERCK, 2009). No corpo humano, o cobre é um dos principais metais de transição, e os teores mínimos em vários fluidos devem estar em 720 µg/L no soro, 750 µg/L no plasma, 710 µg/L nos eritrócitos, 100 µg/L na saliva e 60 µg/L, no fluido espinhal (MASSABNI *et al.*, 1996). A Figura 7 apresenta a circulação simplificada do metal pelo organismo.

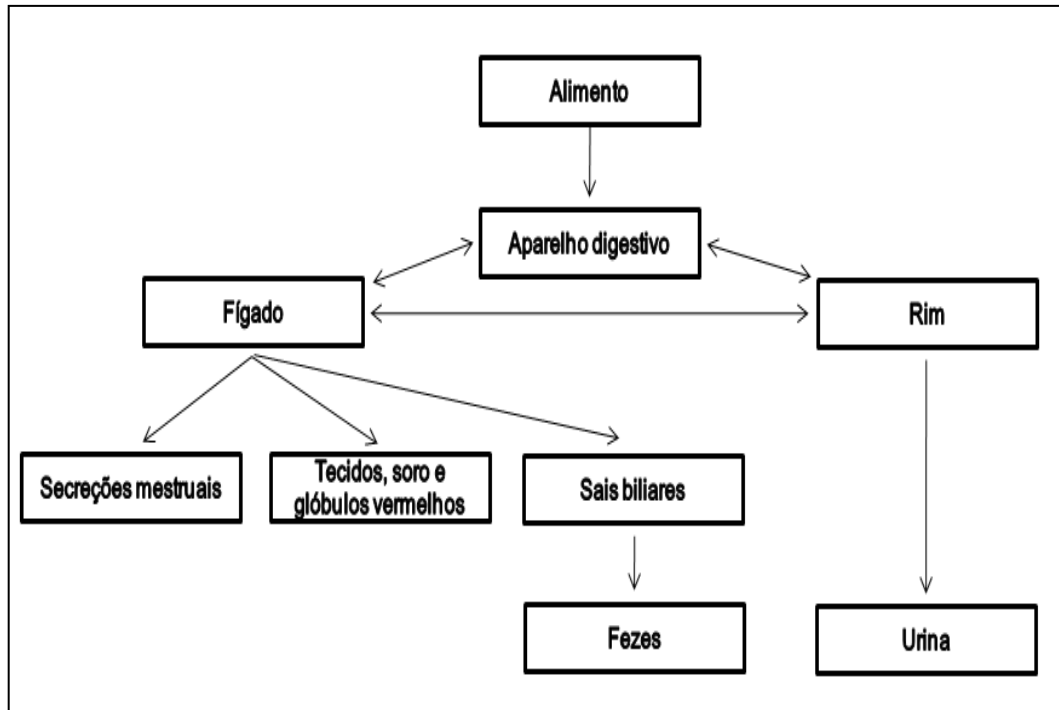


Figura 7 – Esquema simplificado da circulação de cobre pelo organismo.
 Fonte: Massabni *et al.* (1996).

O fígado, que é o principal órgão de distribuição dos mamíferos, faz o sequestro do cobre e o distribui por meio do sangue para os outros tecidos. O transporte do fígado para os tecidos periféricos aparentemente envolve a ceruloplasmina, albumina, transcuroproína ou aminoácidos (PEDROZO & LIMA, 2001).

Testes toxicológicos têm sido feitos para estudar os efeitos e mecanismos de ação do cobre e outros metais sobre os seres vivos. Avaliação de um banco de dados de testes de toxicidade aguda, contendo mais de 500 valores para *D. magna*³ e 70 para *D. rerio*⁴ mostrou que a *D. rerio*, é mais sensível do que a *D. magna* ao sulfato de cobre em testes agudos (MARTINS *et al.*, 2007, apud MAGALHÃES & FILHO, 2008). A exposição de camarões ao cobre causa aumento na susceptibilidade do *L. vannamei* a *Vibrio alginolyticus*, agente etiológico de doenças infecciosas que atingem viveiros de cultivo de camarão (YEH *et al.*, 2004, apud LOPES, 2006). A biodisponibilidade e a toxicidade do cobre sofrem influência das características

³ É um crustáceo planctônico. Os crustáceos planctônicos constituem importante elemento de ligação da cadeia alimentar aquática entre bactérias, algas e protozoários de um lado e de pequenos e grandes predadores (principalmente peixes).

⁴ Peixe com nome popular de *zebrafish* ou paulistinha (BRESOLA, 2007).

físico-químicas da água, bem como a concentração de matéria orgânica dissolvida e particulada.

Nas plantas, as atividades do cobre manifestam-se na síntese da clorofila e na atividade de algumas enzimas. Embora não exista na clorofila, o cobre é indispensável à sua produção, e a sua deficiência provoca deficiências fotossintéticas e incapacidade de produção de sementes.

1.4.4. Cádmio

É um metal branco prateado, maleável e dúctil e forma íons divalentes incolores (VOGEL, 1981), é bom condutor de calor e eletricidade e não se deixa atacar por hidróxidos cáusticos nem pela água. Foi descoberto em 1817 por Friedrich Strohmeyer em impurezas no carbonato de zinco. O único mineral específico importante é o raro sulfeto de cádmio (*greenockite*) que contém cerca de 78% do metal e a quase totalidade do cádmio é obtida como subproduto do processamento de minérios de zinco, cobre e chumbo. Tem sido largamente utilizado em baterias, células voltaicas, lubrificantes, em praguicidas e como pigmento de tintas.

O cádmio é um metal não essencial e tóxico mesmo em níveis de traço, devido a sua capacidade de formar complexos com substâncias orgânicas. Os efeitos desses poluentes podem ser letais ou subletais para todos os componentes da biota, tais como *fitoplâncton*, *zooplâncton*, *benthos*, pássaros e seres humanos (SILVA *et al.*, 2005). A toxicidade pode ser resultado da habilidade em formar complexos com a glutathione que causa estresse oxidativo, por competir com o zinco por sítios de ligações protéicas, por causar quebras nas fitas de DNA ou por inibir a via associada ao reparo de erros no empareamento de bases do DNA (LAUER JÚNIOR, 2007).

No solo, pode ser adicionado por meio de restos de metais fundidos com zinco, resíduos de pneus, óleos combustíveis, fertilizantes, lodo de esgoto e lixo urbano (DIAS, 2006 & FURTADO, 2005, apud BARANDAS *et al.*, 2007). A persistência e a mobilidade de cádmio no solo são determinadas pela extensão de adsorção pelas partículas do solo. Por isso, é importante determinar os atributos do solo que afetam a adsorção, tais como: pH, matéria orgânica, argila e óxidos de ferro (DIAS, 2006).

A ingestão de alimentos ou de água contaminada são as maiores fontes de contaminação. Quando ingerido, pode se acumular, principalmente, nos rins e fígado, com uma vida biológica de 10 a 30 anos, sendo lenta a excreção pelo organismo humano. Os efeitos tóxicos provocados compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar (DIAS & MORAES FILHO, 2006). Quando da exposição ocupacional ao ruído e aos fumos de cádmio, observa-se alteração auditiva mais acentuada do que a exposição isolada ao ruído (ABREU & SUZUKI, 2002).

Nas plantas, o cádmio é facilmente absorvido e translocado e tem efeito cumulativo principalmente nas raízes. Entretanto, nas plantas aquáticas, as folhas estabelecem contato direto com a solução de absorção que contém o metal pesado e, por isso, teoricamente podem absorver tanto quanto as raízes (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Nas células vegetais, o Cd dispara uma série de reações químicas que podem levar à morte celular (SOUZA *et al.*, 2008) e Correia *et al.* (2008) sugerem que o cádmio apresenta efeito genotóxico em plantas superiores.

Os peixes bioacumulam os metais pesados devido à habilidade que apresentam de captá-los e acumulá-los, principalmente nas guelras, no fígado, nos rins e nas paredes intestinais, onde as concentrações encontradas frequentemente suplantam às do próprio meio (LIMA & LOPES, 2007). Em ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará foram encontrados níveis de Cd, Zn e Cr, em concentração superior aos máximos permitidos pela norma de classificação do Ministério da Saúde (55871/65) que fixa limites máximos de tolerância de contaminantes químicos em alimentos (GONÇALVES *et.al.*, 2007).

1.4.5. Zinco

Os minérios mais comuns do zinco são a blenda (ZnS) e a calamina (ZnCO₃). O metal é extraído por aquecimento da blenda com o ar ou da calamina, dando o óxido (ZnO), o qual é reduzido a metal pelo coque. Pode-se ainda dissolver o minério com ácido sulfúrico, obtendo-se o sulfato de zinco, que é depositado posteriormente por

eletrólise em um cátodo de alumínio (CHAMBER & HOLLIDAY, 1975). A sua facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas e por sua propriedade anticorrosiva o zinco tem larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos.

O zinco é um elemento-traço essencial para os seres humanos, animais, plantas e micro-organismos, e seu conteúdo em humanos gira em torno de 2 g a 4 g (DUTRA *et al.*, 2004). Mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto metabolismo (JESUS, 2001). O zinco participa da estrutura de uma proteína denominada metalotioneína, que tem propriedades antioxidantes, inibindo a propagação de radicais livres; é componente estrutural da superóxido-dismutase presente no citoplasma de todas as células e catalisa a conversão de dois radicais – íon superóxido e peróxido de hidrogênio – reduzindo a toxicidade das espécies reativas do oxigênio. É ainda indispensável para a atividade de enzimas envolvidas diretamente com a síntese de DNA e RNA, e parece ter efeito modulador e protetor para o crescimento de células cancerosas e também influencia a divisão celular, com a atividade da dioxitimidina quinase e adenosina-(5)-tetrafosfato-(5`)-adenosina (FERNANDES & MAFRA, 2005). Grandes quantidades de zinco são, em geral, adquiridas pelo consumo de alimentos ácidos ou de bebidas contidas em latas com revestimento de zinco (EUFIC, 2009; MERCK, 2009).

As concentrações de zinco em seres humanos são maiores na próstata e retina; entretanto, níveis altos também são encontrados no fígado, rins, ossos, músculos e pâncreas. As concentrações de zinco no soro e plasma são próximas a 100 µg/L e no sangue é cerca de quatro vezes maior por causa da concentração de zinco nos eritrócitos. A meia vida biológica do zinco excede 300 dias e cerca de 70 a 80% são excretados nas fezes, o que é acentuado pela ingestão de proteínas de origem vegetal. Em torno de 15% é eliminado na urina, 25% no suor em países quentes e no leite materno (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004).

O zinco é capaz de formar complexos com vários ligantes orgânicos e inorgânicos, e a atividade biológica inibe a mobilidade do zinco em ambientes aquáticos. Nos ambientes aquáticos a bioconcentração do zinco é moderada, sendo maior em crustáceos e em espécies bivalves que em peixes (SESAB, 2003). Jesus *et al.* (2000) encontraram, no estuário do rio Aribiri, altas concentrações dos metais Zn em

ostras *Crassostrea rizophorae* ao longo do sistema estuarino da Baía de Vitória, com valores de até 800 mg/L.

No material particulado suspenso e nos sedimentos, a adsorção é a reação dominante resultando no seu enriquecimento no material particulado suspenso e nos sedimentos. O zinco é um ativador enzimático pela maturação e crescimento dos vegetais, e a sua deficiência pode ocasionar clorose, folhas cor de bronze, pontos necróticos, folhas menores e lanceoladas, internódios curtos e crescimento atrasado (VITTI & SERRANO, 2007). De acordo com Cavalcante *et al.* (1982), o zinco propicia o aumento da germinação das sementes de arroz, e seu efeito é favorável tanto sozinho, ou associado ao potássio ou ao nitrogênio. Nas plantas, existe um estreito limite entre as doses que promovem a deficiência e/ou toxidez de manganês e zinco (TEIXEIRA *et al.*, 2003).

1.4.6. Níquel

O níquel é um metal de transição, que pertence ao grupo 10 da tabela periódica, apresenta cor branca prateada com tons amarelos. Era empregado na Alemanha na cunhagem de moedas, no século XVII, com denominação de *kupfernickel*. O estado de oxidação mais comum é +2, mas em complexos pode apresentar estados de oxidação +1 e +3. Apenas 0,01% da massa da crosta terrestre corresponde ao níquel, o que o torna um elemento relativamente raro. O mais importante minério é a pentlandita, FeNi_9S_8 , que é submetida à ustulação seguida de redução com o carbono para a obtenção do níquel metálico (CANTO, 1996). O emprego deste metal é muito variado e está presente em 300 mil produtos para consumo, tais como: materiais militares, moedas, aeronaves, construção civil, na fabricação de aço inoxidável, liga com cobre e alumínio, ligas eletroeletrônicas e superligas (FRANCISCO *et al.*, 2006).

O metal está envolvido em processos metabólicos que regulam a produção de energia e o bom funcionamento do corpo humano (MASSABNI, 2009). Em doses elevadas, pode causar dermatites e afetar nervos cardíacos e respiratórios (MARQUEZ, 2001). O níquel também faz parte de fatores relevantes para o

desenvolvimento de câncer (CUNHA *et al.*, 2008). Geralmente não é bem absorvido pelo trato gastrointestinal, sendo que menos de 5% dos sais mais solúveis são absorvidos oralmente em animais e humanos. A absorção gastrointestinal dos correlatos de níquel está diretamente ligada à solubilidade do metal, e menos do que 1% da forma menos solúvel (óxidos e sulfetos) é absorvida (NFESC, 2000). O papel do níquel em organismos superiores não é ainda totalmente conhecido, mas, nos organismos inferiores, são conhecidos quatro tipos de enzimas dependentes de níquel a urease, monóxido de carbono desidrogenase, hidrogenase de níquel-H₂ase e metil coenzima M redutase (NAKAGAKI *et al.*, 2006).

Dentre os aspectos positivos do níquel para a planta tem-se a participação na estrutura e funcionamento da enzima urease, a qual atua na hidrólise da uréia, e na síntese de fitoalexinas, que melhora a resistência das plantas às doenças (PAIVA *et al.*, 2001), mas pode afetar o crescimento e o desenvolvimento.

A toxicidade do níquel nos invertebrados aquáticos varia, consideravelmente, de acordo com a espécie e os fatores abióticos como pH, temperatura, salinidade do meio e a presença de matéria orgânica e inorgânica. Sabe-se que altas concentrações deste mineral nos solos podem danificar plantas, e nas águas, diminuir o crescimento das algas.

1.5. VALORES-GUIAS PARA QUALIDADE DE SEDIMENTOS

Vários Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) foram desenvolvidos ao redor do mundo na tentativa de harmonizar a concentração química nos sedimentos e os dados dos efeitos biológicos. Estes VGQS foram usados rotineiramente para interpretar dados históricos, identificar um problema potencial, para projetar programas de monitoração, classificar áreas contaminadas e para tomar decisões sobre a necessidade de se efetuarem estudos mais detalhados.

Um componente crítico na aplicação dos VGQS para avaliar a qualidade do sedimento é a demonstrada habilidade das diretrizes em prever a ausência ou a presença de toxicidade em sedimentos coletados em ecossistemas. Cada um destes

VGQS foi desenvolvido utilizando-se uma variedade de aproximações e cada um deles apresenta determinadas vantagens e limitações que influenciam sua aplicação no processo da avaliação de qualidade do sedimento (USGS, 2000).

Neste trabalho, utilizar-se-ão para comparação os Valores-Guias para Qualidade de Sedimentos Canadenses, a Teoria do Equilíbrio da Partição, o Índice de Geoacumulação e o Fator de Enriquecimento. Entretanto, outros valores-guias estão resumidamente descritos para que possam ser observadas as diferentes abordagens adotadas no Brasil e no mundo. Contudo, a explanação está longe de esgotar o assunto.

1.5.1. Valores-Guias Canadenses

O Ministério do Meio Ambiente da Província de Ontário (MMAO) desenvolveu, em 1993, os Valores-Guias para a Proteção e Gestão da Qualidade de Sedimentos Aquáticos em Ontário (VGQSO). A essência dos valores-guias é definida em três níveis de efeitos ecotóxicos e baseada nos efeitos crônicos e de longo prazo dos contaminantes nos organismos bentônicos. Os três níveis são o *No Effect Level*, o LEL (do inglês *Lowest Effect Level*), SEL (do inglês *Severe Effect Level*) que estão assim definidos:

- I) **No Effect Level:** nível no qual nenhum efeito tóxico é observado em organismos aquáticos. Nenhum impacto na qualidade da água para os diversos usos ou nos organismos bentônicos pode ser previsto.
- II) **LEL:** indica o nível de contaminação que pode ser tolerado pela maioria dos organismos bentônicos. Os sedimentos são considerados de limpos a marginalmente poluídos e não é esperado efeito adverso para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos; porém apresentam potenciais efeitos sobre um determinado uso específico da água.
- III) **SEL:** indica o nível no qual distúrbios pronunciados podem ser esperados nas comunidades de fundo. É a concentração no sedimento de um composto que seria nociva à maior parte das espécies bentônicas. Os sedimentos são considerados

fortemente poluídos e um significativo efeito adverso é esperado para a maioria dos organismos bentônicos em contato com o sedimento.

Em 1995, o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME) publicou um protocolo para a derivação de Valores-Guias para Qualidade de Sedimentos Canadense (VGQSC). Os VGQSC foram derivados de um banco de dados dos valores de qualidade de sedimentos norte americanos. Em síntese, os dados biológicos e químicos coletados foram avaliados em numerosos estudos individuais para se estabelecer uma associação entre a concentração de cada medida química nos sedimentos e algum efeito adverso observado biologicamente (CCME, 2001). 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 derivados, o TEL (do inglês *Threshold Effect Level*) e o PEL (do inglês *Probable Effect Level*).

- I) **TEL:** assume-se que o TEL representa a concentração abaixo da qual os efeitos tóxicos são raramente ou nunca observados

- II) **PEL:** representa o limite inferior da série de concentrações químicas onde usualmente ou sempre está associado a efeitos adversos à biota.

Para concentrações entre o TEL e PEL um possível efeito adverso pode ocasionalmente ocorrer (CCME, 2003).

O TEL é calculado como a média geométrica, utilizando-se 15% dos dados abaixo dos valores de concentração de efeito e 50% dos dados de não efeito. O PEL foi calculado como a média geométrica dos 50% dos dados de efeito e 85% dos dados de não efeito.

Tabela 1- Valores-guias de qualidade de sedimentos em estuários e sistemas de água doce

Metal	Concentração (mg/kg peso seco)			
	LEL*	SEL*	TEL	PEL
Cd	0,6	10	0,7	4,2
Cu	16	110	18,7	108
Cr	26	110	52,3	160
Ni	16	75	18*	36*
Pb	31	250	30,2	112
Zn	120	820	124	271

* Valores para sedimentos de água doce.
 Fonte: NJDEP, (1998); Garrett, (2004).

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.

A metodologia analítica para a extração dos metais em amostras de sedimentos consiste na utilização de uma mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico concentrado e posterior aquecimento em bloco digestor (MMAO, 1996). No entanto, muitos pesquisadores, tais como Silvério (2003) e Mariani (2006), têm comparado os valores do LEL e PEL com o Metais Extraídos Simultaneamente (MES), que consiste na abertura com ácido clorídrico 6 mol/L e agitação por 30 minutos. Pela teoria do equilíbrio da partição, a concentração de metal no sedimento que estaria biodisponível e dada pelo MES, e apesar desta abertura ser dos metais fracamente ligados ao sedimentos, Silvério (2003) encontrou para todos os metais estudados nos sedimentos (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) valores acima dos valores de TEL para as represas Billings e Rasgão, no estado de São Paulo.

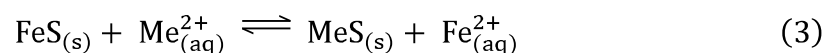
1.5.2. Teoria do Equilíbrio de Partição

A Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (USEPA) desenvolve Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS) e uma das bases para estabelecer os VGQS é a utilização do equilíbrio de partição entre o sedimento e as fases da água intersticial no sedimento. Esta é uma aproximação viável porque trata as influências de variação da disponibilidade biológica e da toxicidade dos produtos químicos nos sedimentos. O termo equilíbrio de partição reflete a ideia de que as concentrações

químicas associadas com a água intersticial, o sedimento e os organismos bentônicos estão em um estado de equilíbrio entre si de tal maneira que a concentração em uma fase está diretamente relacionada com as outras (MCGRATH *et al.*, 2002).

Nos sedimentos e águas contendo uma alta concentração de matéria orgânica, tais como pântanos, esgotos, mangues ou águas poluídas, a demanda química de oxigênio é tão alta que os sedimentos se tornam anóxidos, ocorrendo a redução das formas oxidadas de enxofre para sulfetos. Em ambientes estuarinos, marcadamente redutores a maioria dos sulfetos nos sedimentos está na forma menos estável de monossulfeto de ferro (mackinawita, FeS e greigita, Fe₃S₄) e mais estável de dissulfeto de ferro (pirita, FeS₂) (NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009; USEPA, 2005). Tais sedimentos possuem a tendência de apresentar uma coloração escura devido aos sulfetos pouco solúveis de metais, originalmente o FeS (BROUWER, 1995).

O íon sulfeto é extremamente reativo para muitos metais e precipitado como sulfeto metálico. A maioria dos sulfetos está sob a forma do sulfeto do ferro, que por sua vez, está em equilíbrio com os sulfetos dos metais menos solúveis. Os íons Fe²⁺ são abundantes nos solos anóxidos e a reação inicial é conduzida pelo equilíbrio entre os íons Fe²⁺ e o íon sulfeto da água intersticial. Posteriormente, o sulfeto de ferro, em contato com os íons metálicos divalentes (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni), faz com que ocorra a troca dos íons metálicos e desta forma outros equilíbrios são formados, conduzindo a precipitação de compostos pouco solúveis (MANAHAN, 2001; SIMMONS, 1993). Os equilíbrios são mostrados nas reações a seguir:



onde Me²⁺ representa o metal divalente.

O íon no FeS_(s) é deslocado pelo metal divalente para a forma solúvel, ocorrendo a precipitação do sulfeto do metal, visto que o Me²⁺ forma com o sulfeto um composto

menos solúvel do que FeS. (USEPA, 2005). De acordo com Alexéev (1982), é fácil a transformação de compostos pouco solúveis em outros de menor solubilidade. A Tabela 2 fornece os produtos de solubilidade de sulfetos metálicos.

Tabela 2 - Produto de solubilidade (pK_{ps}) dos sulfetos metálicos

Sulfeto metálico	pK_{ps1}	pK_{ps2}
FeS	3,64	22,39
NiS	9,23	27,98
ZnS	9,64	28,39
CdS	14,10	32,85
PbS	14,67	33,42
CuS	22,19	40,94

pK_{ps1} obtido para a reação $M^{2+} + HS^- \rightleftharpoons MS_{(s)} + H^+$.

pK_{ps2} obtido para a reação $M^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MS_{(s)}$.

Fonte: USEPA, (2005).

Quando se adiciona HCl a estes sedimentos, ricos em sulfetos, ocorre evolução de H_2S que dá origem ao termo Sulfeto Volatilizável por Acidificação (SVA) e considera-se que os SVA presentes nos sedimentos estão ligados aos Metais Extraídos Simultaneamente (MES) pelo HCl. As fontes potenciais de SVA na fase sólida do sedimento são a mackinawita, greigita e pirita e na água intersticial as espécies S^{2-} (H_2S , HS^- , $FeHS^+$), agrupamentos de FeS e nanopartículas de sulfeto de ferro (RICKARD & MORSE, 2005). A fração mais lábil (SVA) está associada com a forma mais solúvel do sulfeto de ferro e, tecnicamente, o SVA representa o conteúdo de monossulfeto instável de ferro que é extraído com solução diluída de HCl a frio. Nestas condições, o HCl não reage com a pirita e nem com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos (NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009). Do sulfeto produzido, somente uma fração do sulfeto gerado pela redução do sulfato é preservada como FeS (SVA) ou FeS_2 em sedimentos litorais. O restante é oxidado ou perdido à atmosfera (GRIBSHOLT & KRISTENSEN, 2003).

Como os metais divalente, Cd, Ni, Cu, Pb e Zn nos ambientes anóxicos estão na forma de sulfetos, e se no ambiente existir uma concentração em excesso de SVA apenas uma pequena concentração de metal livre estará presente na água intersticial e disponível para causar a toxicidade nos organismos. Por outro lado, se a concentração de MES é maior do que a de SVA, a concentração em excesso de metais poderá existir na forma livre e causar toxicidade (MCGRATH *et al.*, 2002;

RICKARD & MORSE, 2005). Contudo, nem todos os sedimentos que apresentam uma relação de MES maior do que o SVA possuem metais biodisponíveis, já que podem existir outras fases ligantes, como matéria orgânica, oxi-hidróxidos de ferro e manganês etc., que imobilizam os metais nos sedimentos (MCGRATH *et al.*, 2002; CHAPMAN *et al.*, 1998, apud NIZOLI & LUIZ-SILVA, 2009).

De acordo com Mcgrath *et al.* (2002), o desenvolvimento da teoria do equilíbrio de partição tem como base o desenvolvimento de concentrações causais que têm a função de prever a toxicidade ou a ausência desta nos sedimentos. A concentração de metal no sedimento C_S ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso seco) que corresponde a um CL_{50} medido em testes de toxicidade realizados somente com água em um mesmo organismo teste é:

$$C_S^* = K_p \cdot CL_{50} \quad (4)$$

Onde:

K_p = o coeficiente de partição entre a água intersticial e a fase sólida em L/kg.

C_S^* = concentração CL_{50} no sedimento em $\mu\text{g}/\text{kg}$.

CL_{50} = concentração de causa 50% de mortalidade em $\mu\text{g}/\text{L}$.

Para metais divalentes que reagem com SVA para formar sulfetos metálicos pouco solúveis, a equação (4) se torna:

$$C_S^* = SVA + K_p \cdot CL_{50} \quad (5)$$

Onde:

SVA = concentração de sulfeto volatilizável por acidificação no sedimento.

Teoricamente, a concentração de metal no sedimento que estaria biodisponível é dada pelo MES e a equação (5) toma a seguinte forma:

$$\text{MES} = SVA + K_p \cdot CL_{50} \quad (6)$$

A base para o método SVA é que se o termo $K_p \cdot CL_{50}$ for negligenciado a concentração crítica será:

$$MES = SVA \quad (7)$$

Se múltiplos metais estiverem presentes, utiliza-se o MES total.

$$\sum MES = \sum_{i=1}^N [MES_i] \quad (8)$$

$$\sum MES = SVA \quad (9)$$

Se as concentrações de ΣMES e SVA são equimolares no sedimento, não haverá excesso de ΣMES disponível para causar a toxicidade. Desta forma, se $\Sigma MES/SVA < 1$ uma não toxicidade por metais poderia ser predita; se ao contrário $\Sigma MES/SVA > 1$, existiria uma potencial toxicidade por causa do ΣMES em excesso.

De acordo com a USEPA (2005), considerando dados de teste com sedimentos contaminados e teste de adição em sedimentos em laboratório contra a relação de ΣMES -SVA, a toxidade é postulada como:

- I) Se ΣMES -SVA < 1,7 mmol/kg, não há manifestação de toxicidade;
- II) Se 1,7 mmol/kg < ΣMES -SVA < 120 mmol/kg, a manifestação de toxicidade é incerta;
- III) Se ΣMES -SVA > 120 mmol/kg, há manifestação de toxicidade.

Os dados da relação $\Sigma MES/SVA$ indicam que o método da razão pode prever a não toxicidade, mas não pode predizer o início da toxicidade. Os efeitos incertos incluem 27% dos dados, os de não efeitos, 64%, e os de efeito, 9% (Figura 8). Com bases nos resultados, a relação $\Sigma MES/SVA$ é o melhor método para predição dos efeitos.

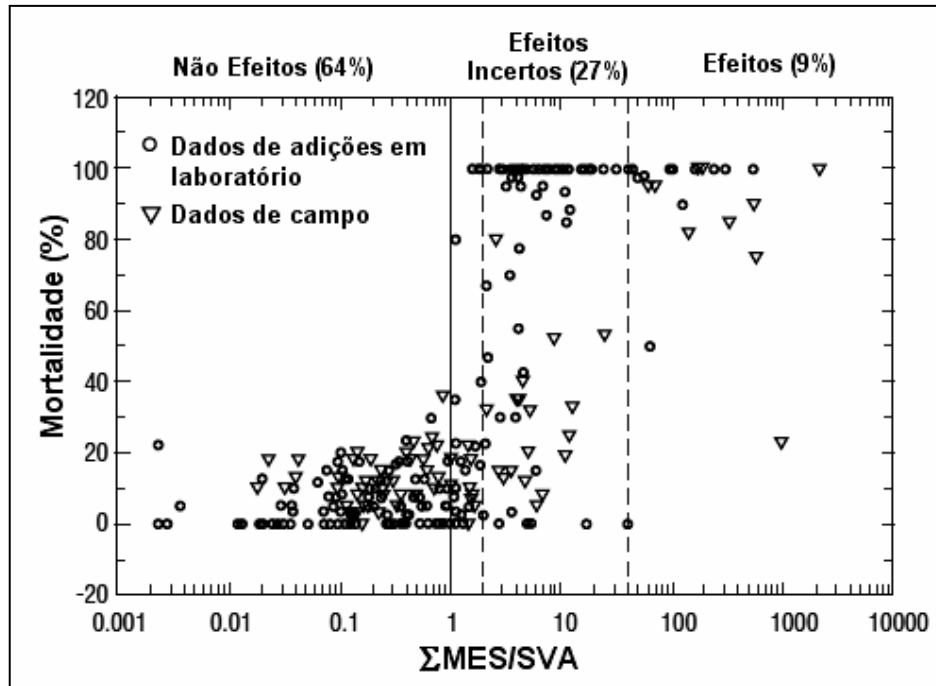


Figura 8 – Mortalidade versus $\Sigma\text{MES/SVA}$.
 Fonte: Mcgrath *et al.* (2002)

O fato do método $\Sigma\text{MES/SVA}$ não conseguir prever o início da toxicidade é devido, em parte, ao negligenciamento do termo de partição $K_p \cdot \text{CL}_{50}$. A chave para melhorar a previsão da toxicidade é aproximar o termo de partição em vez de ignorá-lo. A fração de carbono orgânico (CO) nos sedimentos é uma importante fase de partição entre os metais nos sedimentos e a água, visto que os íons metálicos são complexados com o CO reduzindo a sua disponibilidade. Tem-se assim a redução da disponibilidade dos MES para os organismos. Tal consideração sugere que o coeficiente de partição K_p na equação (5) pode ser expresso como uma função do coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{CO}) e a fração de carbono orgânico no sedimento (f_{CO}).

$$K_p = f_{\text{CO}} \cdot K_{\text{CO}} \quad (10)$$

A f_{CO} quantifica o CO disponível para complexar com o metal livre, de tal forma que para um valor alto de f_{CO} mais metais são complexados com o CO e menor a disponibilidade de metais livres para os organismos assimilarem. Se esta relação é substituída na equação (5), e rearranjando os termos, tem-se que:

$$\frac{(\Sigma \text{MES} - \text{SVA})}{f_{\text{CO}}} = K_{\text{CO}} \cdot \text{CL}_{50} \quad (11)$$

Se $(\Sigma\text{MES-SVA})/f_{\text{CO}}$ fosse maior do que o $K_{\text{CO}} \cdot \text{CL}_{50}$, então a CL_{50} para o sedimento poderia ser excedida e o sedimento poderia ser predito como tóxico. Quando o excesso de ΣMES é normalizado com a concentração de carbono orgânico, a taxa de efeitos incertos sobre a mortalidade dos organismos é de aproximadamente 26% dos dados, o que corresponde aproximadamente à mesma capacidade de predição do método que utiliza a relação entre $\Sigma\text{MES/SVA}$; os dados de não efeito correspondem a 59% dos dados e os de efeito, a 15% (Figura 9). Apesar dos resultados de dados incertos serem aproximadamente iguais, o método normalizado pelo CO é o preferido, já que está baseado na teoria da partição, fato que não ocorre no método da relação entre $\Sigma\text{MES/SVA}$.

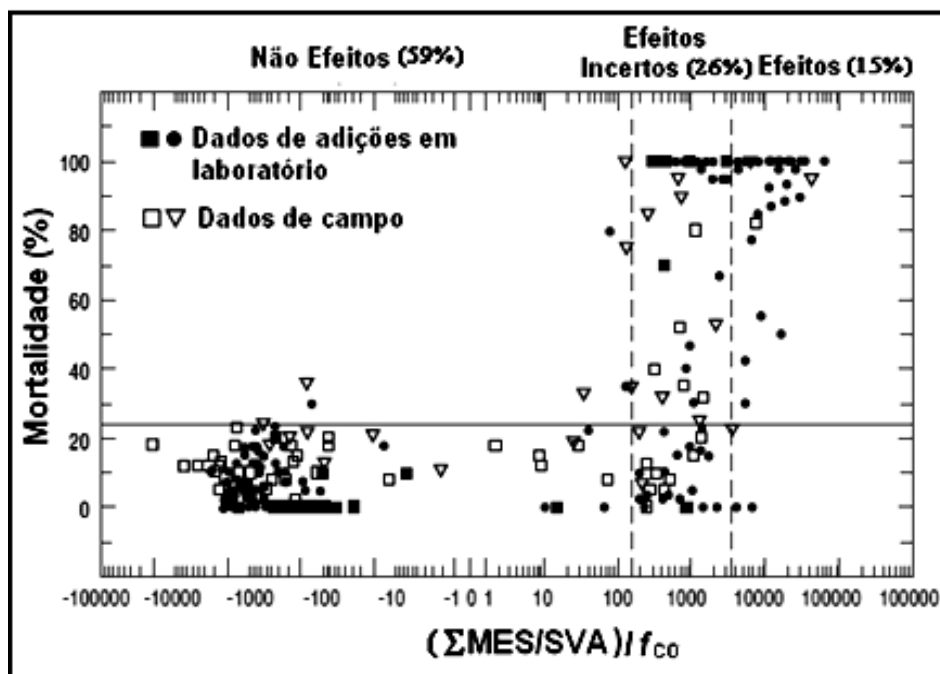


Figura 9 – Mortalidade versus $(\Sigma\text{MES/SVA})/f_{\text{CO}}$.
Fonte: Mcgrath *et al.* (2002).

A partir $(\Sigma\text{MES-SVA})/f_{\text{CO}}$, a toxicidade, segundo a USEPA (2005), é obtida por:

- I) É provável, quando o resultado for > 3000 mmol/kg;
- II) Incerta, quando o resultado entre 130 e 3000 mmol/kg;
- III) Não provável, quando o resultado for < 130 mmol/kg.

1.5.3. Índice de Geoacumulação e Fator de Enriquecimento

De acordo com Soares *et al.* (2004) o Índice de Geoacumulação (I_{geo}) de Müller é uma proposta de avaliação da intensidade de contaminação dos sedimentos. O I_{geo} é uma medida quantitativa da poluição causada por metais nos sedimentos aquáticos (RODRIGUES *et al.*; 2002) e originalmente, estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região em análise e um valor referencial equivalente à média mundial para metais associados a argilas (MALM, 1986, apud RODRIGUES *et al.*; 2002). Para o cálculo do I_{geo} , utiliza-se a seguinte fórmula:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \quad (12)$$

Onde:

C_n = a concentração do metal n (mg/kg) no sedimento da região.

B_n = concentração basal (*background*) geoquímico do metal n em sedimentos.

1,5 = fator introduzido para incluir qualquer possível variação dos valores de *background* devido à variação litológica⁵.

O valor obtido permite classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete extratos, com intensidades progressivas de contaminação.

Tabela 3 – Classificação dos sedimentos pelo índice de geoacumulação

Classificação	Classe I_{geo}	I_{geo} calculado
Extremamente poluído	6	> 5
Fortemente poluído a muito fortemente poluído	5	> 4 a 5
Fortemente poluído	4	> 3 a 4
Moderadamente poluído a fortemente poluído	3	> 2 a 3
Moderadamente poluído	2	> 1 a 2
Não poluído a moderadamente poluído	1	> 0 a 1
Praticamente não poluído	0	< 0

Fonte: Frazen (2001); Silva (2008).

⁵ Relativo a litologia. Litologia é a parte da geologia que trata do estudo das rochas com relação a sua estrutura, cor, espessura, composição mineral, tamanho dos grãos e outras feições visíveis que comumente individualizam as rochas (MINEROPAR, 2009).

Tanto o Índice de Geoacumulação como o Fator de Enriquecimento (FE) podem ser utilizados para diferenciar entre a origem dos metais com processos naturais das atividades humanas, indicando assim o grau de influência da ação antropogênica no meio (MENDONÇA, 2006). De acordo com a GIPME (1999), devido à grande variabilidade dos metais nos solos e sedimentos, um fator de enriquecimento menor do que 2 pode refletir uma contaminação insignificante e o fator de enriquecimento é calculado pela seguinte equação:

$$FE = \frac{(M/N)_{Obs}}{(M/N)_{Nat}} \quad (13)$$

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.

A concentração de *background* ou a natural tem sido determinada de várias maneiras diferentes, seja pelas concentrações já determinadas na região e tabeladas na literatura, seja concentração mínima determinada no estudo, como a média da concentração de oito amostras da região de estudo que não se encontrem contaminadas (MACHADO, 2006), através dos valores médios das concentrações dos elementos nos sedimentos das camadas inferiores de testemunhos (LUIZ-SILVA *et al.*, 2006). 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).

1.5.4. Lista Holandesa

A Holanda foi um dos primeiros países a estabelecer uma lista de valores orientadores. A Lei de Proteção do Solo editada pelo governo federal holandês, em 01 de janeiro de 1987, considera o solo como uma parte da terra que inclui os compostos líquido e gasoso e os organismos nela inseridos (BREURE &

PEIJNENBURG, 2003). O Ministério do Planejamento Territorial e Meio Ambiente da Holanda, em 1994, publicou a proposta de novos valores de qualidade do solo, do ar e da água subterrânea, as quais são conhecidos como a Nova Lista da Holanda (PICARELLI, 2003).

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo, em cooperação com a *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit* da Alemanha (2001), a proposta cria três valores distintos de qualidade para os compartimentos (solo, ar e água subterrânea).

I) **Valor de referência (S):** indica um nível de qualidade do solo e da água subterrânea que permite considerá-los limpos, levando-se em conta a sua utilização para qualquer finalidade. Para as substâncias naturalmente presentes no solo, utilizaram-se os valores de concentrações basais como ponto de partida. Para os metais, os maiores valores naturais encontrados foram adotados e para outras substâncias, o valor S foi calculado tomando-se por base um risco desprezível para a saúde humana e para o ambiente.

II) **Valor de intervenção (I):** indica um nível de qualidade do solo acima do qual existem riscos para a saúde humana e para o ambiente. Um valor médio em um volume de solo de 25 m³ ou em 100 m³ de água subterrânea indica a necessidade de ações voltadas para a remediação na área avaliada. Os valores foram determinados pela quantificação dos riscos toxicológicos e ecotoxicológicos advindos da contaminação do solo. Os riscos para a saúde humana foram quantificados pelo uso de um modelo denominado Csoil, que considera todos os caminhos de exposição relevantes tais como: as propriedades físicas e químicas dos solos, a inalação de contaminantes voláteis, o contato do solo contaminado com a pele e o consumo de água subterrânea (BREURE & PEIJNENBURG, 2003).

III) **Valor de alerta (T):** é um valor médio entre os dois primeiros S e I. Ele indica que já ocorreu uma certa alteração nas propriedades funcionais do solo, e uma investigação detalhada na área deve ser conduzida.

Alguns valores de referência para os metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco para solo holandês podem ser observados na Tabela 4, considerando-se os valores de argila e matéria orgânicas.

Tabela 4 – Valores referenciais para solo holandês

Valores de referência para solo, considerando-se um teor de argila e matéria orgânica de 0%			
Parâmetro	Concentração em peso seco (mg/kg)		
	S	T	I
Cádmio	0,4	3,3	6,1
Cobre	15	47	79
Chumbo	50	181	312
Níquel	10	35	60
Zinco	50	154	257

Valores de referência para solo, considerando-se um teor de argila 25,0% e matéria orgânica de 10,0%			
Parâmetro	Concentração em peso seco (mg/kg)		
	S	T	I
Cádmio	0,8	6,4	12,0
Cobre	36	113	190
Chumbo	85	308	530
Níquel	35	123	210
Zinco	140	430	720

Fonte: Pallás (2005).

Os valores são dependentes das concentrações basais encontradas nos solos da Holanda, e por tal motivo, a utilização desses valores em contextos geológicos diferentes não é recomendada. Alguns pesquisadores, tais como Antunes *et al.* (2008) e Jesus *et al.* (2008), têm utilizado a lista holandesa para comparar os valores obtidos no sedimentos após a digestão das amostras utilizando o método 3050B preconizado pela USEPA. O método 3050B não é uma abertura total e consiste em uma digestão ácida muito forte capaz de dissolver quase todos os elementos que poderiam se tornar disponíveis ambientalmente, exceto os silicatos que não são normalmente dissolvidos. A digestão é feita por adições repetidas de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio a 95°C.

1.5.5. Lista Alemã

Segundo a CETESB/GTZ (2001), a Regulamentação da Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas se baseia 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 (a Regulamentação da Lei Federal Alemã de Proteção do Solo e de Áreas Contaminadas é conhecida como Lista Alemã).

Os valores de investigação e intervenção são definidos para as diferentes vias de absorção (via solo-homem, via solo-planta de cultivo, via solo-águas subterrâneas) e diferentes usos do solo (*playground*, áreas residenciais, áreas de lazer/parques, áreas industriais/comerciais). A aplicação dos valores de investigação e intervenção consiste na comparação dos dados analíticos obtidos nas amostras de solo e águas subterrâneas com os valores legalmente estabelecidos. Os valores de investigação e de intervenção são definidos como:

- I) **Valor de investigação:** valores que, quando ultrapassados, indicam a necessidade de realização de uma investigação complementar da área, com o objetivo de confirmar ou não a contaminação, considerando o uso do solo. A 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.
- II) **Valores de intervenção:** valores que, quando ultrapassados, confirmam 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.

A avaliação de concentrações de substâncias perigosas para comparação com os valores de investigação e intervenção referem-se à profundidade de 0 a 30 cm em áreas de agricultura e horticultura e na profundidade de 0 a 10 cm em áreas de

pastagem. Quando as amostragens forem efetuadas a profundidades maiores, os valores de investigação e intervenção deverão ser multiplicados pelo fator 1,5. A Tabela 5 apresenta alguns valores para parâmetros da lista alemã.

Tabela 5 – Valores referenciais para solo alemão

Os valores de investigação para a absorção direta para metais (mg/kg base seca, solo fino)				
Parâmetro	Playground	Área residencial	Parque/Área de lazer	Área industrial/Comercial
Cádmio	10*	20*	50	60
Chumbo	200	400	1000	2000
Níquel	70	140	350	900
Os valores de intervenção via de absorção solo-planta em áreas de pastagem, considerando a qualidade da planta (em mg/kg base seca, solo fino, arsênico e metais pesados analisado por extração em água régia).				
Parâmetro	Intervenção			
Chumbo	1200			
Cádmio	20			
Cobre	1300**			
Níquel	1900			

* 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.

** Nas pastagens para ovelhas.

Fonte: CETESB/GTZ (2001).

1.5.6 Material Dragado

A resolução do CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. 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. São adotadas as seguintes níveis de classificação como critérios de qualidade:

- I) **Nível 1:** limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.
- II) **Nível 2:** limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

Os resultados da caracterização do material dragado são comparados com os valores orientadores (Tabela 6).

Tabela 6 – Níveis de classificação do material a ser dragado

Poluentes	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade do material seco em mg/kg)			
	Água doce		Água salina-salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Cádmio	0,6	3,5	1,2	9,6
Cobre	35,7	197	34	270
Chumbo	35	91,3	46,7	218
Níquel	18	35,9	20,9	51,6
Zinco	123	315	150	410

Fonte: CONAMA (2004).

A metodologia analítica para a extração dos metais das amostras consiste de em ataque com ácido nítrico concentrado e aquecimento por micro-ondas ou metodologia similar.

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

A CETESB (2001) apresentou o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Tal relatório se mostrou um marco de referência não só para o estado de São Paulo, mas para todo o Brasil. Os valores orientadores apresentados, incluindo valores de referência de qualidade, alerta e intervenção, foram adotados pela CETESB por um período de quatro anos depois dos quais seriam feitas futuras alterações ou adaptações necessárias. Os critérios para estabelecimento dos valores orientadores seguiram a metodologia holandesa como base para o seu estabelecimento.

Em 23 de novembro de 2005, a Diretoria Plena da CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, em que constam os novos valores orientadores e a sua utilização da seguinte forma:

l) **Valor de referência de qualidade (VRQ):** indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas. É determinado com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas de amostras de diversos solos e amostras de águas subterrâneas de variados aquíferos do estado de São Paulo.

II) **Valor de prevenção (VP):** indica a concentração acima da qual podem ocorrer possíveis alterações prejudiciais à qualidade natural dos solos e águas subterrâneas. O valor tem como base ensaios com receptores ecológicos.

III) **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.

Para os metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco são dados os seguintes valores orientadores para o solo (Tabela 7):

Tabela 7 – Valores orientadores para o solo no estado de São Paulo

Substância	Solo (mg/kg de peso seco)				
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola (APMax)	Residencial	Industrial
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Cobre	35	60	200	400	600
Chumbo	17	72	180	300	900
Níquel	13	30	70	100	130
Zinco	60	300	450	1000	2000

Fonte: CETESB (2005).

De acordo com a Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, os procedimentos analíticos devem seguir o SW-846⁶, com extração de inorgânicos pelo método 3050B, 3051 ou procedimento equivalente. O método 3051A é um método alternativo ao método 3050B e consiste em digestão em forno de micro-ondas utilizando-se ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico.

⁶ Denominação comum do *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods* da USEPA.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar sedimentos no sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim no que tange às concentrações de metais-traço.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Determinar as concentrações de metais extraídos simultaneamente (MES) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e aplicar a Teoria do Equilíbrio da Partição para avaliar a contaminação dos sedimentos por metal.
- II. Comparar os resultados do MES com outros estuários brasileiros e outros guias de qualidade de sedimentos (LEL, PEL, I_{geo} , FE, Lista Holandesa, Lista Alemã, Resolução CONAMA nº 344 de 25/03/2004 e CETESB).
- III. Estudar algumas propriedades físico-químicas dos sedimentos (E_H , pH, temperatura, OD) a fim de corroborar conclusões do modelo de SVA/MES e melhor explicar os ambientes estudados.
- IV. Aplicar técnicas estatísticas (teste de normalidade, correlação de Pearson, análise por componentes principais, análise de clusters e ANOVA) a fim de garantir uma melhor interpretação dos dados.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. CARACTERIZAÇÃO

O estado do Espírito Santo possui área total de 46.077,519 km², está situado na região sudeste do Brasil e politicamente está dividido em 78 municípios. A população estimada no estado, em 2007, era de 3.351.669 habitantes. O município de Aracruz, em 2007, possuía 73.358 habitantes, em uma área total de 1.436 km². Politicamente, está dividido em cinco distritos: Sede, Santa Cruz, Riacho, Guaraná e Jacupemba (IBGE, 2009). A cidade de Aracruz está a 80 km da capital (Vitória) e encontra-se situada nas coordenadas 19°35' S a 40°11' W.

O distrito de Santa Cruz abriga as aldeias indígenas de Caeiras Velhas, Boa Esperança (*Tekoá Porâ*), Irajá, Piraquê-açu (Peixe Grande) e Três Palmeiras (Boapy Pindo) que congregam as tribos tupiniquim e guarani. A aldeia de Caeiras Velhas possui uma área que compreende o mangue e o taboal, onde vivem cerca de 180 famílias e fabricam artesanatos. A de Boa Esperança possui uma área de 1.700 ha, onde há pequenas moradias de estuque e tijolos, cobertas com palhas. Em Irajá, a aldeia é composta por 271 índios tupiniquim que vivem basicamente da pesca do caranguejo e de outros crustáceos. A reserva indígena do Piraquê-açu é a menor de todas em extensão territorial, com apenas 50,5 ha, e também a de menor população cuja comunidade é integrada por seis famílias guaranis das aldeias Três Palmeiras e Boa Esperança. Finalmente, a de Três Palmeiras é povoada por 27 famílias, a linguagem e os costumes são herdados de seus antepassados guaranis e elas sobrevivem da caça, da lavoura e da venda de artesanatos (PMA, 2009).

O principal rio da região é o rio Piraquê-açu que faz parte da região hidrográfica dos rios Riacho e Piraquê-açu (Figura 10). A região hidrográfica possui uma superfície de 1.660 km² e área total de drenagem de 1.160 km². O clima predominante é tropical úmido e apresenta uma pluviosidade média anual de 1.320 mm (ANA, 2009).



Figura 10 – Vista da margem do sistema estuarino do Piraquê-açu/ Piraquê-mirim.

Da confluência do rio Piraquê-açu com o rio Piraquê-mirim origina-se o Piraquê cuja foz se encontra a 4 km do ponto de confluência, na Vila de Santa Cruz. O rio é navegável em quase toda sua extensão com uma profundidade que varia entre dois metros e até mais de 15 metros de profundidade (PMA, 2009).

O sistema estuarino do rio Piraquê-açu localiza-se no distrito de Santa Cruz, possui área de 510 ha e apresenta-se na forma de Y, com a bifurcação dos dois braços localizada logo após a barra de entrada do estuário, tendo a forma de delta estuarino (Figura 11); é dominado por regimes de micromarés com amplitude de até 1,8 m e é fracamente estratificado com o fluxo de água doce bem menor que o volume de água da maré. A floresta de manguezal ocupa uma área de 12,3 km² e é composta basicamente por *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Laguncularia racemosa* (mangue branco) e *Avicennia schaueriana* (mangue preto) (BARROSO, 2004).

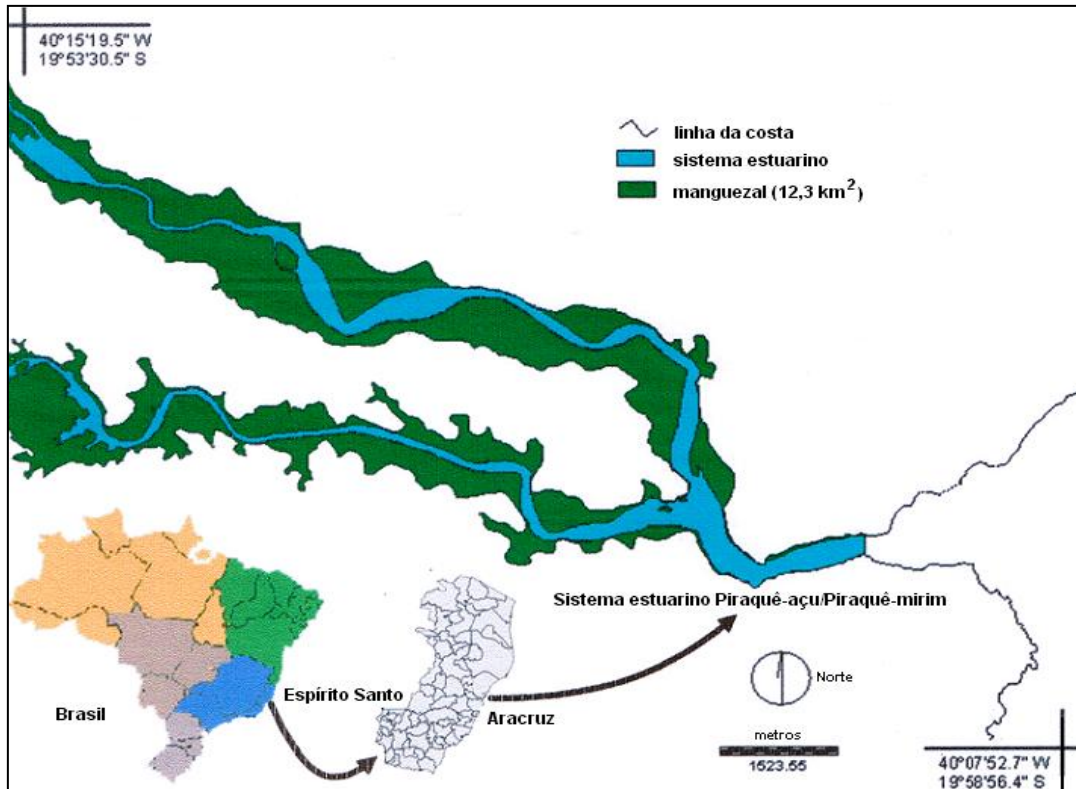


Figura 11 – Localização do sistema estuarino do Piraquê-açu/Piraquê-mirim.
Fonte: Barroso (2004).

Quanto à variedade de pescados, Netto *et al.* (2002) identificaram 25 espécies de peixes capturados na região, e as técnicas de pesca mais empregadas são: o arrasto de fundo, a linha e a rede de espera. Contudo, os pescadores artesanais da comunidade concentram-se principalmente na pesca de linha do peroá durante todo o ano.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PONTOS AMOSTRAIS

Foram realizadas três campanhas com dez pontos amostrais ao longo do estuário do Piraquê-açu/Piraquê-mirim (Figura 12). As duas primeiras campanhas foram realizadas em junho e outubro de 2008 e a terceira em fevereiro de 2009. Os pontos de coletas tomaram como base Barroso (2004) que elaborou o programa de amostragem utilizando o Idrisi 322.2 e CartaLinx 1.2 software, ambos da Clark Labs Worcester (EUA). De acordo com Barroso (2005) a seleção dos pontos se baseou na coleção de amostras discretas considerando uma área de 511 ha através de uma rede de seis sítios de amostragens que foram determinados considerando os aspectos estuarinos, tais como a topografia, existência de povoaamentos e fontes conhecidas de poluição.

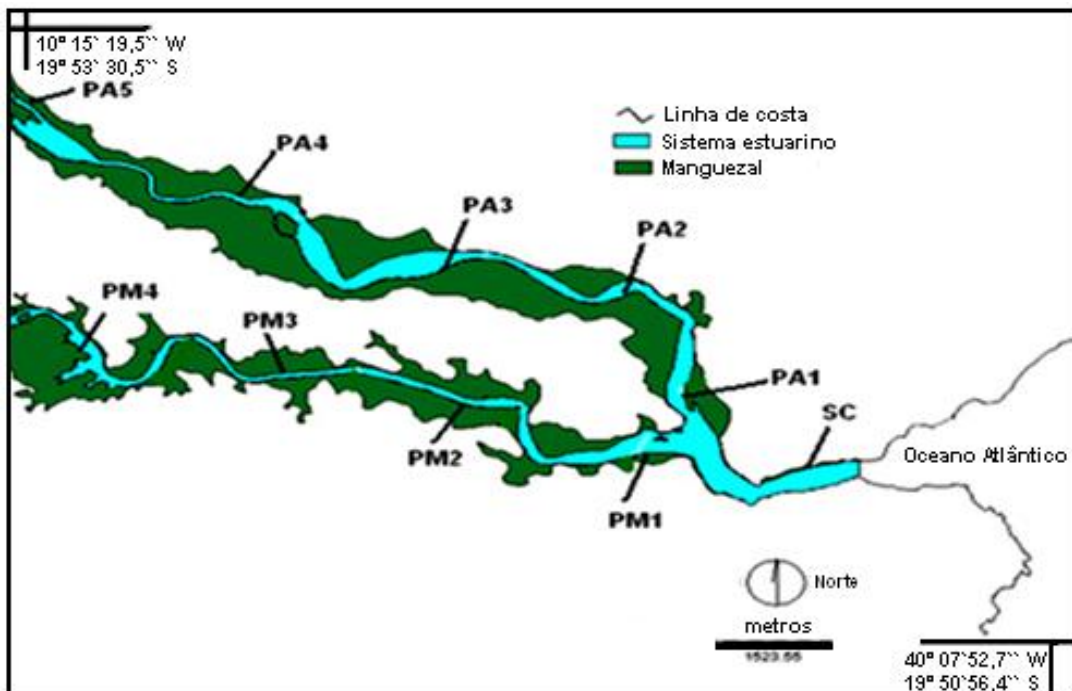


Figura 12 - Localização dos pontos amostrais no sistema estuarino dos rios Piraquê-açu/Piraquê-mirim.

Fonte: Adaptado de Barroso (2004).

Dos dez pontos amostrais, um ponto foi denominado SC referente à margem oposta à cidade de Santa Cruz, já sob grande influência marinha e com um resquício de manguezal, cinco pontos ao longo do braço norte do estuário, no rio Piraquê-açu

denominados PA1, PA2, PA3 (ponto mais a jusante), e PA4 e PA5 (ponto mais a montante). No braço do rio Piraquê-mirim escolheram-se quatro pontos denominados PM1, PM2 e PM3 (ponto mais a jusante) e PM4 (ponto mais a montante). Os pontos de coletas foram georreferenciados com sistema de coordenadas UTM (*Universal Transverse Mercator*). As coordenadas foram obtidas com o GPS (*Global Position System*) Garmin modelo eTrex (Tabela 8).

Tabela 8 – Coordenadas para os pontos de coleta ao longo do manguezal de Santa Cruz (*datum* WGS84)

Ponto	<i>Easting</i>	<i>Northing</i>
PM1	0376420	7793646
PM2	0373214	7794875
PM3	0371317	7794933
PM4	0369487	7794819
PA1	0377016	7794514
PA2	0376492	7796538
PA3	0375046	7796631
PA4	0372197	7797509
PA5	0369987	7798018
SC	0378680	7793534

Foram coletadas amostras de sedimento da margem do estuário, em substrato lamoso do manguezal e, posteriormente processadas em laboratório segundo a metodologia descrita a seguir.

4.1.1. Coleta de Amostras

Em cada ponto de coleta, uma camada superficial de 2 cm foi removida, por consistir-se de material oxidado (Figura 13). Procedeu-se a coleta com a retirada de uma camada em torno de 10 cm e, em seguida, o material foi acondicionado em sacos plásticos previamente identificados com o código relativo ao ponto de coleta, removeu-se o máximo possível o ar das sacolas e acondicionou-se em caixa de isopor com gelo até a chegada ao laboratório, onde foram mantidas a 4^o C em geladeira.



Figura 13 – a) Coleta e b) perfil onde se observam as diferentes tonalidades no sedimento amostrado.

As medidas *in loco* de potencial redox (ORP), pela diferença de potencial do eletrodo combinado de Pt e Ag/AgCl, posteriormente corrigido para E_H , pH e temperatura, foram realizadas utilizando-se eletrodos específicos no sedimento (Figura 14). O oxigênio dissolvido (OD) foi medido *in loco*, entretanto, o eletrodo não foi introduzido diretamente no sedimento para que não houvesse o rompimento da membrana. Retirou-se o sedimento e, após alguns minutos, a medida foi efetuada na água intersticial drenada do local e numa profundidade de cerca de 10 cm.



Figura 14 – a) medidas *in loco* dos parâmetros físico-químicos ORP, temperatura e pH; b) medida de OD na água intersticial drenada onde foram efetuadas as medidas de OD.

Em laboratório foram realizadas análises de SVA, MES, Matéria Orgânica (MO) e teor de umidade.

4.2. LABORATÓRIO

4.2.1. Extração e Determinação SVA e MES

As análises de SVA foram realizadas em duplicatas imediatamente após a chegada no laboratório, máximo de 7 dias, respeitando o prazo de armazenagem de 28 dias proposto pela USEPA (2001). A extração do sulfeto foi feita com ataque ácido em sistema fechado, como descrito por Allen *et al.* (1993, apud Silvério, 2003) e descrito a seguir:

A amostra de sedimento total (úmido) é pesada (5-11g) e introduzida no frasco de reação com 100 mL de água de osmose reversa. Fecha-se o frasco e a suspensão é agitada (agitação magnética) durante dez minutos sob fluxo de nitrogênio (pureza 99,998%), a uma vazão de aproximadamente 40 a 60 cc/min. Em seguida, introduzem-se 20 mL de HCl 6 mol/L através de uma seringa hipodérmica conectada a um tubo de silicone. O sulfeto volatilizável por acidificação é então arrastado por 30 minutos pelo gás nitrogênio, o qual é borbulhado dentro de dois frascos lavadores de gás do tipo Dreschel que contêm cada um 100 mL de NaOH 0,5 mol/L.

Os dois sistemas para extração de sulfetos foram avaliados, antes da sua utilização, através de teste de recuperação, utilizando-se uma solução de sulfeto de concentração conhecida previamente titulada pelo método iodométrico (Figura 15). A cada dez extrações, um teste de adição foi efetuado em cada sistema. As quantificações de SVA para primeira campanha foram realizadas pelo método iodométrico. Na segunda e terceira campanha, o SVA foi determinado por espectrofotometria utilizando o método do azul de metileno. As análises pelo método do azul de metileno foram realizadas para as diluições de 15 e 30 vezes. Ambos os métodos estão descritos no *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, 21^a edição (2005), da *American Public Health Association*, *American Water Works Association* e *Water Environmental Federation*. Na análise pelo método de azul de metileno foi utilizado um espectrofotômetro da marca Micronal.



Figura 15 - Sistema de SVA utilizado.

A suspensão contida no balão, após a extração do sulfeto, foi filtrada, em filtro Milipore, com grau de retenção de 0,45 μm , para a determinação da concentração dos metais (Cu, Cd, Pb, Ni e Zn). O Zn foi analisado por espectrômetro de absorção atômica com chama A1275 da Varian (Zn) e o Cu, Cd, Pb, Ni em forno de grafite AAS 5 EA da Carl Zeiss no Laboratório de Química Analítica da UFES (LQA). Cada réplica foi medida duas vezes e os resultados, após a determinação do teor de umidade, foram expressos em mg/kg de peso seco. Durante as análises, testes de recuperação por adição foram efetuados para todos os metais.

Ensaio em branco foram realizados, sendo os valores desprezíveis quando comparados com os resultados das amostras.

4.2.2. Determinação dos Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para Metais nos Sedimentos

De acordo com a Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químico (DOQ-CGCRE-008) do INMETRO, o limite de detecção do método (LD) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada, com 95% ou 99% de confiança, em que a concentração do analito é maior que zero e o Limite de

Quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. O LQ pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios padrão. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) podem ser calculados, segundo o DOQ-CGCRE-008, como se segue:

$$X_{LD} = \bar{X} + t \cdot s \quad (14)$$

Onde:

X_{LD} = menor medida observada que pode ser detectada com razoável certeza.

\bar{X} = média dos valores dos brancos da amostra.

t = a abcissa da distribuição de *Student*, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança.

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

O desvio padrão do conjunto das medidas do branco é multiplicado pelo valor da tabela *t-Student* para um intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas. Desta forma, para o valor da constante t na equação (14), recomenda-se a utilização do valor três, pressupondo uma distribuição normal unimodal e 10 repetições (SHIMADZU DO BRASIL, 2009).

O limite de quantificação é dado por:

$$X_{LQ} = \bar{X} + 10 \cdot s \quad (15)$$

Onde:

\bar{X} = média dos valores dos brancos.

s = desvio padrão dos brancos.

4.2.3. Teor de Umidade

Dois gramas do sedimento original são pesados e secos em estufa a 60°C até atingir peso constante. A porcentagem da umidade foi determinada pela diferença entre o peso úmido e o peso seco.

4.2.4. Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica (MO) foi realizada pelo método da calcinação em que a amostra seca é submetida a uma temperatura elevada e a diferença entre o peso inicial e final corresponde ao teor de matéria orgânica. Aproximadamente 1g do sedimento seco foi pulverizado em cadinho de porcelana e submetido à temperatura de 550°C, por um período de 6 horas, após o qual se determinou a diferença de massas.

4.2.5. Carbono Orgânico

O teor de carbono orgânico (CO) foi obtido pela divisão da MO por 1,724 (MACHADO *et al.*, 2003).

$$MO (\%) = 1,724 \times CO (\%) \quad (16)$$

O cálculo pressupõe que a MO possui um teor de carbono de 58%.

4.3. ANÁLISE DOS DADOS

4.3.1. Avaliação da Qualidade de Sedimentos

As diferenças entre o SVA e MES foram comparadas com os valores preconizados pela USEPA (2005) para as relações $\Sigma\text{MES}/\text{SVA}$, $\Sigma\text{MES}-\text{SVA}$ e $(\Sigma\text{MES}-\text{SVA})/f_{\text{co}}$ de acordo com a seção 1.5.2. (Teoria do Equilíbrio de Partição). O MES foi comparado

com os valores de qualidade de sedimentos canadenses (Tabela 1) com os valores de referência (S) para solos com 10,0% de matéria orgânica da Lista Holandesa (Tabela 4), com os valores de investigação para áreas de *playground* e de intervenção da Lista Alemã (Tabela 5), com os valores para água salina-salobra da Resolução CONAMA nº 344 (Tabela 6) e com as referências de qualidade da CETESB (Tabela 7).

O Índice de Geoacumulação (I_{geo}) foi calculado para cada metal de acordo com a equação 12 e os valores comparados com a Tabela 3. O Fator de Enriquecimento (FE) foi obtido pela equação 13 e os valores menores de dois foram considerados como insignificantes quanto à poluição antrópica. Para o cálculo do I_{geo} e do FE optou-se em utilizar os valores de referência citados por Luiz-Silva *et al.* (2006) para a porção de 25-31 cm dos testemunhos, cujos os valores são: 0,11 mg/kg de Cd; 12 mg/kg de Cu; 15 mg/kg de Ni; 15 mg/kg de Pb e 50 mg/kg de Zn. O normalizador utilizado no FE foi o carbono orgânico obtido da média dos valores obtidos neste estudo e dos valores apresentados por Jesus *et al.* (2009) no relatório final de projeto de pesquisa intitulado: Avaliação da Poluição Ambiental dos Rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Santa Cruz – ES) Através da Análise de Águas, Biomonitorios e Sedimentos (ANEXO F).

Tanto para o I_{geo} como para o FE foram realizados os cálculos considerando os valores do MES e os valores apresentados por Jesus *et al.* (2009) para os metais Cd, Cu, Pb e Zn. As coletas em Jesus *et al.* (2009) foram realizadas em 25/03/08, 18/06/08 e 14/10/08 nos mesmos pontos amostrados neste presente trabalho e a abertura das amostras de sedimentos foi efetuada através do método adaptado USEPA 3050B, que consiste na abertura de 0,5 g da amostra em chapa elétrica, com 10 mL de HNO_3 suprapuro por 45 minutos, com a posterior adição de 3 mL de HCl suprapuro por 15 minutos e 3 mL de H_2O_2 por 5 minutos. As soluções finais foram diluídas e filtradas em papel de filtro quantitativo para balões volumétricos de 50 mL, e completados com água de osmose reversa com posterior análise através da espectrometria de absorção atômica com chama (F-AAS) e forno de grafite (GF AAS).

4.3.2. Análises Estatísticas

4.3.2.1. Teste de normalidade, graus de correlação de Pearson e Análise dos componentes principais

Para as análises estatísticas dos dados, utilizou-se o pacote estatístico SPSS versão 12.0.0 para o teste de normalidade de Kolmogorov–Smirnov, para o de grau de correlação de Pearson e para o de ANOVA. Para a análise dos componentes principais e de cluster, foi utilizado o pacote estatístico Minitab 15.1.1.0.

Os dados deste trabalho foram testados quanto à normalidade pelo teste não paramétrico Kolmogorov–Smirnov que considera cada observação da amostra e sua aplicação é irrestrita ao tamanho da amostra (CIRILLO & FERREIRA, 2003). O teste de Kolmogorov–Smirnov pode ser aplicado para testar se a característica estudada da amostra é oriunda de uma população com distribuição normal e está baseado na maior diferença absoluta entre a frequência acumulada observada e a estimada pela distribuição normal (MILLER & MILLER, 2002).

Foram obtidos os graus de correlação de Pearson entre as variáveis dependentes estudadas (metais, SVA e os parâmetros físico-químicos). Por meio desta técnica obtêm-se dados referentes ao comportamento ambiental (biótico e abiótico) das variáveis.

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. O termo correlação serve para designar a força que mantêm unidos dois conjuntos de valores. A fórmula simplificada para o cálculo do coeficiente de correlação linear (r) para uma amostra é dada por:

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{n(\sum x^2) - (\sum x)^2} \sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}} \quad (17)$$

Se o valor absoluto de r calculado exceder o valor tabelado, conclui-se que há uma correlação linear significativa. Caso contrário, não há evidência suficiente para apoiar a conclusão de uma correlação linear significativa, ou, se o valor de P calculado for menor ou igual ao nível de significância, conclui-se que há uma

correlação linear, e, se for maior, não existe evidência suficiente para apoiar a conclusão de uma correlação linear (TRIOLA, 2008). Entretanto, deve-se ter cuidados quanto aos resultados, já que coincidências matemáticas nesta análise são comuns.

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) permite extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento. A análise componente principal 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).

A análise cluster (AC) é uma técnica multivariada que engloba diferentes algoritmos de classificação para organizar informações sobre variáveis e formar grupos homogêneos. Existem diversas abordagens, no entanto, o método mais comum é a classificação hierárquica, em que os objetos são agrupados à semelhança de uma classificação taxonômica e representados num gráfico com uma estrutura em árvore, o dendograma (NEVES, acesso em 13 nov.. 2009). É uma análise que tem se mostrado bastante eficiente com relação às importantes questões de identificação e responsabilização de fontes poluidoras.

Algumas análises de variância (ANOVA) foram realizadas para testar diferenças entre as médias das variáveis estudadas com relação aos fatores de variabilidade (estuários e campanhas). A análise de variância permite estabelecer se as médias das populações em estudo são ou não são estatisticamente iguais. No entanto, a análise não permite detectar quais são as médias estatisticamente diferentes das demais.

4.3.2.2. Teste de Grubbs

No decorrer de um trabalho experimental, encontram-se frequentemente situações em que um ou mais resultados parecem bastante diferentes dos restantes. Os valores obtidos com $n \geq 3$ foram testados pelo teste de Grubbs para a determinação de valores extremos. O teste é recomendado pela NBR 14597 da ABNT e foi desenvolvido para verificar a presença de valores extremos em observações amostrais. O teste pode ser aplicado tanto para valores individuais como para médias. O valor de G é calculado com a equação:

$$G = \frac{|\text{valor suspeito} - \bar{X}|}{S} \quad (18)$$

sendo \bar{X} a média e S o desvio padrão, os quais são determinados considerando todos os ensaios.

O critério de aceitação/rejeição de dados pode exprimir-se como:

$G_{\text{calculado}} > G_{\text{tabelado}}$ Rejeitar o valor suspeito.

$G_{\text{calculado}} \leq G_{\text{tabelado}}$ Aceitar o valor suspeito.

O risco desejado de falsa rejeição é normalmente selecionado com uma probabilidade de 95 %.

4.3.2.3. Precisão

A precisão das análises foi acompanhadas pelos coeficientes de variação (%). O coeficiente de variação é dado pela fórmula:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (19)$$

em que S é o desvio padrão e \bar{X} é a concentração média determinada. De acordo com o Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos da ANVISA,

publicado na Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003, para a precisão se admitem valores inferiores a 15% para o CV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CAMPANHAS

As campanhas foram realizadas em jun./2008, out./2008 e fev./2009. Durante a campanha de out./2008 o clima estava bastante chuvoso assim como os dias que antecederam a coleta das amostras. Para as outras campanhas havia sol, não choveu e não ventou forte na região.

5.2 TESTES DE RECUPERAÇÃO, LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

5.2.1. Teste de Recuperação de SVA

Os dois sistemas para extração de sulfetos foram avaliados, antes da sua utilização através de teste de recuperação, utilizando-se uma solução de sulfeto de concentração conhecida previamente titulada pelo método iodométrico. As recuperações apresentaram resultados de 81 a 108%. A cada dez extrações, um teste de adição foi efetuado em cada sistema, com recuperações de 80 a 98%. A *American Society for Testing and Materials e American Public Health Association* (1983, apud SILVÉRIO 2003) sugere valores de recuperação de sulfetos em águas entre 80 a 120%.

5.2.2. Teste de Recuperação de Metais

Durante as análises testes de recuperação por adição foram efetuados para todos os metais (Cu, Pb, Ni, Cd e Zn) e os valores de recuperação estiveram entre 80 e 108%, valores concordantes com os valores de recuperação sugeridos por Brito *et al.* (2002). Os valores sugeridos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Recuperação do analito em função da concentração

Concentração do analito	Intervalo de recuperação aceito (%)
≥ 10 %	98 - 102
≥ 1 %	97 - 103
≥ 0,1 %	95 - 105
≥ 100 mg/kg	90 - 107
≥ 10 mg/kg - ≥ 0,1 mg/kg	80 - 110
≥ 10 µg/kg	60 - 115
≥ 1 µg/kg	40 - 120

Fonte: Adaptado de Brito *et al.* (2002).

5.2.3. Determinação dos Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para Metais nos Sedimentos

De acordo com o DOQ-CGCRE-008 dez brancos das amostras foram lidos no espectrofotômetro de absorção atômica com chama (análise de Zn) e na Absorção Atômica com Forno de Grafite (análise de Cu, Cd, e Ni). Os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos pela curva de calibração e considerando três gramas da amostra em um volume de 120,0 mL são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores dos limites de detecção e quantificação para os metais analisados nos sedimentos

Curva de Detecção			
Elemento	Unidade	Limite de detecção	Limite de quantificação
Cd*	µg/L	0,01	0,01
Cu*	µg/L	0,02	0,03
Ni*	µg/L	0,03	0,03
Pb*	-	-	-
Zn**	mg/L	0,12	0,26
Amostra (3,0 g/120,0 mL)			
Cd*	µg/g	0,0004	0,0004
Cu*	µg/g	0,0001	0,0012
Ni*	µg/g	0,0012	0,0012
Pb*	-	-	-
Zn**	mg/g	0,005	0,010

* GF-AAS - Absorção Atômica com Forno de Grafite.

** F-AAS – Absorção Atômica com Chama.

5.3. TESTE DE GRUBBS

Aos resultados de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) com $n \geq 3$ quando necessário foi aplicado o teste de Grubbs a fim de verificar a presença de valores extremos (ANEXO B).

5.4. PRECISÃO

Para todas as análises dos Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação, foram obtidos coeficientes de variação inferiores a 15%, o que demonstra uma boa precisão no método de análise. Para os metais, 12,7% dos 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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Os resultados com coeficiente de variação maiores foram considerados nos cálculos da somatória dos metais extraídos simultaneamente (ΣMES); optou-se assim pela inclusão, e caso alguma contaminação fosse detectada em algum o ponto no qual tais valores foram utilizados, uma nova investigação seria conduzida.

5.5. MATÉRIA ORGÂNICA (MO)

A matéria orgânica do solo é caracterizada como um sistema complexo de substâncias. A qualidade é governada, pela adição e pelas perdas de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por processos que envolvem contínuas transformações sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos (CAMARGO *et al.*, 1999, apud RIBAS, 2008).

Os valores de matéria orgânica variaram de 15,5 a 42,2% com uma média de 27,2%. Os valores mínimo e máximo foram encontrados na coleta de out./2008, no ponto PA4 e PA5, respectivamente (Figura 16).

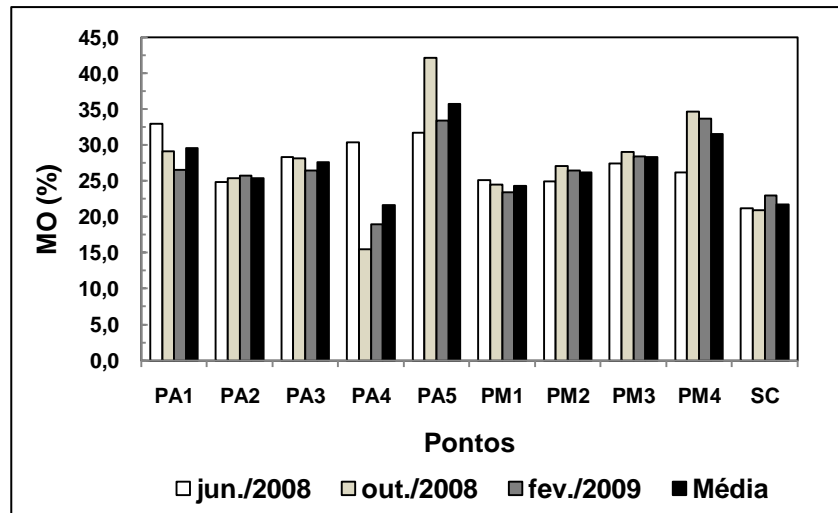


Figura 16 – Variação espacial nos sedimentos das medidas de matéria orgânica (%).

Como esperado a matéria orgânica se manteve alta por todo manguezal, pois entre os fatores para um melhor desenvolvimento do manguezal está a presença de substratos predominantemente lodosos, constituídos de silte e argila e um alto teor de matéria orgânica (WALSH, 1974, apud SILVA *et al.*, 2005; FONSECA & ROCHA, 2004). Por ser um ecossistema especial que se desenvolve em zonas litorâneas com influência das marés; mas, não atingidos pela ação direta das ondas (ROSSI & MATTOS, 2002), a força das marés é branda e a velocidade das correntes é baixa, favorecendo intensa deposição de sedimentos finos e matéria orgânica. A vegetação de mangue é responsável pela grande produção de matéria orgânica (RAMOS, 1993). O material orgânico depositado nestes sedimentos é proveniente principalmente de restos de folhas decompostas a moléculas poliméricas (RASHID, 1971, apud VIDAL & BECKER, 2006; ROJAS & SILVA, 2005) e a decomposição incompleta pela ação das bactérias anaeróbicas libera o ácido sulfídrico que é o responsável pelo cheiro típico dos manguezais lodosos (SANT`ANNA & WHATELY, 1981).

Os valores encontrados nos sedimentos são condizentes com os resultados obtidos em outros manguezais brasileiros: 14-34% (GAMERO, 2001), 20,8-40,5% (BORGES *et al.*, 2007).

5.6. pH, POTENCIAL REDOX (E_H)

A diminuição no pH evita transferência de muitos metais-traço da fase aquosa para os solos e sedimentos de áreas inundadas e/ou causa a dessorção do solo ou sedimentos. Valores baixos de pH modificam a camada negativa da matéria orgânica, das partículas de argila, os óxidos de Fe e Mn são reduzidos e vários compostos tais como carbonatos e sulfetos tornam-se mais solúveis (DU LAING *et al.*, 2009)

Os valores de pH encontrados indicam um caráter levemente ácido a levemente básico nos sedimentos com valores variando entre 6,10 e 9,40 (Figura 17). O pH típico em sedimentos estuarinos varia de 6 a 8, entretanto, a densidade de algas pode causar flutuações no pH durante o dia devido à fotossíntese e, como resultado, o pH pode aumentar para próximo de 10 (ARAÚJO, 2004).

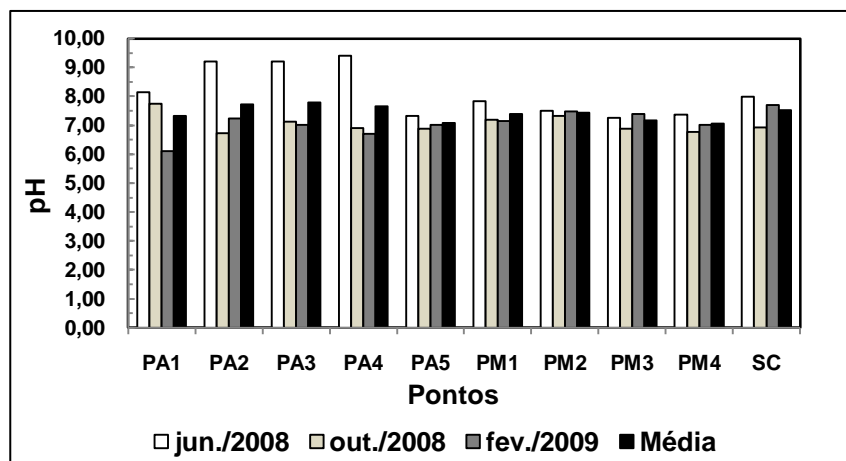


Figura 17 – Variação espacial nos sedimentos da medida *in loco* de pH.

O pH levemente ácido do sedimento superficial deve-se à oxidação de sulfetos, decomposição de serrapilheira, hidrólise de tanino das plantas de mangue, as quais liberam vários tipos de ácidos orgânicos (LIAO, 1990, apud BERNINI & RESENDE, 2004; WASSEMAN, 1990, apud BOTELHO, 2003).

Os valores de pH levemente alcalinos, ao redor de oito, demonstram a influência das águas-marinhas que chegam até os manguezais. As águas salinas possuem uma ação tamponante e os valores de pH em geral variaram muito pouco (JESUS *et al.*, 2009). O pH das águas marinhas é próximo de 8,2 e a sua capacidade tamponante se

deve ao sistema carbonato, em que os íons hidroxilas são produzidos durante a hidrólise do bicarbonato que neutralizam os íons hidrogênio (AOCl, 2009).

Em geral, os valores de pH variaram muito pouco, estando perto da neutralidade, com média de 7,42 e CV de 10,2%. Segundo Camargo *et al.* (1993, apud CAMARGO *et al.*, 1999) em solos ácidos as alterações de E_H provocam aumentos no pH devido à redução, e em solos alcalinos ocorre o decréscimo do pH por causa da acumulação mais intensa do CO_2 , o que faz com que a maioria dos solos inundados se encontre em valores perto da neutralidade.

A intensidade de redução no solo pode ser rapidamente caracterizada pelo potencial de oxidação-redução (E_H), a qual é uma medida de disponibilidade de elétrons, e permite a predição da estabilidade e disponibilidade de vários metais em solos inundados (DU LAING *et al.*, 2009). De acordo com os valores de E_H , os solos podem ser divididos em: 1) solos oxidados com valores de $E_H > 400$ mV; 2) solos fracamente reduzidos com o E_H variando de 400 a 200 mV; 3) moderadamente reduzidos com E_H entre 200 a - 100 mV; e 4) fortemente reduzidos < -100 mV. (CAMARGO *et al.*, 1999).

Nos sedimentos estudados (Tabela 11), o valor máximo de E_H encontrado foi de 164 mV que classifica os sedimentos como de solos moderadamente reduzidos. Os baixos valores de E_H são característicos de ambientes redutores, típicos das regiões de manguezal, onde os solos além de mal drenados são ricos em matéria orgânica, onde o oxigênio é rapidamente consumido pela decomposição da matéria orgânica pelos micro-organismos e é fracamente difundido no substrato (ONOFRE *et al.*, 2007). A utilização do diagrama de E_H x pH de sistemas "redox" em água (Figura 18) para os valores amostrados nos sedimentos ilustra muito bem esta característica moderadamente redutora.

Tabela 11 – Resultados das medidas *in loco* (pH e E_H) e análise estatística nos sedimentos amostrados

Variável	Unidade	Mín	Máx	\bar{X}	S	CV (%)	Ponto com valor mín.	Ponto com valor max.	Campanha valor min./max
pH	-	6,10	9,40	7,42	0,75	10,2	PA1	PA4	fev./2009 jun./2008
E_H	mV	10	164	118	39,06	47,6	PM3	SC	fev./2009 out./2008

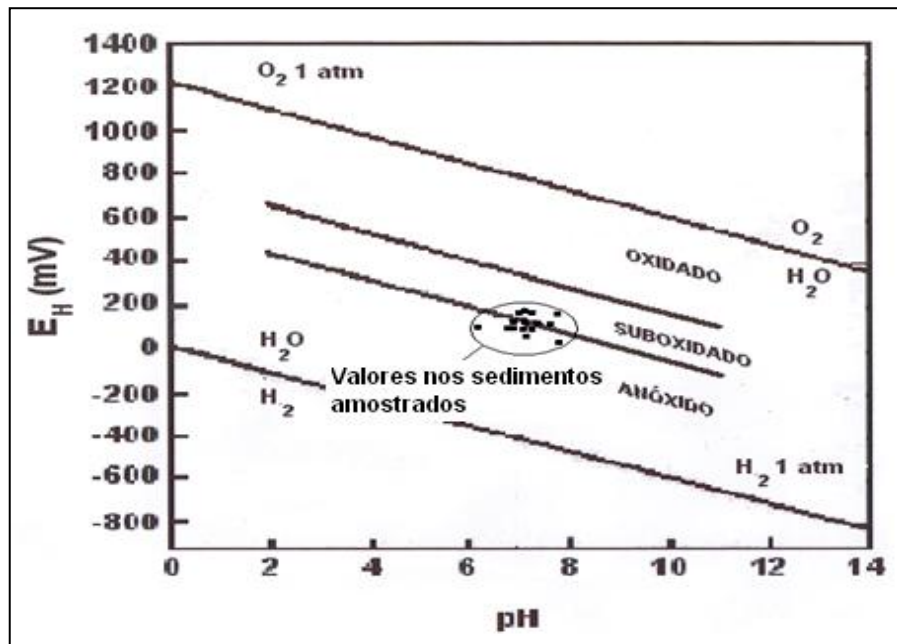


Figura 18 – Diagrama E_H x pH quando no equilíbrio de sistemas "redox" em água (incluindo solo).

Fonte: Adaptado de Camargo *et al.* (1999).

Segundo Farias *et al.* (2007), as escavações por caranguejos e outros animais podem causar considerável perturbação na estrutura original dos primeiros 20-30 cm da coluna de sedimentos, e a bioturvação, a infiltração da água do mar pelo efeito de maré, a mudança na tabela de maré e a liberação de oxigênio molecular pelas raízes são processos que podem explicar condições subóxicas a óxicas em sedimentos. Pode-se assim explicar a grande variação de 10 a 164 mV nos valores de E_H encontrados nos sedimentos estudados.

As condições anóxicas em alguns sítios podem indicar a presença de sulfetos, e muitos elementos nestas condições formam sulfetos insolúveis que são precipitados e retidos nos sedimentos (HARRISON, 1999). De acordo com Camargo *et al.* (1999), nos sedimentos moderadamente redutores ocorrem reações Fe^{3+} reduzido e presença de substâncias orgânicas redutoras. Contudo, tanto o E_H como o pH são fatores controladores importantes da retenção de muitos metais-traço nos sedimentos e podem alterar a concentração de metais dissolvidos e aumentar a sua disponibilidade aos organismos marinhos (FARIAS, 2006; FONSECA, 2004).

A utilização do diagrama de E_H - pH em um sistema Fe-S-O para os sedimentos amostrados indica que eles estão no campo de estabilidade da goetita ($FeOOH$) (Figura 19).

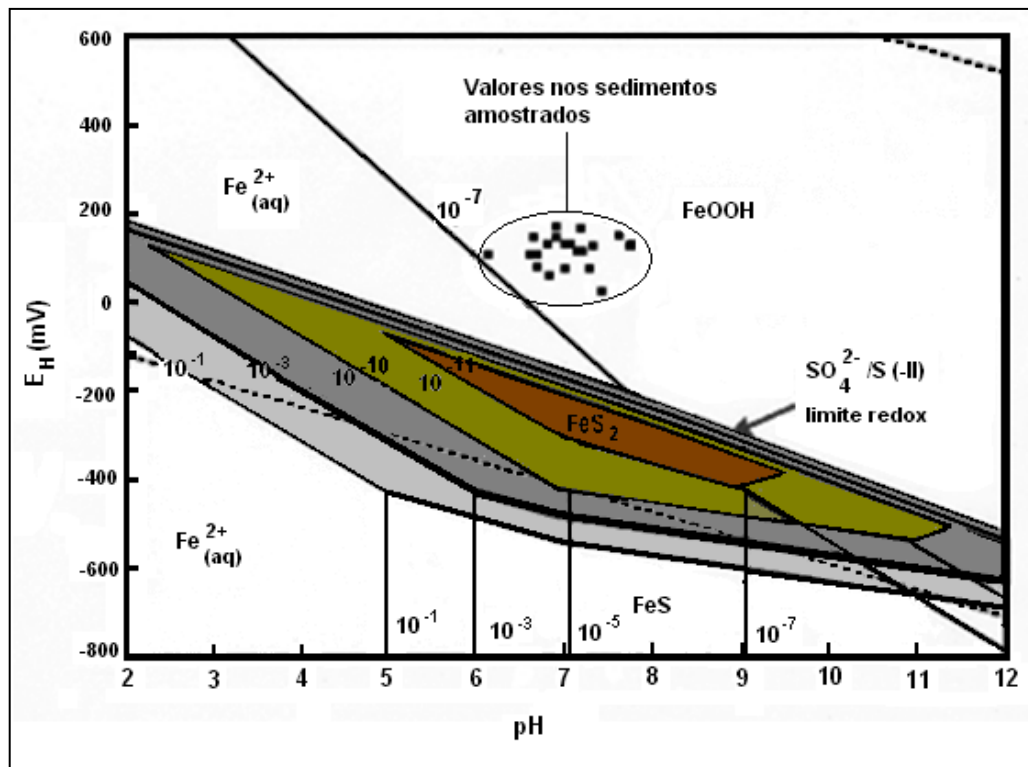
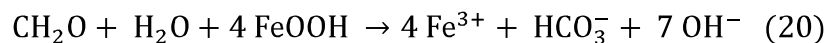
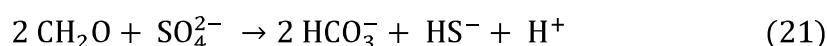


Figura 19 – Diagrama de E_H - pH em um sistema Fe-S-O.
Fonte: Rickard e Morse (2005).

De acordo com Washington (2000) para a oxidação de material orgânico, a redução de oxi-hidróxidos de Fe^{3+} e SO_4^{2-} é promovida por uma reação estequiométrica. Considerando a redução do $FeOOH$ pela oxidação de carbono orgânico representada pelo formaldeído, ocorrerá:



A reação se processa com aumento do pH devido à produção de OH^- . Alternativamente, para a redução do SO_4^{2-} :



A reação (21) processa e comumente a $[HS^-]$ aumenta suficientemente para precipitar sulfetos minerais.



Estas condições à redução do SO_4^{2-} é dada por:



Pelas reações 21 e 23, a redução do SO_4^{2-} se processa com diminuição do pH pela produção de íons H^+ . A redução do Fe^{3+} é favorecida em baixos valores de pH e a redução do SO_4^{2-} , em altos valores de pH, e então as reações (20) e (21) ou a reação (23) constituem um processo de realimentação que promove a redução do Fe^{3+} e SO_4^{2-} simultaneamente em ambientes ricos em matéria orgânica. A produção de HS^- na reação (21) também contribui para a dissolução por redução dos oxi-hidróxidos de Fe^{3+} , explicando a coexistência de oxi-hidróxidos com sulfetos em ambientes redutores, tais como sedimentos marinhos.

5.7. TEMPERATURA E OXIGÊNIO DISSOLVIDO

A temperatura do sedimento variou de acordo com a temperatura atmosférica. A temperatura mais baixa (22,8 °C) teve lugar no mês de junho (inverno), enquanto a mais alta (34,5 °C) ocorreu no mês de fevereiro (verão) (Figura 20).

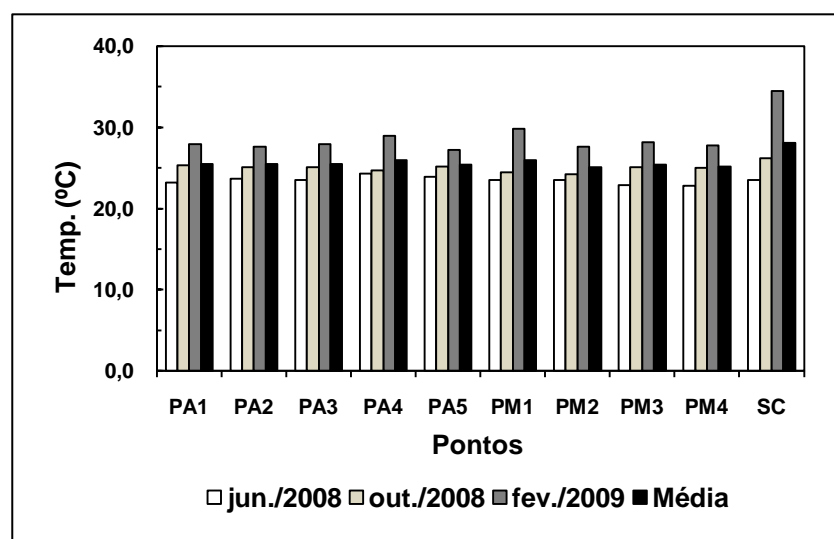


Figura 20 – Variação espacial nos sedimentos da medida *in loco* de temperatura (°C).

Na campanha de out./2008, as temperaturas foram superiores à do mês de jun./2008 e inferiores às de fev./2009, o que coincide com as temperaturas mais amenas da primavera. A temperatura média foi de 25,8 °C.

O oxigênio dissolvido foi determinado na água intersticial drenada do sedimento circunvizinho e apresentou um máximo de 6,4 mg/L no ponto SC na campanha de jun./2008 e um mínimo de 1,2 mg/L no ponto PM1 na coleta de fev./2009. A média foi de 3,8 mg/L (Figura 21).

Tabela 12– Resultados das medidas *in loco* (OD e temperatura) nos sedimentos amostrados

Variável	Unidade	Mín	Máx	\bar{x}	S	CV (%)	Ponto com valor mín.	Ponto com valor max.	Campanha valor min./max
OD	mg/L	1,2	6,4	3,8	1,57	41,3	PM1	SC	fev./2009 jun./2008
Temp.	°C	22,8	34,5	25,8	2,58	10,0	PM4	SC	jun./2009 fev./2009

Os estuários formam eficientes depósitos de detritos pela deposição de matéria orgânica particulada, e a decomposição microbiana dos detritos pode causar uma deficiência de oxigênio nas camadas superiores do sedimento (CORREIA & SOVIERZOSKI, 2005). Reddy (2003) relata que alguns estudos mostram a tendência da diminuição dos teores de OD com o aumento da matéria orgânica e vice-versa. Os valores se mostraram baixos e a matéria orgânica se manteve alta por todo o manguezal estudado e a alta quantidade de matéria orgânica explica os baixos níveis de OD. Contudo, tal comportamento pode ocorrer periodicamente ou pode ser uma parte da ecologia natural (USEPA, 2006).

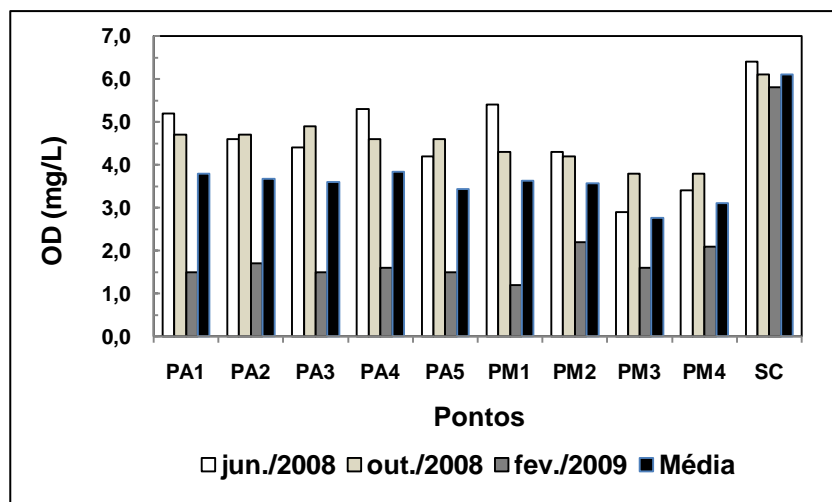


Figura 21 – Variação espacial nos sedimentos da medida *in loco* de oxigênio dissolvido (mg/L).

Na coleta de fev./2009 percebeu-se que valores diferenciados de oxigênio dissolvido (variação de aproximadamente duas unidades) podem ser obtidos no mesmo local, quando se eleva a sonda do oxímetro apenas alguns centímetros dentro da coluna de água drenada do sedimento circunvizinho. É recomendável que sejam elaborados estudos que permitam padronizar as medidas de oxigênio dissolvido em sedimentos.

5.8. SULFETO VOLATILIZÁVEL POR ACIDIFICAÇÃO (SVA)

Devido à natureza redutora dos sedimentos de manguezal, a expectativa seria por altos valores para SVA nos sedimentos amostrados. As concentrações de SVA foram realmente altas com variação de 4,4 a 67,7 mmol/kg de peso seco, sendo que o valor mínimo foi encontrado no ponto PA4, na coleta de out./2008, e o máximo no ponto PA3, na coleta de fev./2009 (Figura 22). Os valores encontrados nos sedimentos se assemelham aos valores referidos na literatura (Tabela 13).

Tabela 13 – Valores reportados de SVA em sedimentos para diferentes ambientes

Autor	Ambiente (sedimentos)	SVA (mmol/kg peso seco)	Local
MDEP, (2000)	Rio	0,0 - 91,3	EUA
Simmons (1993)	Pântanos	48,0 - 94,6	EUA
Creceilius <i>et al.</i> (2009)	Marinhos	6,1 - 48,0	EUA
Guirao <i>et al.</i> (2005)	Laguna costeira	0,50 - 2,83	Espanha
Hoop <i>et al.</i> (1995)	Marinhos e rios	<0,1 - 52,0	Holanda
Alves <i>et al.</i> (2007)	Estuário	1,98 - 5,08	Brasil
Farias <i>et al.</i> (2007)	Manguezal	0,19 - 11,56	Brasil
Ferreira (2006)	Manguezal	0,31 - 5,1	Brasil
Machado <i>et al.</i> (2008)	Manguezal	5,2 - 121	Brasil
Mariani (2006)	Reservatório	0,74 - 81,47	Brasil
Silvério (2003)	Represa	1,3 - 76,8	Brasil

Embora não exista um valor de referência de SVA para manguezais, Leonard *et al.* (1993, apud ONOFRE *et al.*, 2007) indicam que em sedimentos marinhos litorâneos os valores estão na faixa de 20 a 90 mmol/kg peso seco, valores semelhantes aos encontrados nos sedimentos do sistema estuarino do Piraquê-açu/Piraquê-mirim.

A fração SVA determinada foi altamente variável e tais variações têm sido encontradas em outros estudos. Ferreira (2006) observa que ocorrem variações

significativas nas diferentes estações do ano (variações de temperatura) e da atividade bentônica. O balanço entre as fontes de sulfeto depende ainda das propriedades do sedimento, tais como o conteúdo orgânico, o conteúdo de ferro, a bioturbação e o tipo da vegetação (GRIBSHOLT & KRISTENSEN, 2003). Ao estudar perfis de sedimentos no estuário de Cubatão/Santos, Nizoli e Silva (2009) encontraram valores maiores de SVA nos sedimentos susceptíveis à exposição atmosférica e tal variação foi atribuída à diversidade de microrganismos nos ambientes, os quais exercem papel importante na redução de sulfatos e formação de sulfetos. A predominância do processo de síntese de pirita está relacionada às grandes quantidades de matéria orgânica que mantêm a atividade das bactérias redutoras de sulfato (FERREIRA *et al.*, 2007).

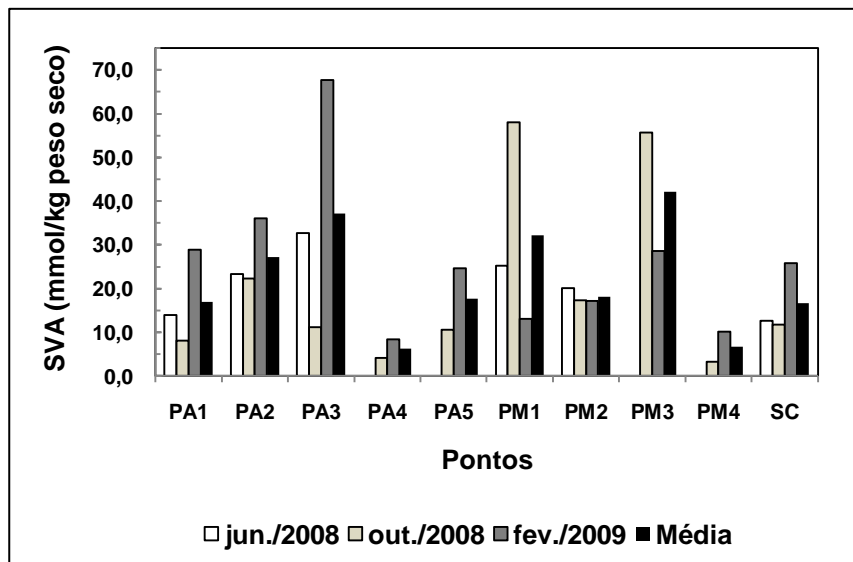


Figura 22 – Variação espacial das medidas de SVA (mmol/kg peso seco) nos sedimentos.

Como a geração de SVA ocorre com a redução do sulfato a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato, e estes organismos precisam do carbono para seu metabolismo, a presença de grandes quantidades de matéria orgânica contribui potencialmente para tornar o sedimento anóxico inibindo a oxidação do SVA (ALVES *et al.*, 2007).

5.9. METAIS EXTRAÍDOS SIMULTANEAMENTE (MES)

5.9.1. Cádmio

A concentração média de cádmio observada nos sedimentos corresponde a 0,050 mg/kg, com variação de 0,018 a 0,149 mg/kg. Estes valores estão abaixo dos teores 0,6 mg/kg proposto pelo LEL (*Lowest Effect Level*) e 0,7 mg/kg pelo TEL (*Threshold Effect Level*) que indicam o nível de contaminação que pode ser tolerado pela maioria dos organismos bentônicos e a concentração abaixo da qual os efeitos tóxicos são raramente ou nunca observados respectivamente (Figura 23). Também se mostraram inferiores aos valores de referência (S) da Lista Holandesa, aos valores para áreas de *playground* e de intervenção da Lista Alemã, aos de Nível 1 para água salina-salobra da CONAMA nº 344 e dos valores de referência da CETESB (2005).

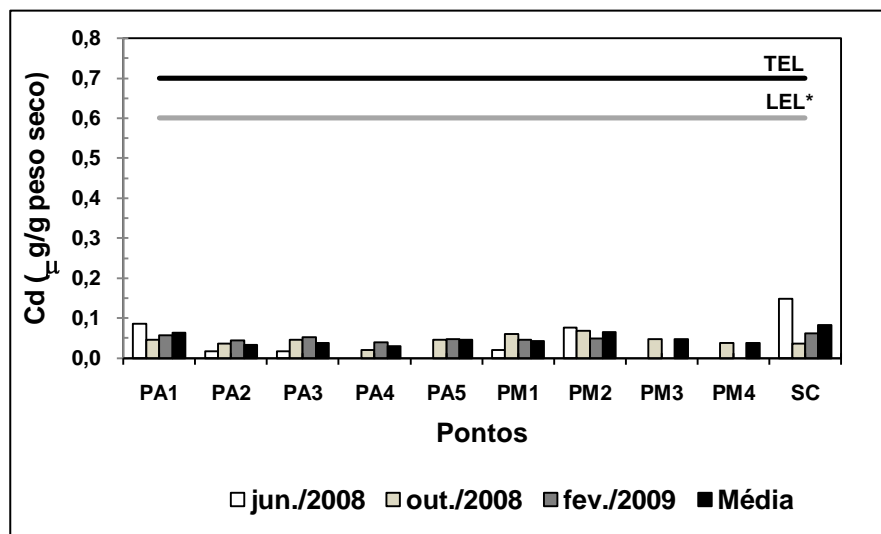


Figura 23 – Variação espacial das medidas de Cd (mg/kg peso seco) nos sedimentos.

* Valores referentes a água doce.

Os valores encontrados são comparáveis às concentrações encontradas no sistema estuarino de rio Cubatão e do rio Sergipe. O maior valor encontrado foi de 0,149 mg/kg, valor bem inferior aos valores máximos apresentados na Tabela 14 e bem inferior ao valor da Ilha do Cardoso que é considerado um manguezal não poluído.

Tabela 14 – Valores reportados de Cd em sedimentos de diferentes estuários

Autor	Concentração de Cd (mg/kg)		Estuários
	Mínimo	Máximo	
Matamet (2007)	0,03	0,40	Rio Cubatão (SP)
Nizoli (2007); Nizolli e Silva (2009)	0,05	2,63	Santos-Cubatão (SP)
Alves <i>et al.</i> (2007)	0,2	0,6	Rio Sergipe (SE)
Machado <i>et al.</i> (2008)	0,40	1,70	Baía de Sepetiba (RJ)
Semensatto-Jr <i>et al.</i> (2007)	<LD	30,9	Ilha do Cardoso (SP)

Os cálculos do I_{geo} (Índice de Geoacumulação), obtidos considerando-se o MES e os dados de Jesus *et al.*(2009) variam de -3,2 a -0,1 (Tabela 15). Todos os pontos se enquadraram na classe 0 de sedimentos praticamente não poluídos quando comparados à Tabela 3.

Tabela 15 – Valores de I_{geo} para o Cd nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
I_{geo}	jun./2008	MES	-0,9	-3,2	-3,2	-	-	-3,0	-1,1	-	-	-0,1
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,5	-2,1	-1,2	-2,1	-2,1	-1,4	-1,2	-0,5	-0,4	-1,6
	out./2008	MES	-1,8	-2,2	-1,9	-3,0	-1,9	-1,4	-1,3	-1,8	-2,1	-2,2
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-2,0	-1,6	-1,7	-1,9	-1,7	-2,0	-1,1	-1,8	-1,9	-1,7
	fev./2009	MES	-1,5	-1,9	-1,7	-2,1	-1,8	-1,8	-1,8	-	-	-1,4
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-1,5	-1,8	-1,7	-1,7	-1,6	-1,1	-1,1	-0,9	-2,1	-1,2

O valor obtido para o FE (Fator de Enriquecimento) variou de 0,2 a 1,8 (Tabela 16). $FE < 2$ classifica os sedimentos como deficientes indicando que não existe influência antrópica no meio quanto a fontes de cádmio, e os valores encontrados se referem a processos naturais do próprio sistema estuarino.

Tabela 16 – Valores de FE para o Cd nos sedimentos

Campanha		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
FE	jun./2008	MES	0,6	0,2	0,2	-	-	0,2	0,8	-	-	1,7
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,9	0,4	0,6	0,3	0,3	0,6	0,7	1,0	1,8	0,8
	out./2008	MES	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,6	0,6	0,4	0,3	0,4
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,4	0,4	0,6
	fev./2009	MES	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	-	-	0,7
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,8	0,7	0,7	0,3	0,8

5.9.2. Cobre

As concentrações de cobre variaram de 0,12 a 3,46 mg/kg, com média de 1,64 mg/kg. Estas concentrações são inferiores ao LEL e ao TEL, e os sedimentos analisados não causam efeitos tóxicos aos organismos bentônicos (Figura 24). Os valores de concentração também se mostraram inferiores aos valores de referência (S) da Lista Holandesa, aos valores de intervenção da Lista Alemã, aos de Nível 1 para água salina-salobra da CONAMA nº 344 e dos valores de referência da CETESB (2005).

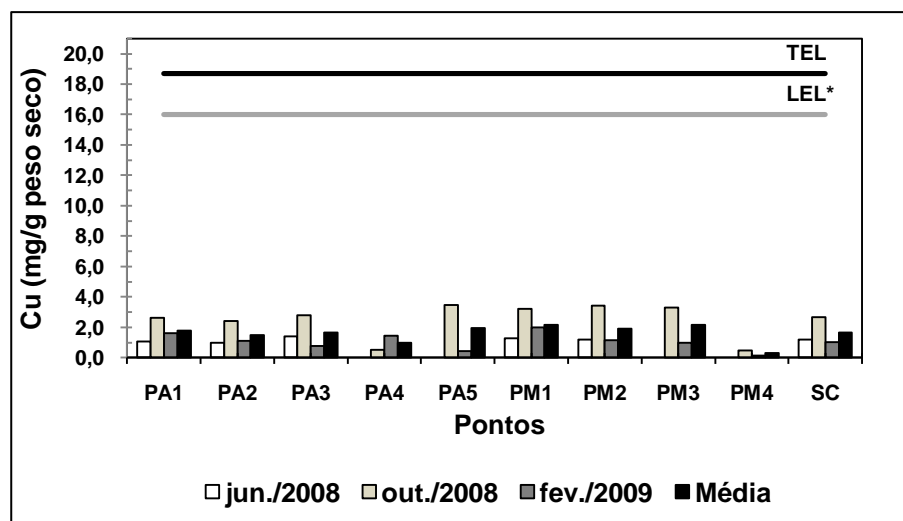


Figura 24 – Variação espacial das medidas de Cu (mg/kg peso seco) nos sedimentos.

* Valores referentes à água doce.

Quando comparados a outros estuários, os valores do estuário do rio Piraquê-açu/Piraquê-mirim podem ser considerados baixos (Tabela 17). O maior valor encontrado, quando comparado com o menor valor obtido nos outros estuários, é 3,3 vezes menor do que o rio Cubatão, 2,5 vezes menor em relação a Santos-Cubatão, 3,0 vezes menor do que o rio Sergipe e muito inferior ao maior valor reportado para Ilha do Cardoso.

Tabela 17 – Valores reportados de Cu em sedimentos de diferentes estuários

Autor	Concentração de Cu (mg/kg)		Estuários
	Mínimo	Máximo	
Matamet (2007)	11,55	66,09	Rio Cubatão (SP)
Nizoli (2007); Nizolli e Silva (2009)	8,90	87,79	Santos-Cubatão (SP)
Alves <i>et al.</i> (2007)	10,5	40,0	Rio Sergipe (SE)
Machado <i>et al.</i> (2008)	0,63	51,98	Baía de Sepetiba (RJ)
Semensatto-Jr <i>et al.</i> (2007)	<LD	27,2	Ilha do Cardoso (SP)

Os valores dos I_{geo} obtidos para o MES e Jesus *et al.*(2009) variaram de -7,3 a -0,4 (Tabela 18). Os sedimentos se classificam na classe 0 de sedimentos praticamente não poluídos.

Tabela 18 – Valores de I_{geo} para o Cu nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
I_{geo}	jun./2008	MES	-4,1	-4,2	-3,7	-	-	-3,8	-3,9	-	-	-3,9
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,4	-0,5	-0,6	-1,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-1,0	-1,5
	out./2008	MES	-2,8	-2,9	-2,7	-5,1	-2,4	-2,5	-2,4	-2,4	-5,3	-2,7
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-1,1	-1,2	-1,4	-1,5	-1,2	-1,2	-1,1	-1,5	-1,9	-1,3
	fev./2009	MES	-3,5	-4,0	-4,6	-3,6	-5,4	-3,2	-4,0	-4,2	-7,3	-4,1
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-1,0	-0,9	-1,0	-1,3	-1,3	-1,2	-1,2	-1,4	-1,8	-1,3

O maior valor do FE foi de 1,7 indicando que os sedimentos são deficientes em cobre e que não existe influência antrópica no meio.

Tabela 19 – Valores de FE para o Cu nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
FE	jun./2008	MES	0,1	0,1	0,1-	-	-	0,1	0,1	-	0,1	
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,9	1,2	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	0,9	1,2	1,7
	out./2008	MES	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,0	0,3
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,6	0,7	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,5	0,4	0,7
	fev./2009	MES	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5	0,8	0,6	0,5	0,4	0,8

5.9.3. Níquel

A menor concentração de níquel encontrada foi de 0,15 mg/kg e a maior de 2,77 mg/kg, com média de 1,18 mg/kg. As concentrações em todos os pontos amostrados foram inferiores às concentrações de 16 mg/kg do LEL e 18 mg/kg do TEL (Figura 25). As concentrações encontradas também são menores que os valores de referência (S) da Lista Holandesa, aos valores para áreas de *playground*

e de intervenção da Lista Alemã, aos de Nível 1 para água salina-salobra da CONAMA nº 344 e dos valores de referência da CETESB (2005).

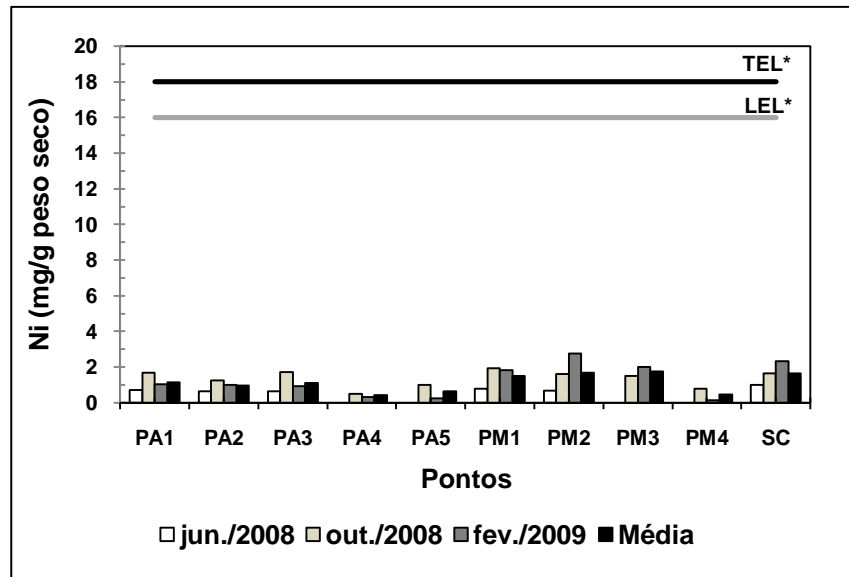


Figura 25 – Variação espacial das medidas de Ni (mg/kg peso seco) nos sedimentos.

* Valores referentes a água doce.

A maior concentração de 2,77 mg/kg foi obtida no ponto PM2 na campanha de fev./2009 que se mostrou inferior às menores concentrações para o rio Sergipe, Sepetiba e o rio Cubatão. O valor de 2,77 mg/kg é bem inferior aos valores máximos reportados para os quatro estuários, podendo-se inferir que o sistema estuarino do rio Piraquê-açu/Piraquê-mirim apresenta-se livre de contaminação antrópica (Tabela 20).

Tabela 20 – Valores reportados de Ni em sedimentos de diferentes estuários

Autor	Concentração de Ni (mg/kg)		Estuários
	Mínimo	Máximo	
Matamet (2007)	13,60	59,70	Rio Cubatão (SP)
Nizoli (2007); Nizolli e Silva (2009)	0,35	16,73	Santos-Cubatão (SP)
Alves <i>et al.</i> (2007)	6,6	26,7	Rio Sergipe (SE)
Machado <i>et al.</i> (2008)	5,52	24,12	Baía de Sepetiba (RJ)

Os valores dos I_{geo} foram de -7,3 a -3,0 o que classifica os sedimentos como praticamente não poluídos, ou na classe 0 (Tabela 21).

Tabela 21 – Valores de Igeo para o Ni nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
I _{geo}	jun./2008	MES	-5,0	-5,1	-5,1	-	-	-4,8	-5,1	-	-	-4,5
	out./2008	MES	-3,7	-4,2	-3,7	-5,5	-4,5	-3,5	-3,8	-3,9	-4,9	-3,8
	fev./2009	MES	-4,5	-4,5	-4,6	-6,1	-6,5	-3,6	-3,0	-3,5	-7,3	-3,3

O Fator de Enriquecimento atingiu o maior valor em 0,2 que corresponde a sedimentos deficientes e sem contaminação antrópica (Tabela 22).

Tabela 22 – Valores de FE para o Ni nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
FE	jun./2008	MES	0,0	0,0	0,0	-	-	0,1	0,0	-	-	0,1
	out./2008	MES	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
	fev./2009	MES	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2

5.9.4. Chumbo

A concentração média de chumbo observada no sedimento corresponde a 7,68 mg/kg, variando num intervalo de 0,95 a 14,07 mg/kg. Estes valores estão abaixo dos teores 31 mg/kg proposto pelo LEL e 30,2 mg/kg pelo TEL (Figura 26). Os valores de referência (S) da Lista Holandesa, os valores para áreas de *playground* e de intervenção da Lista Alemã, os de Nível 1 para água salina-salobra da CONAMA nº 344 e dos valores de referência da CETESB (2005) são superiores aos valores encontrados.

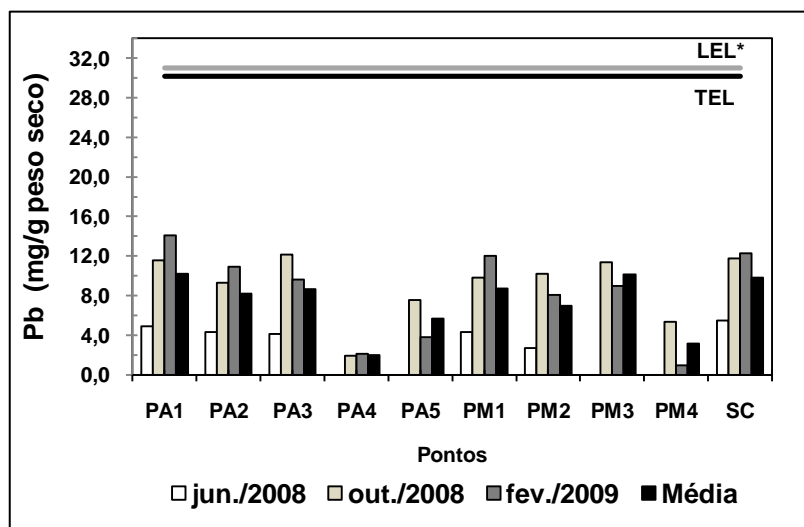


Figura 26 – Variação espacial das medidas de Pb (mg/kg peso seco) nos sedimentos.

* Valores referentes à água doce.

Os valores encontrados estão abaixo das menores concentrações obtidas em Santos, Santos-Cubatão, Sergipe e na Baía de Sepetiba, indicando que o sistema estuarino do rio Piraquê-açu/Piraquê-mirim apresenta baixos valores de chumbo em comparação aos outros estuários. O valor máximo obtido nos sedimentos é de 2,6 a 10,2 vezes menor do que os maiores valores máximos encontrados nos referidos estuários (Tabela 23).

Tabela 23 – Valores reportados de Pb em sedimentos de diferentes estuários

Autor	Concentração de Pb (mg/kg)		Estuários
	Mínimo	Máximo	
Matamet (2007)	13,67	51,08	Rio Cubatão (SP)
Nizoli (2007); Nizoli e Silva (2009)	1,66	144,21	Santos-Cubatão (SP)
Alves, Passos e Garcia (2007)	14,9	36,5	Rio Sergipe (SE)
Machado <i>et al.</i> (2008)	21,90	85,99	Baía de Sepetiba (RJ)

O sistema estuarino é considerado praticamente não poluído pelo I_{geo} (Tabela 24), visto que o maior valor calculado pelo I_{geo} foi 0,0.

Tabela 24 – Valores de I_{geo} para o Pb nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
I_{geo}	jun./2008	MES	-2,2	-2,4	-2,4	-	-	-2,4	-3,0	-	-	-2,0
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,5	-0,1	-0,4	-1,7	-0,7	-0,6	-0,7	-0,6	-0,6	-0,4
	out./2008	MES	-1,0	-1,3	-0,9	-3,6	-1,6	-1,2	-1,1	-1,0	-2,1	-0,9
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,2	0,0	-0,4	-0,3	-0,5	-0,1	-0,3	-0,3	-0,7	-0,5
	fev./2009	MES	-0,7	-1,0	-1,2	-3,4	-2,6	-0,9	-1,5	-1,3	-4,6	-0,9
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,4	-0,4	-0,4	-1,0	-0,9	-0,2	-0,4	-0,7	-1,0	-0,1

Para o FE, o valor máximo atingiu 1,8 e, por isso, nas amostras analisadas, os valores encontrados para chumbo podem ser considerados como de influência natural da geoquímica da região, não se evidenciando a presença de fontes poluidoras, quer difusas, quer pontuais (Tabela 25).

Tabela 25 – Valores de FE para o Pb nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
FE	jun./2008	MES	0,3	0,3	0,3	-	-	0,3	0,2	-	-	0,5
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,9	1,5	1,1	0,4	0,7	1,0	1,0	1,0	1,6	1,8
	out./2008	MES	0,7	0,7	0,8	0,2	0,3	0,7	0,7	0,7	0,3	1,0
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	1,1	1,6	1,1	1,1	0,9	1,5	1,3	1,2	1,0	1,4
	fev./2009	MES	1,0	0,8	0,7	0,2	0,2	0,9	0,5	0,6	0,1	1,0
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	1,2	1,2	1,1	0,8	0,7	1,5	1,1	0,9	0,6	1,7

5.9.5. Zinco

As concentrações de zinco variaram de 7,33 a 32,12 mg/kg, com média de 18,36 mg/kg. Estas concentrações são inferiores ao LEL e ao TEL (Figura 27). Também se mostraram inferiores aos valores de referência (S) da Lista Holandesa, aos de Nível 1 para água salina-salobra da CONAMA nº 344 e dos valores de referência da CETESB (2005).

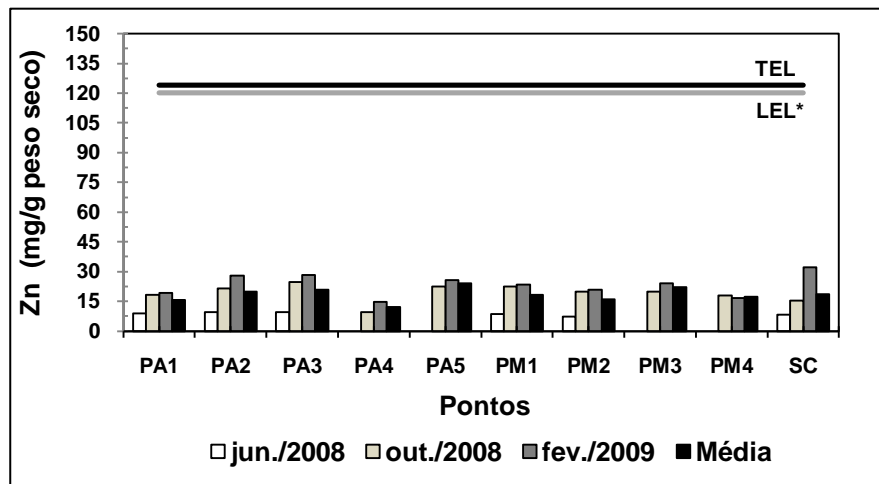


Figura 27 – Variação espacial das medidas de Zn (mg/kg peso seco) nos sedimentos.

* Valores referentes a água doce.

Os valores encontrados são inferiores aos encontrados no sistema estuarino de Santos e Santos-Cubatão, do rio Sergipe, da Ilha do Cardoso e da Baía de Sepetiba (Tabela 26).

Tabela 26 – Valores reportados de Zn em sedimentos de diferentes estuários

Autor	Concentração de Zn (mg/kg)		Estuários
	Mínimo	Máximo	
Matamet (2007)	47,40	176,10	Rio Cubatão (SP)
Nizoli (2007); Nizolli e Silva (2009)	6,34	438,11	Santos-Cubatão (SP)
Alves <i>et al.</i> (2007)	28,1	78,0	Rio Sergipe (SE)
Machado <i>et al.</i> (2008)	464,27	915,46	Baía de Sepetiba (RJ)
Semensatto-Jr <i>et al.</i> (2007)	5	50,4	Ilha do Cardoso (SP)

O FE apresentou um valor máximo de 1,9 (Tabela 27), isento, portanto, de contaminação antrópica.

Tabela 27 – Valores de FE para o Zn nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
FE	jun./2008	MES	0,1	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	-	-	0,2
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	1,0	1,3	1,2	0,6	1,0	1,3	1,2	1,0	1,5	1,3
	out./2008	MES	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	1,1	1,3	1,2	1,7	1,3	1,7	1,9	1,2	0,9	1,8
	fev./2009	MES	0,4	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,7
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	0,9	0,9	0,8	0,7	0,7	1,0	0,8	0,6	0,5	0,8

O I_{geo} foi negativo para todos os pontos considerando o MES; ao se utilizarem os dados de Jesus *et al.*(2009), foram encontrados valores até 0,4 (Tabela 28), visto que a abertura utilizada é mais energética e, conseqüentemente, extrai mais fortemente os metais. Com esta abertura mais energética, os sedimentos se enquadraram na classe 1 de sedimentos não poluídos a moderadamente poluídos.

Tabela 28 – Valores de I_{geo} para o Zn nos sedimentos

Campanha/Abertura		PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PM1	PM2	PM3	PM4	SC	
I_{geo}	jun./2008	MES	-3,1	-3,0	-3,0	-	-	-3,1	-3,4	-	-	-3,2
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,3	-0,3	-0,3	-1,2	-0,3	-0,3	-0,4	-0,5	-0,7	-0,9
	out./2008	MES	-2,0	-1,8	-1,6	-3,0	-1,7	-1,7	-1,9	-1,9	-2,1	-2,3
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,2	-0,3	-0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	-0,3	-0,8	-0,1
	fev./2009	MES	-2,0	-1,4	-1,4	-2,4	-1,6	-1,7	-1,8	-1,6	-2,2	-1,2
		Jesus <i>et al.</i> (2009)	-0,9	-0,9	-0,8	-1,3	-0,9	-0,8	-0,9	-1,2	-1,3	-1,1

A partir dos valores encontrados nas amostras analisadas, o ambiente pode ser considerado sem a presença de fontes poluidoras, quer difusas, quer pontuais, e os valores são correspondentes à influência natural da geoquímica da região.

5.10. RELAÇÃO SVA E MES

Os valores de (Σ MES-SVA) variaram de -2,9 a -67,2 mmol/kg, com média de -22,4 mmol/kg. Já média de (Σ MES-SVA)/ f_{CO} foi de -144,9 mmol/kg com uma variação dentro do intervalo de -4,4 a -439,2 mmol/kg (Figura 28 e 29). Os menores valores encontrados de (Σ MES-SVA) e (Σ ES-SVA)/ f_{CO} também foram encontrados no ponto PA3 e os maiores valores referem-se aos pontos PM4 e PA4, respectivamente.

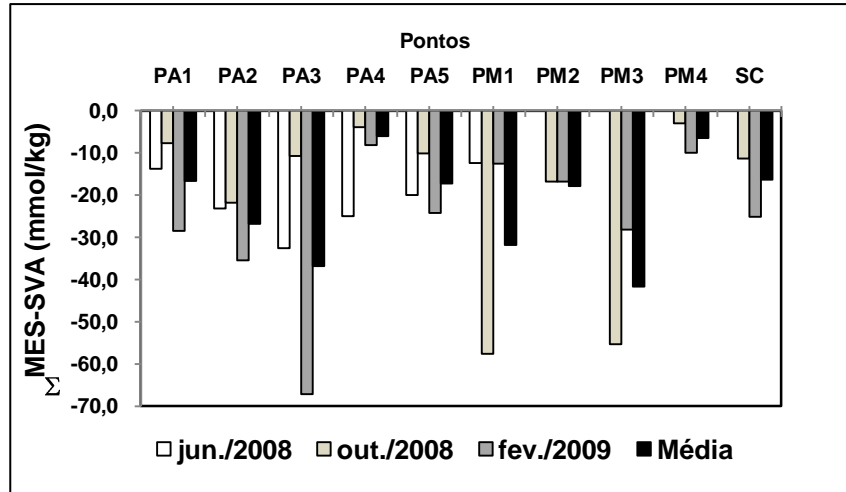


Figura 28 – Variação espacial de Σ MES-SVA nos sedimentos.

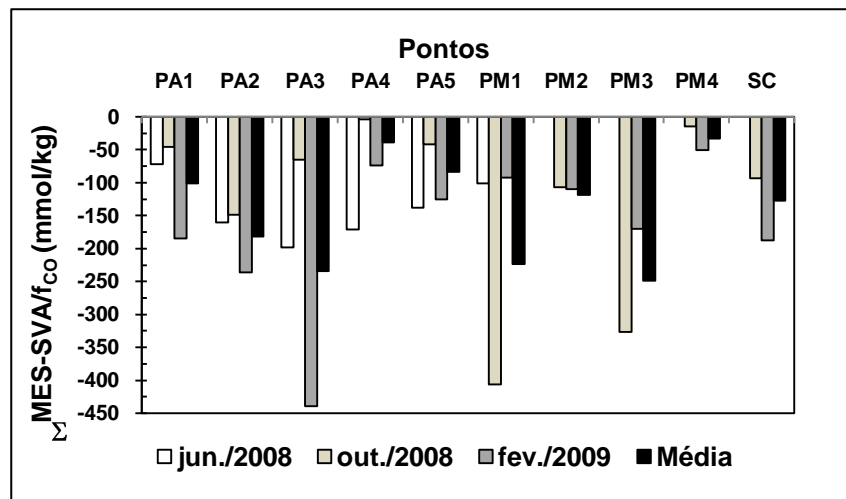


Figura 29 – Variação espacial de $(\Sigma$ MES-SVA)/ f_{co} (mmol/kg peso seco) nos sedimentos.

De acordo com a USEPA (2005), se Σ MES-SVA < 1,7 mmol/kg, não há manifestação de toxicidade ou quando $(\Sigma$ MES-SVA)/ f_{co} < 130 mmol/kg é não provável a manifestação de toxicidade. Outra forma de se prever a toxicidade é através do raio entre o SVA/ΣMES ou ΣMES/SVA. A relação ΣMES/SVA < 1 (SVA/ΣMES > 1) é uma proposta estequiométrica para prever a não biodisponibilidade potencial de metais, em que o SVA em excesso reage com os cátions de metais para formar sulfetos insolúveis tornando-os indisponíveis para a biota. Já uma relação ΣMES/SVA > 1 (SVA/ΣMES < 1) pode ser um alerta do potencial de biodisponibilidade de metais em ambientes estuarinos, visto que uma importante fase de fixação dos metais (SVA) está saturada (MDEP, 2000).

O cálculo do raio $SVA/\Sigma MES$ variou de 10,3 a 164,2, mostrando que nos sedimentos analisados o excesso de SVA foi no mínimo 10,3 vezes maior do que o somatório dos metais extraídos simultaneamente (ΣMES) demonstrando que existe um excesso de SVA em relação ao ΣMES e que os metais estarão menos biodisponíveis para a biota (Figura 30).

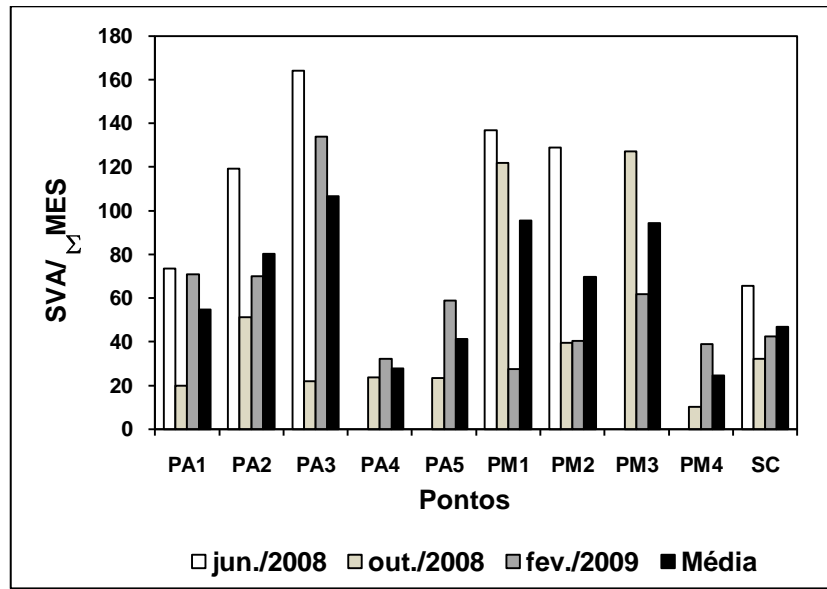


Figura 30 – Variação espacial dos cálculos de $SVA/\Sigma MES$.

Considerando as três relações ΣMES -SVA, $(\Sigma MES-SVA)/f_{CO}$ e o raio $SVA/\Sigma MES$, existem acumulações de SVA maiores do que aquelas necessárias para ligar as quantidades de ΣMES como sulfetos do metal significando que metais poderiam completamente ser limitados à quantidade disponível de SVA na forma de sulfetos pouco solúveis e, portanto, não biodisponíveis.

5.11. ANÁLISE ESTATÍSTICA

5.11.1. Teste de Normalidade Não Paramétrico de Kolmogorov-Smirnov

A aplicação do teste de normalidade não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov considerou os valores dos parâmetros analisados (Tabela 44, ANEXO F) como de distribuição normal. A Figura 31 a seguir indica a maior diferença absoluta entre a

frequência acumulada observada e a estimada pela distribuição normal para alguns parâmetros.

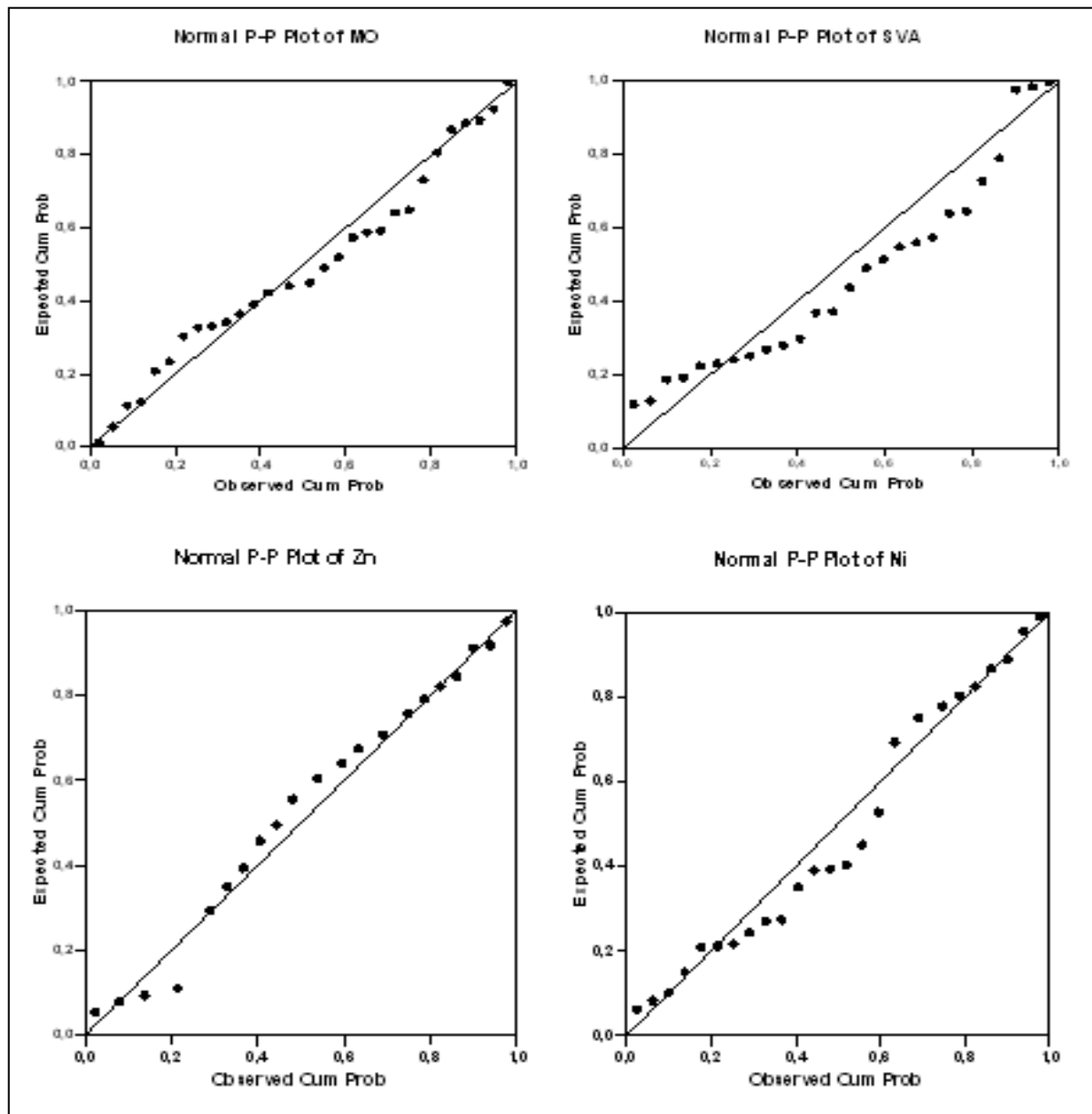


Figura 31 – Gráficos de probabilidade normal para MO, SVA, Zn e Ni nos sedimentos.

5.11.2. Teste de Correlação de Pearson

A consideração de distribuição normal permite que os dados possam ser analisados pelo teste de Pearson. 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.

Foram encontradas correlações positivas para o Pb e Ni ($r=0,734$), Zn e Pb ($r=0,635$), Σ MES e temperatura ($r=0,615$) e Zn e temperatura ($r=0,694$) para um nível de significância de 0,01, bicaudal (tabela 29). As correlações encontradas são semelhantes a vários estudos relatados na literatura.

Tabela 29 – Coeficientes de correlação de Pearson ($r>0,6$)

		Temp	Zn	Ni	Pb
Zn	<i>Pearson Correlation</i>	0,694(*)	-	-	
	<i>Sig. (2-tailed)</i>	0,000	-	-	
Pb	<i>Pearson Correlation</i>		0,635(*)	0,734(*)	
	<i>Sig. (2-tailed)</i>		0,000	0,000	
Σ MES	<i>Pearson Correlation</i>	0,615(*)	0,968(*)	0,658(*)	0,782(*)
	<i>Sig. (2-tailed)</i>	0,001	0,000	0,000	0,000

* *Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).*

Landajo *et al.* (2004) relatam correlação entre Pb e Ni e Zn e Pb. Machado *et al.* (2008) só encontraram correlação positiva significativa para Cd e Zn ($r=0,74$). Farias *et al.* (2007) não encontraram correlação ($p<0,05$) entre o MES e os parâmetros estudados (SVA, pH, E_H e CO).

Nizoli e Luiz-Silva (2009) citam que os valores de concentração de SVA ao longo dos perfis sedimentares do estuário Santos-Cubatão não se correlacionaram com os dados de pH, E_H , granulometria ou com os níveis de matéria orgânica e que a ausência de correlação com as duas últimas variáveis também foi verificada em sedimentos da Baía de Moreton, Austrália.

Onofre *et al.* (2007) encontraram correlações semelhantes para a Baía de Todos os Santos onde os metais não mantêm correlação com a maioria dos parâmetros estudados, exceto o cobre com Σ MES e zinco que mantêm correlação com a maioria dos parâmetros, destacando-se ainda a falta de correlação da matéria orgânica (M.O) com os metais analisados. No momento, não existem elementos que permitam avaliar mais detalhadamente a origem da falta de correlação no estuário do Piraquê-açu/Piraquê-mirim.

A média dos metais extraídos simultaneamente mostram uma sequência de concentração do MES em mg/kg de: Zn>>Pb>>Cu>Ni>Cd. Os valores médios do Σ MES aumentaram nas campanhas feitas em jun/2008, out./2008 e fev./2009, com

valores de 0,19, 0,40 e 0,43 mmol/kg, respectivamente. Tal fato explica a correlação positiva entre os Σ MES e a temperatura ($r=0,615$) e entre Zn e a temperatura ($r=0,694$). Landajo *et al.* (2004) observaram no estuário de Bilbao na Espanha um aumento nas concentrações de Pb e Zn, no verão, e valores menores no inverno, sugerindo uma variação sazonal dos metais.

5.11.3. Análise Multivariada

Com o objetivo de analisar a influência de cada campanha e do estuário sobre os resultados, efetuou-se a análise multivariada (PCA e HCA dos dados) para os dados dos ANEXOS A, B e D.

5.11.3.1. Análise por componentes principais (PCA)

As 12 variáveis analisadas são reduzidas a 2 PC (fatores), os quais explicam 54,7% da variabilidade dos dados (Tabela 30). O fator 1 explica 38,0% da variabilidade e o fator 2, 16,7% da variabilidade.

Tabela 30 – Peso de cada componente principal

Variáveis	PC1	PC2
E _H	0,27	0
MO	0,114	0,079
SVA	0,181	-0,333
Zn	0,370	-0,320
Ni	0,362	0,191
Pb	0,369	0,09
Cd	0,368	-0,125
Cu	0,189	0,433
Σ MES	0,446	-0,157
OD	0,086	0,493
pH	0,265	0,093
Temp	0,17	-0,36

A Figura 32 apresenta os vetores que representam as variáveis do espaço multidimensional em 2 dimensões.

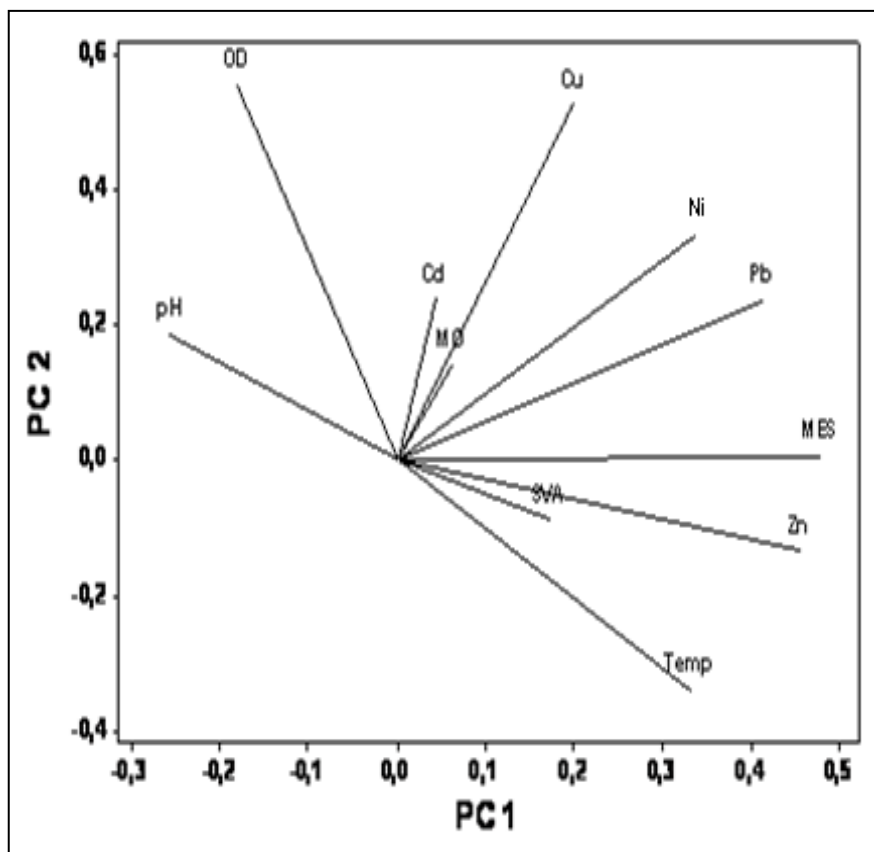


Figura 32 - Loading da PCA.

A análise da Figura 32 juntamente com a Figura 33 dos escores da PCA permite inferir algumas considerações sobre a variabilidade dos dados nas campanhas. No gráfico dos escores, cada ponto representa uma amostra, e as cores representam a campanha. As campanhas 1, 2 e 3 se referem, respectivamente, às coletas de jun./2008, out./2008 e fev./2009.

Na Figura 33, observa-se um agrupamento ordenado das amostras de mesma campanha, da campanha 1 para a campanha 3 (seta). A campanha 1 está sendo influenciada por maiores resultados de pH e OD. A campanha 2 pelos metais Cu, Ni e com uma menor influência as variáveis Cd e MO. A campanha 3 é influenciada pela temperatura, Zn e MES (Figura 32). Dois pontos da campanha dois, PA4 e PM4 apresentam-se com características um pouco diferentes do restante do grupo, com valores de baixos de Ni e Pb em relação aos demais pontos.

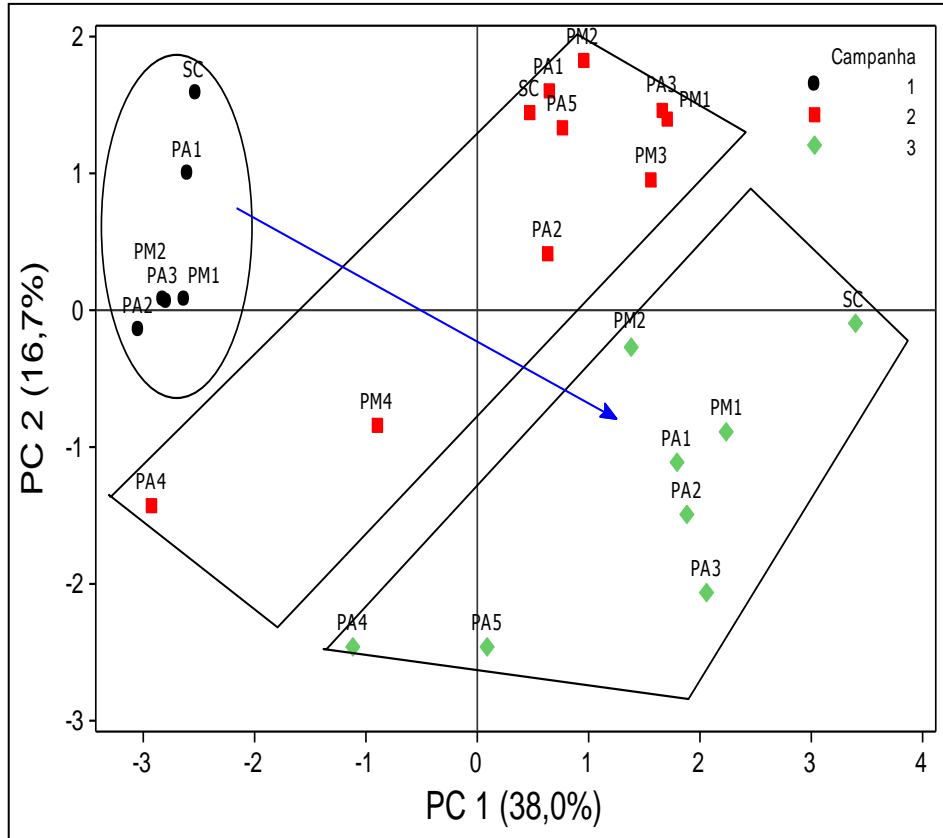


Figura 33 - Gráfico dos escores da PCA com amostras agrupadas por campanha.

Pela análise da Figura 34, as amostras não apresentam similaridade quando agrupadas por estuário, não sendo possível identificar grupos de amostras de mesmo estuário, indicando que não existe variância significativa fato também observado por Jesus *et al.*(2009). No entanto, a partir da Figura 33, pode-se inferir que existe uma sazonalidade dos resultados. Os estuários 1, 2 e 3 se referem respectivamente ao rio Piraquê-açu, Piraquê-mirim e à confluência dos dois rios (às margens da vila de Santa Cruz).

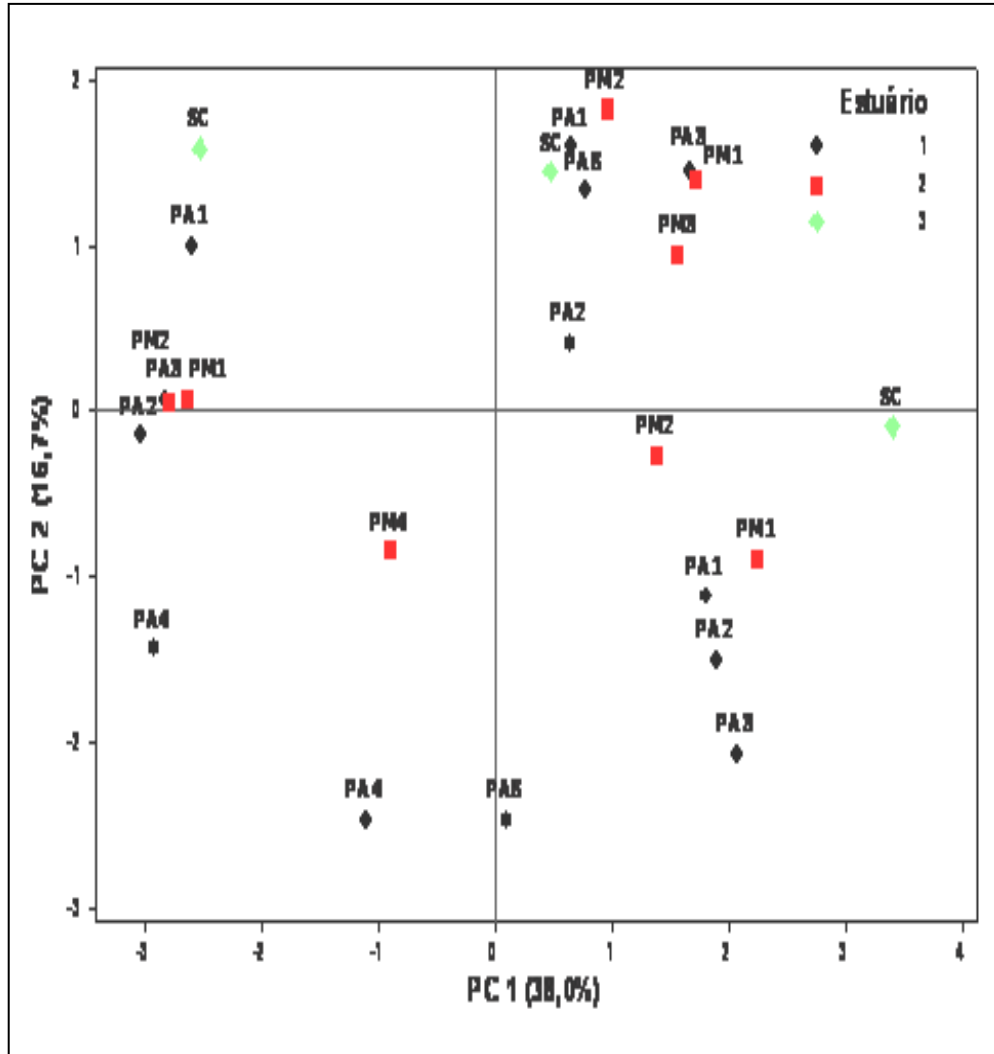


Figura 34 - Gráfico dos escores da PCA com amostras agrupadas por estuário.

5.11.3.2. Análise de clusters (HCA)

A análise de cluster agrupa as amostras no espaço multidimensional através da distância entre elas. O objetivo é verificar se as amostras marcadas como grupo no PCA (Figura 33) realmente estão agrupadas.

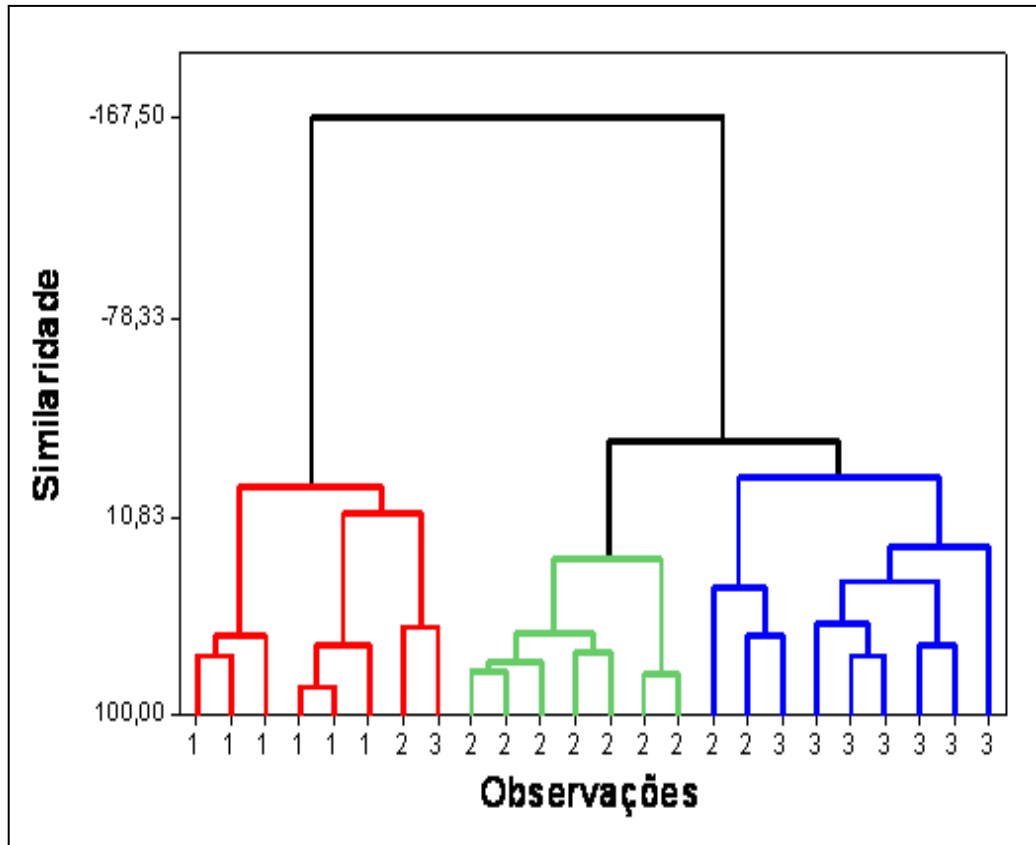


Figura 35 - Dendrograma das amostras com distância euclidiana e método de Linkage Ward com agrupamento por campanhas.

A Figura 35 refere-se ao agrupamento por campanhas e observa-se que quatro pontos analisados não foram identificados como pertencentes ao seu grupo de origem. Uma amostra da campanha 2 e uma da campanha 3 foram agrupadas como pertencentes à campanha 1, e duas amostras da campanha 2 estão agrupadas como pertencentes à campanha 3. Pode-se verificar que as campanhas 2 e 3 apresentam mais similaridades entre si do que com a campanha 1. Para identificar a quais pontos se referem estas amostras, um novo dendrograma foi gerado, mas com agrupamentos por pontos de coleta.

Os pontos marcados na Figura 36 referem-se às quatro amostras identificadas na Figura 35. As amostras referentes ao ponto PA4, tanto da campanha 2 como da campanha 3, não apresentaram mudanças significativas por campanhas e por isso elas apresentam alta similaridade. Os pontos PA5 e PM4 da campanha 2 e PA5 da campanha 3 também apresentam alta similaridade.

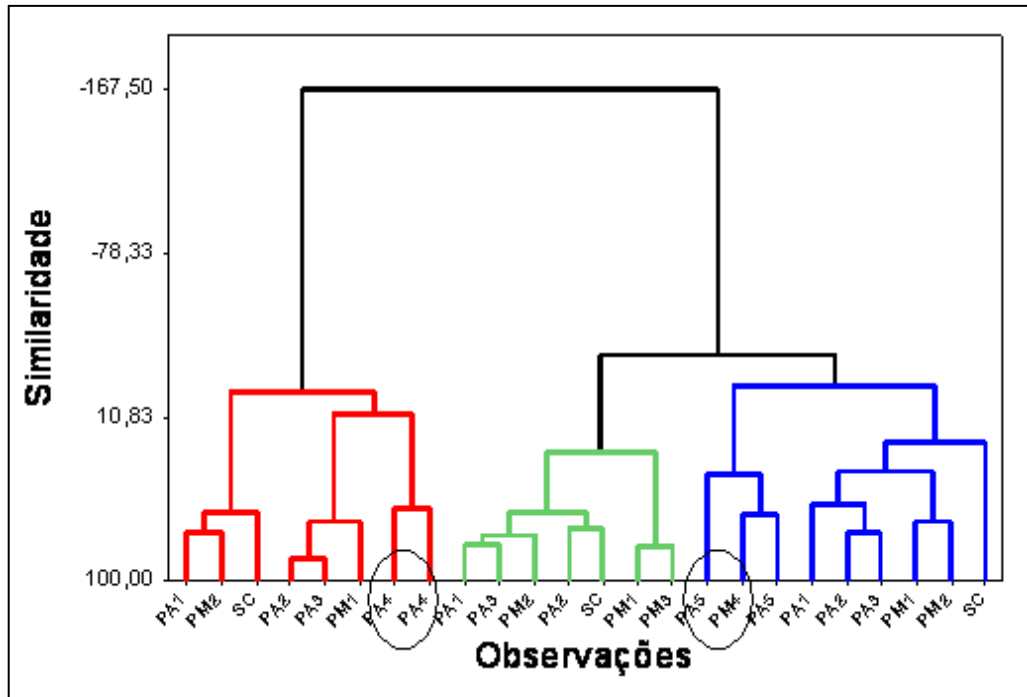


Figura 36. Dendrograma das amostras com distância euclidiana e método de Linkage Ward com agrupamento por pontos de coleta.

5.11.4. Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é um teste estatístico que visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. A principal aplicação da ANOVA (*analise of variance*) é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes.

As significâncias com o teste ANOVA (Tabela 31) mostram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as campanhas para os parâmetros OD, pH, temperatura, Zn, Pb, Cu e Σ MES. Com relação aos estuários, apenas os parâmetros OD e pH apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$). Tais resultados são concordantes com a PCA e de cluster, o que permite inferir, com base nas análises estatísticas, que houve uma variação sazonal dos dados obtidos nos sedimentos e que não existem diferenças significativas entre os sedimentos dos rios Piraquê-açu, Piraquê-mirim e Piraquê que compõem o sistema estuarino.

Tabela 31 – Teste de ANOVA significância de 0,05

	Sig		Sig
OD - Campanha	0,000	OD * Estuário	0,014
pH - Campanha	0,000	pH - Estuário	0,000
Temp - Campanha	0,000	Temp - Estuário	0,267
MO - Campanha	0,903	MO - Estuário	0,152
SVA - Campanha	0,727	SVA - Estuário	0,764
ORP - Campanha	0,541	ORP - Estuário	0,238
Zn - Campanha	0,000	Zn - Estuário	0,985
Ni - Campanha	0,174	Ni - Estuário	0,091
Pb - Campanha	0,042	Pb - Estuário	0,551
Cd - Campanha	0,659	Cd - Estuário	0,138
Cu - Campanha	0,001	Cu - Estuário	0,959
ΣMES - Campanha	0,000	MES - Estuário	0,952

No presente trabalho não se pode apresentar uma hipótese conclusiva que explique as diferenças sazonais nas concentrações dos metais e parâmetros físico-químicos avaliados. Entretanto, tal variabilidade sazonal foi observada por Landajo *et al.* (2004) no estuário de Bilbao na Espanha, com aumento nas concentrações de Pb e Zn, no verão, e valores menores no inverno. Neste trabalho pode-se especular a respeito da possível influência da temperatura como fator modificador das características de retenção/mobilização de metais nos sedimentos.

6. CONCLUSÕES

- Os resultados encontrados de pH, E_H , temperatura, OD, SVA e matéria orgânica se apresentam dentro dos valores esperados para os sistemas estuarinos.
- Os sedimentos se apresentaram moderadamente reduzidos e dentro do campo de estabilidade da goetita ($FeOOH$). Estudos mostram que a presença do SVA contribui para a dissolução por redução dos oxi-hidróxidos de Fe^{3+} explicando a coexistência de oxi-hidróxidos com sulfetos em ambientes redutores, tais como sedimentos marinhos.
- Os teores de metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) nos sedimentos dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim apresentam concentrações inferiores às encontradas em sedimentos de manguezais e outros ambientes do Brasil. Para fins toxicológicos os teores de metais nas estações estudadas se mostraram bem inferiores aos valores estabelecidos pelas agências internacionais e nacionais (LEL, PEL, Lista Holandesa, Lista Alemã, CONAMA nº 344 e CETESB). Os Índices de Geoacumulação calculados para os sedimentos do sistema estuarino se enquadraram na classe 0 de sedimentos praticamente não poluídos. Os Fatores de Enriquecimento, tanto utilizando o MES como os dados de JESUS *et al.*(2009), se mostraram-se abaixo de 2, indicando que não existe influência antrópica no meio e que os valores encontrados se referem a processos naturais do próprio sistema estuarino. Considerando as três relações $\Sigma MES-SVA$, $(\Sigma MES-SVA)/f_{CO}$ e o raio $SVA/\Sigma MES$, existem acumulações de SVA maiores do que aquelas necessárias para ligar as quantidades de MES como sulfetos do metal significando que os metais poderiam completamente ser limitados à quantidade disponível de SVA na forma de sulfetos pouco solúveis e, por isso, não biodisponíveis.
- Foram encontradas correlações positivas para o Pb e Ni, Zn e Pb, ΣMES com a temperatura e do Zn com a temperatura. As correlações encontradas são semelhantes a vários estudos relatados na literatura. No momento, não existem elementos que permitam avaliar mais detalhadamente a origem desta feição. Com base nas análises estatísticas (PCA, Cluster e ANOVA), houve uma variação sazonal dos dados obtidos para os sedimentos e que não existem diferenças

significativas entre os sedimentos dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim que compõem o sistema estuarino.

- A partir deste trabalho pode-se atestar a baixa poluição antrópica das comunidades circunvizinhas (Santa Cruz, Caeiras Velhas, Boa Esperança, Irajá e Três Palmeiras) para os sedimentos da região. Os valores de concentração levantados neste trabalho poderão ser utilizados com o marco zero em futuros trabalhos ambientais.

7. REFERÊNCIAS

ABL. **Dicionário escolar da língua portuguesa**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2008.

ABNT. **NBR 14597**: precisão de métodos analíticos - determinação da repetibilidade e reprodutibilidade de métodos para ensaios de produtos químicos - estudo intralaboratorial. Rio de Janeiro, 2000.

ABREU, M. T.; SUZUKI, F. A. Avaliação audiométrica de trabalhadores ocupacionalmente expostos a ruído e cádmio. **Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, São Paulo, v. 68, n. 3, p. 488-494, mai./jun. 2002.

AIMS Research. **A mangrove is more than just a tree ...** 2008b. Disponível em: <<http://aims.gov.au/pages/research/project-net/mangroves-01/apnet-mangroves01.html>>. Acesso em: 20 fev. 2009.

AIMS Research. **Mangroves and their products**. 2008a. Disponível em: <<http://www.aims.gov.au/pages/research/mangroves/mangrove-products.html>>. Acesso em: 20 fev. 2009.

AIMS Research. **The uses of mangroves**. 2008c. Disponível em: <<http://aims.gov.au/pages/research/mangroves/mangrove-uses.html>>. Acesso em: 20 fev. 2009.

ALEXÉEV, V. **Análise qualitativa**. Porto: Lopes da Silva, 1982.

ALVES, J. P.; PASSOS, E. A.; GARCIA, C. B. A. Metals and Acid Volatile Sulfide in Sediment Cores from the Sergipe River Estuary, Northeast, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 4, p. 748-758, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21. ed. Washington: American public health association, 2005.

ANA. **Bacias hidrográficas do Atlântico Sul – trecho leste**. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br>>. Acesso em 26 abr. 2009.

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.

ANTUNES, M.; ADAMATTI, D. S.; GIOVANELA, M. Avaliação do teor de metais pesados nos sedimentos de fundo da microbacia do arroio Marrecas. In: XVI ENCONTRO DE JOVENS PESQUISADORES DA UCS, 2008, Caxias do Sul. **Resumos dos trabalhos...** Disponível em: <http://www.ucs.br/ucs/tplJovensPesquisadores2008/pesquisa/jovens_pesquisadores_2008/trabalhos/resumo/exatas/marjor_eantunes.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2009.

ANVISA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 200. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 02 jun. 2003.

AOCI. **Metal contaminants**. Disponível em: <http://www.ozcoasts.org.au/indicators/metal_contaminants.jsp>. Acesso em: 26 mar. 2009.

AOCI. **pH of coastal waterways**. Disponível em: <http://www.ozcoasts.org.au/indicators/ph_coastal_waterways.jsp>. Acesso em: 9 jun. 2009.

ARAÚJO, M. A. F. P. **Aula 8: Estuários, deltas e lagunas**. Disponível em: <<http://web.letras.up.pt/asaraujo/seminario/Aula8.htm>>. Acesso em: 28 jan. 2009.

ARAÚJO, M. A. V. C. **Erosion mechanisms in marine sediments**. 2004. 318 f. Tese (Doutorado) – Universidade do Minho, Guimarães, 2004.

ARRIOLA, E. F.; MANTECÓ, R.; JORDANA, J. C. C. Los estuarios cantábricos orientales (norte de La Península Ibérica): características naturales, importância e cológica y principales problemas ambientales derivados de sugestión. **Revista UnG – Geociências**, Guarulhos, v. 5, n. 1, p. 45-54, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARANDAS, A. P. M. G.; VALVERDE JR., I. M.; AFONSO, J. C.; MANTOVANO, J. L.; CUNHA, J. W. S. D. Recuperação de cádmio de baterias níquel-cádmio via extração seletiva com tributilfosfato (TBP). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 712-717, 2007.

BARROSO, G. F. **Development of an evaluation framework for sustainable bivalve aquaculture: a strategic plan approach in Espírito Santo, Brazil**. 2004, 251 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Departamento de Geografia, University of Victoria, Canadá. 2004.

BARROSO, G. F., DIAS JR., C. Avaliação preliminar da qualidade da água do canal da Passagem/manguezal do Lameirão, Vitória (ES). In: VII SEMINÁRIO REGIONAL DE ECOLOGIA, 1997, São Carlos. **Anais:...** São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1996. v. 1. p. 221-232.

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.

BISINOTI, M. C.; YABE, M. J. S.; GIMENEZ, S. M. N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina - PR. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 8, p. 22-27, dez/jan. 2004.

BORGES, A. C.; DIAS, J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. R. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 66-69, 2007.

BOTELHO, A. L. M. **Análise da contaminação por óleo na Apa de Guapimirim – RJ: aspectos geoquímicos e socioambientais**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Instituto de Geociência, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

BRESOLA, R. C. **Avaliação de toxicidade de mananciais em áreas degradadas pela mineração com a utilização do bioindicador *Scenedesmus subspicatus* e implementação de metodologia de toxicidade com peixe *Danio Renio* popular “Zebrafish”**. 2007. 84 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia ambiental) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2007.

BREURE, T.; PEIJNENBURG, W. Developments in soil protection in the Netherlands. **Journal of Soils and Sediments**, v. 3, n. 4, p. 248-249, 2003.

BRITO, N. M. AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R.; RIBEIRO, M. L. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 155-168, jan./dez. 2002.

BROUWER, H. Acid volatile sulfides (AVS) in sediments: an environmental chemistry experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 2, p. 182-183, fev. 1995.

CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados: revisão bibliográfica. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 29, n.1, p. 171-180, 1999.

CANTO, E. L. **Minerais, minérios, metais: de onde vêm? Para onde vão?** São Paulo: Moderna, 1996.

CARDOSO, P. C. S.; LIMA, P. L.; BAHIA, M. O.; AMORIM, M. I. M.; BURBANO, R. R.; FARIAS, R. A. F. Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos – uma revisão bibliográfica. **Revista Paraense de Medicina**, Belém, v. 15, n. 4, p. 51-58, 2001.

CAVALCANTE, J. I. V.; SILVEIRA, J. F.; VIEIRA, M. G. G. C. Influência do nitrogênio, fósforo, potássio e zinco na germinação de sementes de arroz. **Revista Brasileira de Sementes**, Pelotas, v. 4, n. 3, p. 27-33, 1982.

CAVALCANTI, A. P. B. **Dinâmica ambiental em zonas costeiras**. In: Palestra proferida na Conferência da Terra no Fórum Internacional do Meio Ambiente, João Pessoa, 2008

CCME. Canadian Environmental Quality Guidelines. **Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Ottawa, 1995.

CCME. Canadian Sediment Quality. **Guidelines for the Protection of Aquatic Life: introduction**. Ottawa, 2001.

CCME. **Chemical-specific sediment quality guidelines**. Sediments assessment series, factset 2. Ottawa, 2003.

CETESB (São Paulo). Decisão de Diretoria nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, São Paulo, 01 dez. 2005.

CETESB (São Paulo). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p.

CETESB/GTZ. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2001. 389 p.

CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A. K. **Modern inorganic chemistry**. Grã-Bretanha: Butterworth & Co Ltd, 1975.

CLOUGH, B.F., BOTO, K.G.; ATTIWILL, P.M. 1983. Mangrove and sewage: a re-evaluation. **Biology and Ecology of Mangroves**,. Lancaster, v.8, p.151-168.

CONAMA (Brasil). 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.

CORREDOR, J. E.; MORELL, M. J. Nitrate depuration of secondary sewage effluent in mangrove sediments. **Estuaries**, v. 17, p. 295–300, 1994.

CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H. **Ecosistemas marinos: recifes, praias e manguezais**. Série: conversando sobre ciências em Alagoas. Maceió: EDUFAL, 2005.

CORREIA, T. F. V. B. C.; MASCHIO, L.R.; MARIN-MORALES, M.A.; AZEREDO-OLIVEIRA, M.T.V. Detecção de mutagenicidade do cádmio (Cd) em diferentes concentrações no organismo teste *Allium cepa*. In: III WORKSHOP DE ECOTOXICOLOGIA. 2008, Rio Claro. **Suplemento 1**, v. 8, n. 2, 2008.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, E. A. **Estudo de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da baía de Vitória – ES**. 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2001.

CRECELIUS, E.; WHITESIDE, A.; BRANDENBERGER, J. **The relationship between binding in sediments and acid volatile sulfide (AVS)**. Battelle Marine Sciences Laboratory. Washington. Disponível em: <<http://images.library.wisc.edu/EcoNatRes/EFacs/Argentum/Argentumv05/reference/econatres.argentumv05.creceliusbinding.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2009

CUNHA, B. R.; FURLANI, N. G.; CARMONA-RAPHE, J.; SILVA, A. M. A.; TAJARA, E. H.; RODRIGUES-LISONI, F. C. Investigação dos efeitos do níquel sobre células neoplásicas cultivadas in vitro. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE GENÉTICA, Salvador. **Resumos...** Salvador: SBG, 2008.

DIAS, A. L. **Determinação do uso de cádmio em amostras de plantas**. 2006. 4 f. Apostila (Disciplina FSM121–Física Computacional aplicada a Física Médica) - Curso de Física Médica, Centro Universitário Franciscano, Santa Maria.

DIAS, J. A.; MORAES FILHO, A. M. **Os resíduos sólidos e a responsabilidade ambiental pós-consumo**. São Paulo: Procuradoria da República no Município de Marília, 2006.

DINIZ, G. L.; MEYER, J. F. C. A. Estudo e modelagem matemática da dispersão de poluentes em sistemas estuarinos. **Biomatemática**, Campinas, v. 14, p. 103-118, 2004.

DU LAING, G.; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F. M. G. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the Total Environment**. EUA. n. 407, p. 3972-3985, 2009.

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

DUTRA, R. L.; CANTOS, G. A.; PEROZIN, A. R.; SILVA, C. S. M.; WALTRICK, C. D. A.; BALEM, M. G.; HERMES, E. M.; MELO, E. S. Determinação de zinco em soro sanguíneo pelo método de FAAS e sua correlação com o estado de estresse. **Saúde em Revista**, Piracicaba, v. 6, n. 14, p. 31-37, 2004.

EDGAR, G. J.; BARRETT, N. S.; GRADDON, D. J. **A classification of Tasmanian estuaries and assessment of their conservation significance using ecological and physical attributes, population and land use**. 1999. 199 f. Marine Research Laboratories - Tasmanian Aquaculture and Fisheries Institute, University of Tasmania, Tasmânia, 1999.

EUFIC. **Zinco**: um super-nutriente?. Disponível em: <<http://www.eufic.org/page/pt/>>. Acesso em: 21 jan. 2009.

FARIAS, C. O. **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal**: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. 2006. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. L. R., CAMPOS, R. C.; GODOY, J. M. Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 6, p. 1194-1206, 2007.

FERNANDES, A. G.; MAFRA, D. Zinco e câncer: uma revisão. **Revista Saúde.Com.** Jequié, v. 1, n. 2, p. 144-156, 2005.

FERREIRA, T. O. **Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos manguezais**. 2006. 142 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Quieróz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FERRER, A. Intoxicación por metales. **Anales del Sistema Sanitario de Navarra**, Pamplona, v. 26, suplemento 1, p. 141-153, 2003.

FONSECA, E. M. **Estudo da interação entre atividade bacteriana, metais pesados e matéria orgânica nos sedimentos da Baía de Guanabara-RJ**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) – Programa de Pós-graduação em Geologia e Geofísica Marinha, Instituto de Geociência, Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

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. 2004. p. 1-13.

FRANCISCO, B. B. A.; LEMOS, F. A.; MASSON, I. O. C. **Fontes alternativas para a obtenção de níquel, cobalto e cobre**. In: XIV Jornada de Iniciação Científica do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2006, Rio de Janeiro, 2006. 7 p.

FRANZEN, M. **Análise da contaminação por nutrientes, elementos maiores e elementos-traço nas águas e sedimentos do arroio Sapucaia – RS**. 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

GAMERO, R. M. P. **Mineralogia, físico-química e classificação dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP)**. 2001. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GARRETT, C. L. Priority substances of interest in the Georgia Basin: profiles and background information on current toxics issues. **Technical supporting document of the canadian toxics work group/Georgia basin international task force**. ago. 2004.

GIMENES, A. C. W. Os manguezais. **Revista Trilhas**, Vitória, p. 29, n. 8, mai./jun. 1996.

GIPME; IOC; UNEP; IMO. **Guidance on assessment of sediment quality**. Londres, 1999.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE, G. S. S.; NASCIMENTO NETO, V. A. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, Fortaleza, v. 20, n. 1, p. 57-63, 2007.

GRIBSHOLT, B.; KRISTENSEN, E. Benthic metabolism and sulfur cycling along an inundation gradient in a tidal *Spartina anglica* salt marsh. **Limnology and Oceanography**, Alberta, v. 48, n. 6, p. 2151-2162, 2003.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. Os metais pesados no solo. **DBO Agrotecnologia**, São Paulo, v. 2, n. 5, p. 20-21, 2005.

GUIRAO, L. M.; CESAR, A.; MARÍN, A.; VITA, R. Assessment of sediment metal contamination in the mar Menor coastal lagoon (SE Spain): metal distribution, toxicity, bioaccumulation and benthic community structure. **Ciencias Marinas**, v. 31, n.2, p. 413-428, 2005.

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

HARRISON, R. M. **Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.

HOOP, M. A. G. T.; HOLLANDER, H. A.; KERDIJK, H. N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in dutch marine and freshwater sediments. **Rijksinstituut voor Volksgezondheid em Milieu Bilthoven**, report n. 719101022, Holanda, 1995.

IBGE. Espírito Santo. **Cidades@**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 26 abr. 2009.

INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**: documento de caráter orientativo (DOQ-CGCRE-008). 2. rev. Rio de Janeiro, jun. 2007. 25 p.

IUPAC. "Heavy metals" - a meaningless term?. **Pure Applied Chemistry**, IUPAC Technical Report, Nova Iorque, vol. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

JESUS, C. A. G. Zinco. In: **Balanço Mineral Brasileiro**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.

JESUS, H. C.; SANTANA, E. J.; BELO, M. J.; SILVA, L. B.; CEOTTO, C. S.; NEVES, D. M. C. **Avaliação da poluição ambiental dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Santa Cruz – ES) através da análise de águas, biomonitorios e sedimentos**. 2009, 53 f. Relatório Técnico (Projeto Aracruz Celulose, Processo UFES n. 034373/2007-80), Vitória, 2009.

JESUS, H. C.; SANTANA, E. J.; CEOTTO, C. S.; BARROS, A. C.; SILVA, L. B. Avaliação da poluição e distribuição temporal de metais pesados em testemunhos de sedimentos do sistema estuarino da baía de Vitória – ES. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2008, Rio de Janeiro. **Trabalhos: ambiental...** Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/5/5-228-4696.htm>>. Acesso em: 19 jan. 2009.

JESUS, H. C.; SARAIVA, E. M.; NALESSO, R. C. **Estudos sobre o impacto ambiental de metais pesados no manguezal do rio Santa Maria, Bubu e Aribiri utilizando bioindicadores *Mytella sp.* e *Crassostrea rhizophorae***. 2000. Relatório Técnico (Facitec/PMV, Processo n. 444.1861/98), Vitória, 2000.

KATHIRESAN, K.; BINGHAM, B. L. Biology of mangroves and mangrove ecosystems. **Advances in Marine Biology**, Londres, v. 40, p. 81-251, 2001.

KJERFVE, B. **Manual for investigation of hydrological process in mangroves ecosystems**. Columbia: UNESCO/UNDP - Regional Project Mangrove Ecosystems in Asia and Pacific, 1990.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JR, P. **Química e reações químicas**. 4 ed., v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

LASAT, M. M. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues. **Journal of Hazardous Substance Research**, Kansas, v. 2, p. 5-1–5-25, 2000.

LAUER JÚNIOR, C. M. **A influência dos íons cálcio e magnésio na toxicidade do cádmio e o envolvimento da proteína Pmr1 no uso da via secretora para desintoxicação de cádmio em *Saccharomyces cerevisiae***. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) – Programa de Pós-Graduação em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

LEITE, E. M. A. **Exposição Ocupacional ao Chumbo e seus compostos**. 2006. 23 f. Apostila (Disciplina de Análises Toxicológicas) – Setor de Toxicologia, Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LESSA, G. C. **Estuários** – introdução. Disponível em: <http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/estuario/introducao/texto_inicial.html>. Acesso em: 28 jan. 2009

LIMA, E. L. R.; LOPES, J. P. Avaliação dos níveis de cádmio em material aquático do complexo hidrelétrico de Paulo Afonso. **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, São Luís, v. 2, n. 2, p. 30-36, 2007.

LOPES, D. V. **Acúmulo de metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiros de cultivo de camarão (*Litopenaeus vannamei*)**. 2006, 86 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

LOVELOCK, C. **Field guide to the mangroves of Queensland**. Austrália: Australia Institute of Marine Science, 2003. Disponível em: <http://www.aims.gov.au/pages/reflib/fg-mangroves/pages/fgm-qld-index.html>. Acesso em: 10 de jun. 2008.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C.; MACHADO, W. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 256-263, 2006.

MACHADO, C. G. **Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no eixo leste – oeste do complexo estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Geologia Ambiental, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MACHADO, P. L. O.; BERNARDI, A. C. C.; SANTOS, F. S. Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, circular técnica 19, Rio de Janeiro, 9 p. dez. 2003.

MACHADO, W., SANTELLI, R. E.; CARVALHO, M. F.; MOLISANI, M. M.; BARRETO, R. C.; LACERDA, L. D. Relation of reactive sulfides with organic carbon, iron, and manganese in anaerobic mangrove sediments: implications for sediment suitability to trap trace metals. **Journal of Coastal Research**, Flórida, v.24, n. 4C, p. 25-32, 2008.

MACINTOSH, D., ZIZMAN, S. **The status of mangrove ecosystems: trends in the utilisation and management of mangrove resources**. Disponível: <<http://salava.metla.fi:4040/iufro/iufronet/d1/wu10700/unpub/macint95.htm>>. Acesso em 25 nov. 1999.

MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MALLMANN, F. J. K.; SCHENATO, R. B. **Impactos ambientais relacionados com a atividade antrópica: o papel do solo**. 1º semestre 2008, 4 f. Disciplina de Fertilidade do Solo, Curso de Agronomia, Departamento de Solos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MARIANI, C. F. **Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento**. 2006. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências. Área de Ecologia de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) – Departamento de Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARQUEZ, K. S. G. **Estudo dos metais e outros elementos presentes nos sedimentos das regiões costeiras de São Sebastião e Ubatuba – litoral norte do Estado de São Paulo**. 2007. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências – Área: Química Analítica) – Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MASSABNI, A. C. **Os metais e a saúde humana**. In: Conselho Regional de Química 4ª Região. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/qv_metaisesaude>. Acesso em: 23 jan. 2009.

MASSABNI, V.; MAURO, A. E.; SARGENTELLI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, mai./jun. 1996.

MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. 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.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999, 126 f. Tese (Mestrado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 1999.

MCGRRATH, J. A.; PAQUIN, P. R.; DI TORO, D. M. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediment. Fact Sheet on Environmental Risk Assessment, **International Council on Mining and Metals** Londres, n. 10, p. 1-7, fev. 2002.

MDEP. **Ten Mile River Watershed - Massachusetts**: an assessment of sediment chemistry and ecotoxicity. Massachusetts, 2000.

MEDEIROS, P. R. P.; KNOPPERS, B. A.; SANTOS JUNIOR, R. C. Abordagem preliminar da estrutura salina no estuário do rio São Francisco (AL/SE), Brasil. In: XII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, 2007, **Resumos...** Florianópolis: XII COLACMAR, 2007.

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.

MERCK. **Biblioteca médica online**. Disponível em: <<http://www.manual.merck.net>>. Acesso em: 16 jan. 2009.

METHOD 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: **U.S. Environmental Protection Agency**. 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2009.

METHOD 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: **U.S. Environmental Protection Agency**. 2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051_a.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2009.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Estadística y quimiometría para química analítica**. 4. ed. Espanha: Prentice Hall, 2002.

MINEROPAR minerais do Paraná. Glossário de termos geológicos. Governo do Paraná. Disponível em: <<http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/glossario/conteudo.php?conteudo=L>>. Acesso em: 7 jun. 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). Implicações para a saúde pública In: **Estudos de avaliação de risco por resíduos perigosos no condomínio barão de Mauá município de Mauá – São Paulo**. 2004. cap. VII. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/parte2_maua.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2009.

MINITAB. Versão 15.1.1.0. 2007: Minitab Inc.

MMAO. **Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites in Ontario**. Ontario, 1996.

MMAO. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario**. Ontario: Queen's Printer of Ontario, 1993.

MONTEIRO, L. H. U.; SOUZA, G. M.; MAIA, L. P.; SILVA, L. F. F.; LACERDA, L. D. **Evolução das áreas de manguezal do litoral nordeste brasileiro entre 1978 e 2004**. Disponível em: <<http://www.abccam.com.br/download/Evolu%E3o%20da%20%E1reas%20de%20Manguezal.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2008.

MOREIRA, J. C.; MOREIRA, F. R. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 15, n. 2, p. 119–129, 2004.

NAKAGAKI, S.; FRIEDERMANN, G. R.; CAIUT, J. M. A. Metil coenzima m redutase (MCR) e o fator 430 (F₄₃₀). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1003-1008, 2006.

NETTO, R. F.; NUNES, A. G. A.; ALBINO, J. A pesca realizada na comunidade de pescadores artesanais de Santa Cruz/ES – Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 93-100, 2002.

NEVES, H. J. C. **Reconhecimento de padrões**. Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt/QOF/chem9.html>>. Acesso em: 13 nov. 2009.

NFESC. **Guide for incorporating bioavailability adjustments into human and ecological risk assessments at U. S. navy and marine corps facilities. Part 1: overview of metals bioavailability**, Washington, 2000.

NFESC. **Implementation Guide for Assessing and Managing Contaminated Sediment at Navy Facilities**, appendix b Washington, 2003.

NIZOLI, E. C; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 365-372, 2009.

NJDEP. **Guidance for sediment quality evaluations**. Trenton, 1998

NUNES, D. L. M.; FARIAS, D. R. O.; NEVES, M. A.; CARVALHO, T. B.; REIS, W. **Plumbismo**. 2004. 11 f. Apostila (Disciplina de Medicina do Trabalho) - Departamento de Saúde Pública, Centro de Ciências Fisiológicas e da Saúde, Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Lavras, v. 13, n. 3, p. 329-341, 2001.

OLIVEIRA, R. R.; SILVEIRA, C. L. P.; MAGALHÃES, A. C.; FIRME, R. P. Ciclagem de metais pesados na serapilheira de uma floresta urbana no Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 50–56, 2005.

ONOFRE, C. R. E. ; CELINO, J. J. ; NANO, R. M. W. ; QUEIROZ, A. F. S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 65-82, 2007.

PAIVA, H. N.; CARVALHO, R.; SILVA, F. P.; CARVALHO, J. G.; MELLONI, R. Influência de doses de níquel sobre o crescimento de mudas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.) em solução nutritiva. **CERNE**, v. 7, n. 1, p. 114-121, 2001.

PALLÁS, J. L. C. **Guía técnica de atenuación natural monitorizada en emplazamientos contaminados**: técnicas de bioestimulación y bioaumentación para la potenciación de la biodegradación de contaminantes. 2005. Monografía (bacharelado), Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnica de Catalunya, 2005

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental** – Centro de Recursos Ambientais, Salvador, v.3, 2001, 144 p.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental** – Centro de Recursos Ambientais, Salvador, v.2, 2001, 128 p.

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.

PMA. **Turismo**. Disponível em: <<http://www.pma.es.gov.br/turismo/>>. Acesso em: 26 abr. 2009

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

QURESHI, M. T. Experimental plantation for rehabilitation of mangroves forests in Pakistan. **UNESCO**, Mangrove ecosystems occasional papers, n. 4, p. 1-4, jun. 1990.

RAMOS, M. A. B. **Estudos geoquímicos relativamente à dinâmica de marés no estuário lagunar do rio Paraguaçu–Bahia – Brasil**. 1993. 96 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós-graduação em Geociências, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1993.

RANGEL, T. P.; MARQUES, J. S. J.; BRITO, F. P.; ARAÚJO, B. F.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; REZENDE, C. E. Variação espacial nas concentrações de metais, carbono e nitrogênio em sedimentos da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul, RJ. In: III Congresso Brasileiro de Oceanografia, I Congresso Ibero-Americano de Oceanografia. Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: AOCEANO, 2008.

REDDY, N.P.C. Organic matter distribution in the continental shelf sediments, off Kochi, west coast of India. **Indian Journal of Petroleum Geology**, Dehra Dun, v. 12, n. 2, p. 41-47, 2003.

RIBAS, L. .M.; BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P.; REZENDE, C. E. Qualidade e mobilidade da matéria orgânica de sistemas adjacentes à Lagoa de Cima, Campos dos Goytacazes - RJ **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro , v. 22. n. 2, p. 103-112, 2008.

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

RICKARD, D.; MORSE, J. W. Acid volatile sulfide (AVS). **Marine Chemistry**, n. 97, p. 141-197, 2005.

RODRIGUES, M. L. K.; CORRÊA, A. B.; STRINGHINI, M. H.; CARVALHO, C. T.; MILANEZ, A. L. S. 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.

ROJAS, N.; SILVA, N. Early diagenesis and vertical distribution of organic carbon and total nitrogen in recent sediments from southern Chilean fjords (Boca del Guafo to Pulluche Channel), **Investigaciones Marinas**, Valparaíso, v. 32, n. 2, 2005.

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.

SANT'ANNA, E. M.; WHATELY, M. H. Distribuição dos manguezais do Brasil. **Revista Brasileira de Geografia**. Rio de Janeiro. v. 43, n. 1, p. 17-63, jan./mar. 1981.

SANTANA, G. P. **Elemento-traço ou metal pesado?**. Texto disponibilizado em dez. 2008. Disponível em: <http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html>. Acesso em: 24 jan. 2009.

SANTOS, A. L. B. **Sedimento e comunidades de peixes como indicadores da qualidade ambiental em praias insulares e continentais na baía de Sepetiba, RJ**. 2007. 40 f. Monografia (Curso de Engenharia Florestal) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Org.). **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. 64 f. Monografia. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 1995.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRON-MOLERO, G. Manguezais brasileiros: uma síntese sobre aspectos históricos (séculos XVI a XIX), zonation, estrutura e impactos ambientais. In: III SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA. Serra Negra. **Subsídios a um gerenciamento ambiental: manguezais e marismas**. Serra Negra: ACIESP, 1994. v. I, n. 87, p. 333-341.

SEMENSATTO-JR, D. L.; ARAÚJO, G. C. L.; FUNO, R. H. F.; CRUZ, J. S.; DIAS-BRITO, D. Metais e Não-Metais em Sedimentos de um Manguezal Não-Poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). **Revista Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 34, n. 2, p. 25-31, 2007.

SESAB. Mecanismos de transporte. In: **Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados em santo amaro da purificação - Bahia**. 2003. cap. VI. Disponível em: <http://www.saude.ba.gov.br/divisa/arquivos/mat-publico/coviam/avaliacao-risco_sto-amaro.zip>. Acesso em: 21 jan. 2009.

SHIMADZU DO BRASIL. **Determinação de limite de detecção e quantificação em AAS**. Centro de Suporte a Cliente. NT 003. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes/espectrofotometros/aa/NT003_Shimadzu_Brasil_Determinacao_de_LD_LQ_em_AAS.pdf>. Acesso em: 03 jun. 2009.

SILVA, F. B. D.; MONTEIRO, M. I. C.; CASTILHOS, Z. **Avaliação de Risco à Saúde Humana na Ingestão de Peixes Contaminados com Metais em Barra Mansa – RJ. Parte I – Mercúrio**. In: XIII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM, 2005, Rio de Janeiro, 2005. 7 p.

SILVA, I. M. **Comparação dos índices de qualidade da água e usos do fator de contaminação e índice de geoacumulação para os sedimentos da microbacia do arroio João Corrêa, São Leopoldo, RS, Brasil**. 2008. 220 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Programa de Pós-graduação em Geologia, Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale dos Sinos, São Leopoldo, 2008.

SILVA, L. F. F.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; CARVALHO, C. E. V.; REZENDE, C. E.; SILVA, C. A. R. Dinâmica de macrodetritos em um ecossistema de manguezal, Baía de Sepetiba, RJ. In: III SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 87-I., 1993, Serra Negra. **Subsídios a um gerenciamento ambiental: manguezais e marismas**. Serra Negra: ACIESP, 1993. v. I, n. 87, p. 204-211.

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**. São Paulo. v.19, n. 3, p. 465-471, 2005.

SILVA, V. C.; JUCÁ, M. C. A.; MONTEIRO, C. M. B. E.; OLIVEIRA, E. A. Intoxicação por chumbo: alerta para cuidados com acidentes na infância. **Revista de Pediatria**, V. 8, n. 2, p. 91-94, 2007.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**, Brasil. 2003, 132 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil. 2003.

SIMMONS, B. L. **An experimental study of acid volatile sulfides predicting toxicity in a heavy metals contaminated wetland environment**. 1993, 89 f. Dissertação (Mestrado de Ciências em Engenharia Ambiental) - Manhattan College, Nova Iorque, 1993.

SOARES, J. V. Água superficial, hidrografia e o processo de runoff. In: _____. **Introdução a Hidrologia de Florestas**, cap. 7, p. 45-70. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/~camilo/hidro/pdf/cap7.pdf>>. Acesso em: 22 mar. 2009.

SOARES, M. C. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOL, M. L. 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.

SOUZA, V. L.; LIMA, S. G. C.; ALMEIDA, A. A. F.; CASCARDO, J. C. M.; SILVA, D. C. Análise de morte celular programada induzida por cádmio em plantas de *Genipa americana* L. (Rubiaceae) cultivadas em solução nutritiva. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE GENÉTICA, Salvador. **Resumos...** Salvador: SBG, 2008.

SPSS FOR WINDOWS. Versão 12.0.0. 2003: SPSS Inc.

TAM, N. F. Y., WONG, Y. S. Mangroves soils as sink for wastewater-borne pollutants. **Hydrobiologia**, Bélgica, v. 295, p. 231-241, 1995.

TEIXEIRA, I. R.; BORÉM, A.; ARAÚJO, G. A. A.; FONTES, R. L. F.; MOTA, J. H.; SILVA, A. G. Nutrição mineral do feijoeiro em função de doses de manganês e zinco. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 24, n. 2, p. 235-242, jul/dez. 2003.

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

TURCI, C. C. **Química ambiental e desenvolvimento sustentável**. [s.d.] Rio de Janeiro, 54 f. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

UNESCO. **Wetlands of the humid tropics**. 1998. Water - related Issues and Problems of the Humid Tropics and Other Warm Humid Regions, Division of Water Sciences International Hydrological Programme, Humid Tropics Programme Serie, n. 12. 1998. p. 50.

USEPA. Office of Environmental Assessment, **Ecological condition of the estuaries of Oregon and Washington**. Washington, 2006.

USEPA. Office of Science & Technology, Office of Water. **Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses**: Technical Manual Metals. Washington, 2001. 208 p.

USEPA. **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. Washington, 2005.

USGS. U.S. Environmental Protection Agency. **Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines**. Chicago, jun. 2000.

VANNUCCI, M. What is so special about mangroves? **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 61, n. 4, p. 599-603, 2001.

VIDAL, R. M. B.; BECKER, H. Distribuição de manganês, ferro, matéria orgânica e fosfato nos sedimentos do manguezal do rio Piranji, Ceará. **Arquivos Ciências do Mar**, Fortaleza, n. 39, p. 34-43, 2006.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 779-785, out/dez. 2007.

VITTI, G. C.; SERRANO, C. G. E. O zinco na agricultura. **DBO Agrotecnologia**, São Paulo, v. 3, p. 10-11, 01 mar. 2007.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WASHINGTON, J. W. Near-equilibrium of microbially mediated redox couples in reducing groundwater environments. In: CHEMICAL-BIOLOGICAL INTERACTIONS IN CONTAMINANT FATE, 2000, Washington. **Resumos...** Washington: American Chemical Society, 2000. v. 40, p. 365-368.

YÁÑEZ-ARANCIBIA, A. Lagunas costeiras y estuários: cronologia, critérios y conceptos para uma clasificacion ecológica de sistemas costeros. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, Cananéia. **Síntese dos conhecimentos...** Cananéia: ACIESP, 1987. v. 54-III, p. 1-38.

YOKOYA, N. S. Distribuição e origem. In: SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Org.). **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. Caribbean Ecological Research, São Paulo, 1995.

ANEXOS

ANEXO A - Resultados das medidas *in loco*Tabela 32 – Resultados dos valores médios das medidas *in loco* (OD, pH, temperatura), MO e da umidade nos sedimentos

jun./2008, out./2008 e fev./2009							
Ponto	OD (mg/L)	pH	E _H (mV)	Temp (°C)	MO (%)	CO (%)	Umidade (%)
PA1	3,8	7,33	123	25,5	29,6	17,2	56,4
PA2	3,7	7,72	108	25,5	25,4	14,7	54,7
PA3	3,6	7,78	100,	25,5	27,7	16,0	56,9
PA4	3,8	7,67	75	26,0	21,6	12,5	58,1
PA5	3,4	7,07	137	25,4	35,8	20,8	71,8
PM1	3,6	7,39	141	25,9	24,4	14,1	53,9
PM2	3,6	7,44	132	25,1	26,2	15,2	54,4
PM3	2,8	7,17	68	25,4	28,3	16,4	69,7
PM4	3,1	7,05	138	25,2	31,5	18,3	73,8
SC	6,1	7,53	160	28,1	21,7	12,6	54,8
Mínimo	2,8	7,07	68	25,1	21,6	12,5	53,9
Máximo	6,1	7,78	160	28,1	35,8	20,8	73,8
\bar{X}	3,8	7,42	118,2	25,8	27,2	15,8	60,4
S	0,89	0,26	29,93	0,86	4,38	2,54	7,96
CV (%)	23,7	3,5	36,5	3,3	16,1	16,1	13,2

Tabela 33 – Resultados das medidas *in loco* (OD, pH, temperatura), MO e da umidade nos sedimentos

(continua)

jun./2008							
Ponto	OD (mg/L)	pH	E _H (mV)	Temp (°C)	MO (%)	CO (%)	Umidade (%)
PA1	5,2	8,15	NA	23,2	33,0	19,1	31,1
PA2	4,6	9,20	NA	23,7	24,9	14,4	33,9
PA3	4,4	9,20	NA	23,5	28,4	16,4	32,5
PA4	5,3	9,40	NA	24,3	30,4	17,6	59,3
PA5	4,2	7,32	NA	23,9	31,7	18,4	70,1
PM1	5,4	7,83	NA	23,5	25,1	14,6	31,4
PM2	4,3	7,50	NA	23,5	25,0	14,5	29,0
PM3	2,9	7,25	NA	22,9	27,5	15,9	68,1
PM4	3,4	7,37	NA	22,8	26,2	15,2	73,6
SC	6,4	7,98	NA	23,5	21,2	12,3	37,3
Mínimo	2,9	7,25		22,8	21,2	12,3	29,0
Máximo	6,4	9,40		24,3	33,0	18,4	73,6
\bar{X}	4,6	8,12		23,5	27,3	15,8	46,6
S	1,02	0,84		0,44	3,61	2,09	18,66
CV (%)	22,1	10,3		1,9	13,2	13,2	40,0
out./2008							
Ponto	OD (mg/L)	pH	E _H (mV)	Temp (°C)	MO (%)	CO (%)	Umidade (%)
PA1	4,7	7,75	144	25,3	29,2	16,9	67,8
PA2	4,7	6,73	134	25,1	25,4	14,7	66,1
PA3	4,9	7,12	133	25,1	28,2	16,3	70,0
PA4	4,6	6,90	61	24,7	15,5	9,0	55,6
PA5	4,6	6,88	135	25,2	42,2	24,5	75,1
PM1	4,3	7,19	120	24,5	24,5	14,2	70,1
PM2	4,2	7,33	137	24,2	27,1	15,7	68,0
PM3	3,8	6,87	126	25,1	29,1	16,9	72,9
PM4	3,8	6,78	126	25,0	34,7	20,1	74,2
SC	6,1	6,92	164	26,2	21,0	12,2	59,3
Mínimo	3,8	6,73	61	24,2	15,5	9,0	55,6
Máximo	6,1	7,75	164	26,2	42,2	24,5	75,1
\bar{X}	4,6	7,05	128,0	25,0	27,7	16,1	67,9
S	0,66	0,31	26,46	0,53	7,25	4,21	6,29
CV (%)	14,4	4,4	36,8	2,1	26,2	26,2	9,3

Tabela 33 – Resultados das medidas *in loco* (OD, pH, temperatura), MO e da umidade nos sedimentos

(conclusão)

fev./2009							
Ponto	OD (mg/L)	pH	E _H (mV)	Temp (°C)	MO (%)	CO (%)	Umidade (%)
PA1	1,5	6,10	101	27,9	26,6	15,4	70,3
PA2	1,7	7,23	81	27,6	25,8	15,0	64,0
PA3	1,5	7,02	67	27,9	26,4	15,3	68,3
PA4	1,6	6,70	88	29,0	19,0	11,0	59,3
PA5	1,5	7,02	138	27,2	33,4	19,4	70,1
PM1	1,2	7,15	162	29,8	23,5	13,6	60,3
PM2	2,2	7,48	126	27,6	26,4	15,3	66,3
PM3	1,6	7,38	10	28,2	28,4	16,5	68,1
PM4	2,1	7,01	150	27,8	33,7	19,5	73,6
SC	5,8	7,70	156	34,5	23,0	13,4	67,7
Mínimo	1,2	6,10	10	27,2	19,0	11,0	59,3
Máximo	2,2	7,70	162	34,5	33,7	19,5	73,6
\bar{X}	2,1	7,08	86	28,8	26,6	15,4	66,8
S	1,34	0,44	107,9	2,15	4,50	2,61	4,48
CV (%)	64,7	6,2	52,0	7,5	16,9	16,9	6,7

NA = Parâmetro Não Analisado

ANEXO B - Resultados de SVA

Tabela 34 – Resultados dos valores médios de SVA nos sedimentos

Ponto	jun./2008, out./2008 e fev./2009			\bar{X}	S	CV (%)
	Concentração SVA (mmol/kg peso seco)					
	jun./2008	out./2008	fev./2009			
PA1	14,0	8,1	28,9	17,0	10,72	63,1
PA2	23,2	22,3	36,0	27,2	7,66	28,2
PA3	32,7	11,2	67,7	37,2	28,52	76,7
PA4	NA	4,1	8,4	6,3	3,04	48,7
PA5	NA	10,6	24,7	17,7	9,97	56,5
PM1	25,2	58,1	13,1	32,1	23,29	72,5
PM2	20,1	17,3	17,2	18,2	1,65	9,1
PM3	NA	55,7	28,6	42,2	19,16	45,5
PM4	NA	3,3	10,2	6,8	4,88	72,3
SC	12,6	11,7	25,8	16,7	7,89	47,3

Tabela 35 – Resultados das extrações de SVA e análises estatísticas nos sedimentos
(continua)

Ponto	Réplica	jun./2008		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
		Concentração SVA (mmol/kg peso seco)					
PA1	1	14,0		14,0	-	-	-
PA2	1	25,6		23,3	3,32	14,3	baixo
	1	20,9					
PA3	1	32,7	31,4	32,7	1,35	4,1	baixo
	1	34,1					
PA4	NA	-	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-	-
PM1	1	26,1		25,2	1,27	5,1	baixo
	1	24,3					
PM2	1	18,0		20,1	2,97	14,8	baixo
	1	22,2					
PM3	NA	-	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-	-
SC	1	11,5		12,6	1,48	11,8	baixo
	1	13,6					

Ponto	Réplica	out./2008		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
		Concentração SVA (mmol/kg peso seco)					
PA1	1	8,1	8,1	8,1	0,04	0,5	baixo
PA2	1	25,1	21,9	22,3	1,94	8,7	baixo
	1	20,8	21,3				
PA3	1	11,5	9,9	11,2	0,94	8,3	baixo
	1	11,5	12,1				
PA4	1	4,1	4,5	4,1	0,34	8,3	baixo
	1	3,7	3,9				
PA5	1	10,8	10,4	10,6	0,17	1,6	baixo
	1	10,6	10,7				
PM1	1	61,6	53,1	58,1	7,70	13,3	baixo
	1	67,2	50,5				
PM2	1	16,9	19,8	17,3	1,78	10,3	baixo
	1	15,6	16,8				

Tabela 35 – Resultados das extrações de SVA e análises estatísticas nos sedimentos (conclusão)

out./2008																																																																																																																																																									
Ponto	Réplica	Concentração SVA (mmol/kg peso seco)		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV																																																																																																																																																		
PM3	1	58,5	65,3	55,7	7,69	13,8	baixo																																																																																																																																																		
	1	50,1	48,9					PM4	1	3,2	3,6	3,3	0,31	9,4	baixo	1	3,0	VE	SC	1	12,8	11,3	11,7	0,79	6,7	baixo	1	11,0	11,7	fev./2009								Ponto	Réplica	Concentração SVA (mmol/kg peso seco)		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV	PA1	1	30,4	28,2	28,9	1,01	3,5	baixo	1	28,4	28,6	PA2	1	36,7	VE	36,0	0,64	1,8	baixo	1	35,7	35,5	PA3	1	VE	68,4	67,7	0,75	1,1	baixo	1	66,9	67,8	PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo	1	9,3	8,9	PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1	1	9,0	8,8	SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39
PM4	1	3,2	3,6	3,3	0,31	9,4	baixo																																																																																																																																																		
	1	3,0	VE					SC	1	12,8	11,3	11,7	0,79	6,7	baixo	1	11,0	11,7	fev./2009								Ponto	Réplica	Concentração SVA (mmol/kg peso seco)		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV	PA1	1	30,4	28,2	28,9	1,01	3,5	baixo	1	28,4	28,6	PA2	1	36,7	VE	36,0	0,64	1,8	baixo	1	35,7	35,5	PA3	1	VE	68,4	67,7	0,75	1,1	baixo	1	66,9	67,8	PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo	1	9,3	8,9	PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0	
SC	1	12,8	11,3	11,7	0,79	6,7	baixo																																																																																																																																																		
	1	11,0	11,7																																																																																																																																																						
fev./2009																																																																																																																																																									
Ponto	Réplica	Concentração SVA (mmol/kg peso seco)		\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV																																																																																																																																																		
PA1	1	30,4	28,2	28,9	1,01	3,5	baixo																																																																																																																																																		
	1	28,4	28,6					PA2	1	36,7	VE	36,0	0,64	1,8	baixo	1	35,7	35,5	PA3	1	VE	68,4	67,7	0,75	1,1	baixo	1	66,9	67,8	PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo	1	9,3	8,9	PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1	1	9,0	8,8	SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																												
PA2	1	36,7	VE	36,0	0,64	1,8	baixo																																																																																																																																																		
	1	35,7	35,5					PA3	1	VE	68,4	67,7	0,75	1,1	baixo	1	66,9	67,8	PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo	1	9,3	8,9	PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																		
PA3	1	VE	68,4	67,7	0,75	1,1	baixo																																																																																																																																																		
	1	66,9	67,8					PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo	1	9,3	8,9	PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																													
PA4	1	8,2	7,3	8,4	0,88	10,5	baixo																																																																																																																																																		
	1	9,3	8,9					PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo	1	21,4	22,1	PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																																								
PA5	1	26,7	28,5	24,7	3,47	1,4	baixo																																																																																																																																																		
	1	21,4	22,1					PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo	1	VE	12,6	PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																																																			
PM1	1	13,2	13,5	13,1	0,46	3,5	baixo																																																																																																																																																		
	1	VE	12,6					PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo	1	17,5	16,4	PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																																																														
PM2	1	17,0	17,9	17,2	0,65	3,8	baixo																																																																																																																																																		
	1	17,5	16,4					PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo	1	28,8	29,1	PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																																																																									
PM3	1	27,7	28,6	28,6	0,60	2,1	baixo																																																																																																																																																		
	1	28,8	29,1					PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo	1	10,1	11,1		1	9,0	8,8					SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo	1	26,4	25,0																																																																																																																				
PM4	1	10,9	11,3	10,2	1,09	10,7	baixo																																																																																																																																																		
	1	10,1	11,1																																																																																																																																																						
	1	9,0	8,8																																																																																																																																																						
SC	1	27,4	24,3	25,8	1,39	8,4	baixo																																																																																																																																																		
	1	26,4	25,0																																																																																																																																																						

NA = Amostra Não Analisada

VE = Valor Extremo pelo teste de Grubbs com 95% de probabilidade.

ANEXO C - Resultados extrações de MES

Tabela 36 – Resultados extrações de MES (Cd) e análises estatísticas nos sedimentos (continua)

jun./2008						
Ponto	Réplica	Cd (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	0,09192	0,08545	0,009	10,7	baixo
	1	0,07897				
PA2	1	0,01754	0,01754			-
PA3	1	0,01635	0,01766	0,002	10,5	baixo
	1	0,01897				
PA4	NA	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-
PM1	1	0,02075	0,02039	0,005	2,5	baixo
	1	0,02003				
PM2	1	0,08445	0,07677	0,011	14,2	baixo
	1	0,06909				
PM3	NA	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-
SC	1	0,1552	0,1490	0,009	5,9	baixo
	1	0,1428				
out./2008						
Ponto	Réplica	Cd (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	0,04497	0,04635	0,002	4,2	baixo
	1	0,04772				
PA2	1	0,03795	0,03675	0,002	4,6	baixo
	1	0,03554				
PA3	1	0,04511	0,04551	0,001	1,2	baixo
	1	0,04591				
PA4	1	0,01896	0,02082	0,003	12,6	baixo
	1	0,02268				
PA5	1	0,04320	0,04543	0,003	6,9	baixo
	1	0,04766				
PM1	1	0,05601	0,06052	0,006	10,5	baixo
	1	0,06503				
PM2	1	0,08317	0,06844	0,021	30,5	alto
	1	0,05370				
PM3	1	0,04222	0,04676	0,006	13,7	baixo
	1	0,05129				
PM4	1	0,04120	0,03762	0,005	13,5	baixo
	1	0,03404				
SC	1	0,03628	0,03682	0,001	2,1	baixo
	1	0,03735				
fev./2009						
Ponto	Réplica	Cd (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	0,06096	0,05771	0,001	8,0	baixo
	1	0,05445				
PA2	1	0,04468	0,04412	0,001	1,8	baixo
	1	0,04356				
PA3	1	0,05984	0,05218	0,01	20,8	alto
	1	0,04452				
PA4	1	0,03916	0,03905	0,0002	0,4	baixo
	1	0,03893				
PA5	1	0,04736	0,04782	0,001	1,3	baixo
	1	0,04827				
PM1	1	0,04957	0,04672	0,004	8,6	baixo
	1	0,04386				
PM2	1	0,04301	0,04878	0,01	16,7	alto
	1	0,05455				

Tabela 36 – Resultados extrações de MES (Cd) e análises estatísticas nos sedimentos (conclusão)

fev./2009						
Ponto	Réplica	Cd (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PM3	1	<LQ	-	-	-	-
	1	<LQ				
PM4	1	<LQ	-	-	-	-
	1	<LQ				
SC	1	0,06892	0,06149	0,01	17,1	alto
	1	0,05406				

NA = Amostra Não Analisada

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 37 – Resultados extrações de MES (Cu) e análises estatísticas nos sedimentos (continua)

jun./2008						
Ponto	Réplica	Cu (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	1,1480	1,0690	0,11	10,5	baixo
	1	0,9900				
PA2	1	0,9693	0,9697	-	-	-
PA3	1	1,574	1,388	0,20	14,9	baixo
	1	1,201				
PA4	NA	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-
PM1	1	1,2072	1,2726	0,09	7,3	baixo
	1	1,3380				
PM2	1	1,0700	1,1705	0,14	12,1	baixo
	1	1,2710				
PM3	NA	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-
SC	1	1,209	1,193	0,02	2,0	baixo
	1	1,176				

out./2008								
Ponto	Réplica	Cu (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV		
PA1	1	2,026	2,549	2,837	2,639	0,35	13,2	baixo
		2,111	2,752					
		3,336	2,864					
PA2	1	2,485	2,489	2,433	0,07	3,0	baixo	
		2,335	2,423					
PA3	1	2,812	2,837	2,799	0,05	1,6	baixo	
		2,748						
PA4	1	0,4830	0,5251	0,06	11,3	baixo		
		0,5672						
PA5	1	4,594	3,458	1,61	46,5	alto		
		2,321						
PM1	1	2,950	3,336	3,230	0,41	12,8	baixo	
		3,769	2,864					
PM2	1	3,769	3,409	0,51	15,0	baixo		
		3,048						
PM3	1	2,293	3,303	1,43	43,2	alto		
		4,313						
PM4	1	0,5024	0,4710	0,04	9,4	baixo		
		0,4396						
SC	1	2,890	2,677	0,30	11,3	baixo		
		2,464						

Tabela 37 – Resultados extrações de MES (Cu) e análises estatísticas nos sedimentos (conclusão)

fev./2009						
Ponto	Réplica	Cu (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	1,659	1,596	0,09	5,6	baixo
	1	1,532				
PA2	1	1,064	1,104	0,06	5,1	baixo
	1	1,144				
PA3	1	0,7815	0,7629	0,03	3,4	baixo
	1	0,7443				
PA4	1	1,240	1,434	0,27	19,1	baixo
	1	1,628				
PA5	1	0,3728	0,4165	0,06	14,8	baixo
	1	0,4601				
PM1	1	2,216	1,989	0,32	16,1	alto
	1	1,762				
PM2	1	0,9709	1,148	0,25	21,9	alto
	1	1,326				
PM3	1	1,089	0,989	0,14	14,4-	baixo
	1	0,8880				
PM4	1	0,1171	0,1171	-	-	
	1	-				
SC	1	1,072	1,030	0,06	5,8	baixo
	1	0,9881				

NA = Amostra Não Analisada

Tabela 38 – Resultados extrações de MES (Ni) e análises estatísticas nos sedimentos (continua)

jun./2008						
Ponto	Réplica	Ni (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	0,7552	0,7164	0,13	7,7	baixo
	1	0,6775				
PA2	1	0,6374	0,6374	-	-	-
PA3	1	0,7001	0,6563	0,06	8,8	baixo
	1	0,6781				
PA4	NA	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-
PM1	1	0,7741	0,7805	0,01	1,2	baixo
	1	0,7868				
PM2	1	0,6373	0,671	0,05	7,0	baixo
	1	0,704				
PM3	NA	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-
SC	1	0,8902	1,0021	0,16	15,8	alto
	1	1,1140				

out./2008						
Ponto	Réplica	Ni (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	1,542	1,696	0,22	13,0	baixo
	1	1,853				
PA2	1	1,135	1,245	0,16	12,5	baixo
	1	1,355				
PA3	1	1,532	1,732	0,28	16,3	alto
	1	1,932				
PA4	1	0,4695	0,4877	0,03	5,3	baixo
	1	0,5059				
PA5	1	1,003	1,004	0,001	0,1	baixo
	1	1,005				

**Tabela 38 – Resultados extrações de MES (Ni) e análises estatísticas nos sedimentos
(conclusão)**

out./2009						
PM1	1	1,810	1,944	0,19	9,7	baixo
	1	2,078				
PM2	1	1,569	1,615	0,07	4,0	baixo
	1	1,661				
PM3	1	1,223	1,509	0,40	26,8	alto
	1	1,795				
PM4	1	0,7118	0,7739	0,09	11,3	baixo
	1	0,8359				
SC	1	1,594	1,658	0,09	5,5	Baixo
	1	1,722				
fev./2009						
Ponto	Réplica	Ni (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	0,990,9	1,022	0,04	4,3	baixo
	1	1,053				
PA2	1	0,9609	1,0102	0,20	18,1	baixo
	1	1,243				
PA3	1	1,006	0,928	0,11	11,9	baixo
	1	0,8496				
PA4	1	0,3423	0,3280	0,02	6,2	baixo
	1	0,3137				
PA5	1	0,2405	0,2493	0,01	5,0	baixo
	1	0,25081				
PM1	1	1,81	1,81	0,01	0,4	baixo
	1	1,819				
PM2	1	2,82	2,77	0,07	2,6	baixo
	1	2,719				
PM3	1	2,084	2,011	0,10	5,2	baixo
	1	1,937				
PM4	1	0,1363	0,147	0,01	10,0	baixo
	1	0,157				
SC	1	2,132	2,326	0,27	11,8	baixo
	1	2,519				

NA = Amostra Não Analisada

**Tabela 39 – Resultados extrações de MES (Pb) e análises estatísticas nos sedimentos
(continua)**

jun./2008						
Ponto	Réplica	Pb (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	5,306	4,919	0,55	11,1	baixo
	1	4,531				
PA2	1	4,308	4,308	-	-	-
PA3	1	4,208	4,137	0,66	1,6	baixo
	1	4,120				
PA4	NA	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-
PM1	1	3,484	4,296	1,15	26,7	alto
	1	5,107				
PM2	1	2,642	2,722	0,11	4,1	baixo
	1	2,801				
PM3	NA	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-
SC	1	6,031	5,497	0,82	14,9	baixo
	1	6,101				

**Tabela 39 – Resultados extrações de MES (Pb) e análises estatísticas nos sedimentos
(conclusão)**

out./2008						
Ponto	Réplica	Pb (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	12,38	11,58	1,14	9,8	baixo
	1	10,77				
PA2	1	9,89	9,30	0,83	9,0	baixo
	1	8,71				
PA3	1	13,07	12,12	1,35	11,2	baixo
	1	11,16				
PA4	1	2,201	1,890	0,44	23,3	alto
	1	1,578				
PA5	1	7,007	7,540	0,75	10,0	baixo
	1	8,073				
PM1	1	9,418	9,84	0,60	6,1	baixo
	1	10,26				
PM2	1	9,809	10,21	0,57	5,6	baixo
	1	10,62				
PM3	1	14,40	11,34	4,32	38,1	alto
	1	8,284				
out./2008						
Ponto	Réplica	Pb (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PM4	1	4,713	5,380	0,94	17,5	alto
	1	6,047				
SC	1	10,02	11,76	2,45	20,9	alto
	1	13,49				
fev./2009						
Ponto	Réplica	Pb (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	14,15	14,07	0,11	0,8	baixo
	1	13,99				
PA2	1	10,51	10,89	0,54	4,9	baixo
	1	11,27				
PA3	1	10,63	9,62	1,43	14,9	baixo
	1	8,604				
PA4	1	2,219	2,110	0,15	7,3	baixo
	1	2,000				
PA5	1	3,467	3,807	0,48	12,6	baixo
	1	4,147				
PM1	1	13,09	12,02	1,51	12,6	baixo
	1	10,95				
PM2	1	8,38	8,05	0,47	5,9	baixo
	1	7,714				
PM3	1	7,963	8,975	1,43	15,9	alto
	1	9,987				
PM4	1	0,8957	0,9465	0,07	7,6	baixo
	1	0,9972				
SC	1	11,54	12,25	1,00	8,2	baixo
	1	12,96				

NA = Amostra Não Analisada

Tabela 40 – Resultados extrações de MES (Zn) e análises estatísticas nos sedimentos
(continua)

jun./2008						
Ponto	Réplica	Zn (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	8,54	8,95	0,57	6,4	baixo
	1	9,35				
PA2	1	9,69	9,69	-	-	-
PA3	1	9,86	9,55	0,96	10,1	baixo
	1	10,31				
PA4	NA	-	-	-	-	-
PA5	NA	-	-	-	-	-
PM1	1	8,47	8,50	0,04	0,4	alto
	1	8,52				
PM2	1	7,45	7,33	0,17	2,3	baixo
	1	7,21				
PM3	NA	-	-	-	-	-
PM4	NA	-	-	-	-	-
SC	1	9,29	8,39	1,27	15,2	alto
	1	8,39				
out./2008						
Ponto	Réplica	Zn (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	19,33	18,39	1,34	7,3	baixo
	1	17,44				
PA2	1	21,96	21,62	0,48	2,2	baixo
	1	21,28				
PA3	1	25,67	24,59	1,53	6,2	baixo
	1	23,50				
PA4	1	9,58	9,60	0,03	0,3	baixo
	1	9,62				
out./2008						
Ponto	Réplica	Zn (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA5	1	21,07	22,38	1,85	8,3	baixo
	1	23,69				
PM1	1	22,34	22,54	0,28	1,3	baixo
	1	22,74				
PM2	1	20,04	19,99	0,08	0,4	baixo
	1	19,93				
PM3	1	18,67	19,99	1,86	9,3	baixo
	1	21,30				
PM4	1	17,50	17,82	0,45	2,5	baixo
	1	18,13				
SC	1	15,10	15,39	0,41	2,7	baixo
	1	15,68				
fev./2009						
Ponto	Réplica	Zn (mg/kg peso seco)	\bar{X}	S	CV (%)	Análise do CV
PA1	1	19,56	19,38	0,25	1,3	baixo
	1	19,20				
PA2	1	28,58	27,87	1,00	3,6	baixo
	1	27,17				
PA3	1	27,68	28,16	0,68	2,4	baixo
	1	28,64				
PA4	1	14,45	14,60	0,21	1,4	baixo
	1	14,75				
PA5	1	25,49	25,55	0,07	0,3	baixo
	1	25,60				
PM1	1	23,35	23,31	0,05	0,2	baixo
	1	23,68				

**Tabela 40 – Resultados extrações de MES (Zn) e análises estatísticas nos sedimentos
(conclusão)**

fev./2009						
PM2	1	20,99	20,91	0,11	0,5	baixo
	1	20,83				
PM3	1	24,07	24,11	0,06	0,3	baixo
	1	24,15				
PM4	1	16,44	16,51	0,09	0,6	baixo
	1	16,58				
SC	1	35,26	32,12	4,43	13,8	baixo
	1	28,99				

ANEXO D - Resultados do ΣMES, SVA, (ΣMES-SVA), (ΣMES-SVA)/f_{co}Tabela 41 – Resultados do ΣMES (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), SVA, (ΣMES-SVA), (ΣMES-SVA)/f_{co} e análises estatísticas nos sedimentos

jun./2008										
Ponto	Concentração (mmol/kg peso seco)					CO (g/g)	ΣMES*	SVA*	(ΣMES-SVA)*	(ΣMES-SVA)/f _{co}
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn					
PA1	0,00076	0,017	0,0122	0,024	0,14	0,191	0,19	14,0	-13,8	-72,3
PA2	0,00016	0,0153	0,0109	0,021	0,15	0,144	0,20	23,3	-23,1	-160,5
PA3	0,00016	0,022	0,0112	0,020	0,15	0,164	0,20	32,7	-32,5	-198,2
PA4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PA5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PM1	0,00018	0,0200	0,0133	0,021	0,13	0,146	0,18	25,2	-25,0	-171,3
PM2	0,00068	0,0184	0,011	0,013	0,11	0,145	0,16	20,1	-19,9	-137,6
PM3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PM4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SC	0,001	0,019	0,0171	0,027	0,13	0,123	0,19	12,6	-12,4	-100,9
Mínimo	0,00016	0,015	0,0109	0,013	0,11	0,191	0,16	14,0	-32,5	-198,2
Máximo	0,001	0,022	0,0171	0,027	0,15	0,123	0,20	32,7	-12,4	-72,3
\bar{X}	0,001	0,019	0,013	0,021	0,13	0,152	0,19	21,3	-21,1	-140,1
S	0,005	0,02	0,002	0,005	0,013	0,02	0,0157	7,48	7,47	46,70
CV (%)	86,6	12,5	18,3	21,6	9,9	15,1	8,4	35,1	35,4	33,3
out./2008										
Ponto	Concentração (mmol/kg peso seco)					CO (g/g)	ΣMES*	SVA*	(ΣMES-SVA)*	(ΣMES-SVA)/f _{co}
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn					
PA1	0,00041	0,042	0,029	0,06	0,28	0,169	0,41	8,1	-7,7	-45,5
PA2	0,00033	0,038	0,021	0,04	0,33	0,147	0,44	22,3	-21,9	-148,7
PA3	0,00040	0,044	0,030	0,06	0,38	0,163	0,51	11,2	-10,7	-65,6
PA4	0,00019	0,0083	0,0083	0,009	0,15	0,900	0,17	4,1	-3,9	-4,4
PA5	0,00040	0,054	0,017	0,036	0,34	0,245	0,45	10,6	-10,2	-41,4
PM1	0,00054	0,051	0,033	0,047	0,34	0,142	0,48	58,1	-57,6	-405,8
PM2	0,00061	0,054	0,028	0,05	0,31	0,157	0,44	17,3	-16,9	-107,4
PM3	0,00042	0,052	0,026	0,05	0,31	0,169	0,44	55,7	-55,3	-327,0
PM4	0,00033	0,0074	0,0132	0,03	0,27	0,201	0,32	3,3	-2,9	-14,8
SC	0,00033	0,042	0,028	0,06	0,24	0,122	0,36	11,7	-11,3	-92,9
Mínimo	0,00019	0,0074	0,0083	0,009	0,15	0,122	0,32	3,3	-57,6	-405,8
Máximo	0,00061	0,054	0,030	0,06	0,38	0,900	0,51	58,1	-2,9	-4,4
\bar{X}	0,00040	0,039	0,023	0,04	0,29	0,24	0,40	20,2	-19,2	-125,4
S	0,0001	0,02	0,008	0,02	0,007	0,23	0,10	20,13	20,08	135,43
CV (%)	29,7	44,5	34,6	36,2	22,4	96,8	24,1	99,4	101,2	108,0
fev./2009										
Ponto	Concentração (mmol/kg peso seco)					CO (g/g)	ΣMES*	SVA*	(ΣMES-SVA)*	(ΣMES-SVA)/f _{co}
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn					
PA1	0,00051	0,025	0,017	0,07	0,30	0,154	0,41	28,9	-28,5	-185,0
PA2	0,00039	0,017	0,019	0,05	0,43	0,150	0,52	36,0	-35,5	-236,6
PA3	0,00046	0,0120	0,016	0,046	0,43	0,153	0,51	67,7	-67,2	-439,2
PA4	0,00035	0,023	0,006	0,0102	0,22	0,110	0,26	8,4	-8,1	-74,0
PA5	0,00043	0,0066	0,004	0,018	0,39	0,194	0,42	24,7	-24,3	-125,2
PM1	0,00042	0,031	0,031	0,06	0,36	0,136	0,48	13,1	-12,6	-92,8
PM2	0,00043	0,018	0,05	0,039	0,32	0,153	0,42	17,2	-16,8	-109,6
PM3	<LQ	0,016	0,034	0,043	0,37	0,165	0,46	28,6	-28,1	-170,5
PM4	<LQ	0,0018	0,002	0,0046	0,25	0,195	0,26	10,2	-9,9	-51,0
SC	0,00055	0,016	0,040	0,06	0,49	0,134	0,61	25,8	-25,2	-188,0
Mínimo	0,00035	0,0018	0,002	0,0046	0,25	0,134	0,26	8,4	-67,2	-439,2
Máximo	0,00055	0,031	0,040	0,07	0,49	0,195	0,61	67,7	-8,1	-51,0
\bar{X}	0,00044	0,017	0,022	0,04	0,36	0,154	0,43	26,1	-25,6	-167,2
S	0,0001	0,01	0,02	0,02	0,08	0,03	0,11	17,19	17,13	111,73
CV (%)	14,6	51,7	72,4	54,7	23,6	16,8	24,8	66,0	66,8	66,8

* Concentração em mmol/kg de peso seco
LQ = Limite de Quantificação

ANEXO E - Resultados de metais nos sedimentos segundo Jesus *et al.* (2009)

Tabela 42 – Resultados de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e MOV nos sedimentos segundo Jesus *et al.* (2009)

(continua)

mar./2008					
Ponto	Concentração (mg/kg peso seco)				MOV (%)
	Cd	Cu	Pb	Zn	
SC	0,047	16,1	16,3	32,1	13,8
	0,063	10,0	18,2	49,7	20,4
PM1	0,075	11,7	15,6	62,5	25,1
	0,050	11,6	14,0	62,4	26,4
PM2	0,055	12,0	15,9	57,1	22,0
	0,051	10,6	13,2	57,4	25,6
	0,134	12,0	15,4	63,5	26,5
	0,069	10,8	13,8	57,2	26,9
	0,070	11,3	13,3	59,0	27,5
	0,047	11,0	12,5	56,7	28,4
PM3	0,089	9,8	13,0	51,1	27,0
	0,138	11,1	16,3	53,8	27,5
PM4	0,193	8,5	15,0	45,3	20,6
	0,059	9,3	15,3	47,1	13,0
PA1	0,180	13,4	16,7	60,4	31,9
	0,059	13,2	15,4	60,4	34,3
PA2	0,040	12,5	22,2	57,4	24,2
	0,039	13,1	19,4	60,3	24,5
PA3	0,064	13,0	12,4	61,1	27,5
	0,138	11,0	15,3	60,4	27,4
	0,079	11,6	16,3	58,5	28,1
	0,046	12,0	27,3	68,2	28,6
	0,047	12,4	13,5	63,8	27,6
PA4	0,046	13,6	18,4	61,7	28,2
	0,025	7,9	8,2	42,6	29,4
	0,054	5,4	6,0	24,3	29,1
PA5	0,042	13,2	15,1	61,8	33,2
	0,037	15,0	11,8	60,1	32,9
jun./2008					
SC	0,053	6,6	16	70,0	20,3
	0,052	5,8	16,6		22,1
PM1	0,042	8,6	20,3	88,0	25,5
	0,041	7,5	20,4	75,0	24,7
PM2	0,073	7,9	18,0	78,0	24,4
	0,078	8,5	19,1	94,0	25,5
PM3	0,051	7,3	16,8		27,0
	0,045	5,3	19,2	62,0	27,9
PM4	0,051	4,9	14,6	42,0	25,7
	0,039	4,5	13,3	44,0	26,7
PA1	0,046	8,6	20,8	67,0	32,9
	0,039	8,0	19,1	63,0	33,1
PA2	0,062	7,6	16,4	60,0	24,2
	0,046	8,5	27,1	64,0	25,6
PA3	0,063	6,7	17,9	61,0	28,7
	0,037	7,0	16,5	61,0	28,0
PA4	0,048	6,3	16,9		29,8
	0,041	6,6	19,1	96,0	31,0
PA5	0,059	8,2	15,4	96,0	32,1
	0,042	7,2	16,5	62,0	31,3

Tabela 42 – Resultados de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e MOV nos sedimentos segundo Jesus *et al.* (2009)

(conclusão)					
out./2008					
SC	0,069	6,9	19,6	32,0	22,2
	0,079	8,2	22,0	38,0	22,7
PM1	0,078	8,4	20,2	42,0	23,4
	0,073	7,2	19,0	45,0	23,1
PM2	0,079	7,6	16,5	42,0	27,2
	0,079	7,7	17,5	39,0	27,0
PM3	0,086	6,7	13,9	32,0	29,1
	0,086	6,7	14,5	35,0	28,9
PM4	0,039	4,5	10,2	28,0	32,8
	0,036	6,0	12,1	32,0	32,0
PA1	0,052	8,6	16,2	42,0	25,3
	0,065	9,0	17,9	41,0	25,4
PA2	0,052	10,3	16,9	41,0	25,9
	0,040	8,9	17,2	42,0	25,9
PA3	0,054	9,5	17,3	45,0	27,4
	0,049	8,6	16,2	40,0	27,3
PA4	0,031	5,4	10,0	25,0	22,6
	0,071	9,1	12,9	38,0	28,8
PA5	0,059	8,3	12,8	38,0	32,9
	0,048	7,5	12,4	41,0	
	0,056	6,9	11,4	38,0	31,6

ANEXO F - Condições instrumentais otimizadas

Tabela 43 – Condições instrumentais otimizadas para o espectrômetro de absorção atômica

Metal	Curva (µg/L)	Fator dil.	λ (nm)	Fenda (nm)	Corrente (mA)	Tp (°C)	Ta (°C)
Pb	50	6 X	217,0	0,8	5,0	600	2100
Cu	50	2 X	324,8	0,8	3,0	1000	1900
Ni	50	2 X	232,0	1,2	8,0	1050	2400
Cd	5	-	228,8	0,5	8,5	600	1600
Zn	2000	1 X	213,9	1,0	5	-	-

λ = comprimento de onda; Tp = temperatura de pirólise
Ta = temperatura de atomização

ANEXO G- Resultados dos testes estatísticos

Tabela 44 – Teste de normalidade de Kolmogorov - Smirnov

		OD	pH	Temp	MO	SVA	ORP	Zn	Ni	Pb	Cd	Cu
N		30	30	30	30	26	20	26	26	26	24	26
Normal Parameters(a,b)	Média	3,7500	7,4153	25,7567	27,2073	22,7269	-82,0500	0,2813	0,0202	0,0372	0,0004	0,0258
	SD	1,57365	0,75477	2,57865	5,18104	16,45548	39,06469	0,10727	0,011408	0,01886	0,00019	0,01600
Most Extreme Differences	Absoluta	0,179	0,189	0,204	0,118	0,161	0,232	0,159	0,135	0,113	0,169	0,196
	Positivo	0,138	0,189	0,204	0,118	0,161	0,119	0,159	0,135	0,113	0,169	0,196
	Negativo	-0,179	-0,138	-0,126	-0,103	-0,119	-0,232	-0,105	-0,097	-0,110	-0,128	-0,113
Kolmogorov-Smirnov Z		0,982	1,033	1,115	0,648	0,823	1,036	0,810	0,687	0,574	0,827	0,998
Asymp. Sig. (bicaudal)		0,290	0,236	0,166	0,795	0,507	0,233	0,528	0,732	0,897	0,501	0,273

a = Teste distribuição é Normal

b = Calculado a partir dos dados

Tabela 45 – Coeficientes de correlação de Pearson

		OD	pH	Temp	MO	SVA	ORP	Zn	Ni	Pb	Cd	Cu
OD	Correlação Pearson	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	Correlação Pearson	0,429(*)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,018	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temp	Correlação Pearson	-0,413(*)	-0,319	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,023	0,086	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MO	Correlação Pearson	-0,082	0,028	-0,162	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,668	0,885	0,391	-	-	-	-	-	-	-	-
SVA	Correlação Pearson	-0,236	0,013	0,068	-0,028	-	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,247	0,9050	0,743	0,893	-	-	-	-	-	-	-
ORP	Correlação Pearson	0,428	0,117	0,022	0,219	-0,288	-	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,060	0,624	0,925	0,353	0,219	-	-	-	-	-	-
Zn	Correlação Pearson	-0,417(*)	-0,4035(*)	0,694(**)	0,205	0,361	0,027	-	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,034	0,0027	0,000	0,316	0,070	0,910	-	-	-	-	-
Ni	Correlação Pearson	0,089	-0,045	0,345	-0,128	0,156	0,146	0,511(**)	-	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,664	0,8026	0,085	0,533	0,445	0,538	0,008	-	-	-	-
Pb	Correlação Pearson	-0,015	-0,280	0,348	-0,020	0,264	0,205	0,635(**)	0,734(**)	-	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,943	0,1067	0,081	0,922	0,192	0,387	0,000	0,000	-	-	-
Cd	Correlação Pearson	0,150	-0,063	-0,011	0,042	0,020	0,280	0,001	0,167	0,130	-	-
	Sig. (bicaudal)	0,484	0,771	0,961	0,804	0,925	0,261	0,995	0,437	0,544	-	-
Cu	Correlação Pearson	0,312	-0,173	-0,225	0,102	0,136	0,354	0,184	0,458(*)	0,557(**)	0,064	-
	Sig. (bicaudal)	0,121	0,399	0,268	0,619	0,509	0,126	0,368	0,019	0,003	0,766	-
ΣMES	Correlação Pearson	-0,300	-0,422(*)	0,615(**)	0,167	0,367	0,135	0,968(**)	0,658(**)	0,782(**)	0,043	0,387
	Sig. (bicaudal)	0,137	0,032	0,001	0,415	0,065	0,569	0,000	0,000	0,000	0,843	0,051

* Correlação é significativa ao nível 0,05 (bicaudal)

** Correlação é significativa ao nível 0,01 (bicaudal)

Tabela 46 – Teste de ANOVA para as campanhas significância de 0,05

		Soma de quadrados	df	Quadrados médio	F	Sig.
OD * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	42,344	2	21,172	19,397	0,000
	Dentro dos grupos	29,471	27	1,092		
	Total	71,815	29			
pH * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	7,453	2	3,727	11,097	0,000
	Dentro dos grupos	9,067	27	0,336		
	Total	16,521	29			
Temp * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	146,569	2	73,284	42,768	0,000
	Dentro dos grupos	46,265	27	1,714		
	Total	192,834	29			
MO * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	5,858	2	2,929	0,102	0,903
	Dentro dos grupos	772,596	27	28,615		
	Total	778,453	29			
SVA * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	184,875	2	92,437	0,323	0,727
	Dentro dos grupos	6584,696	23	286,291		
	Total	6769,571	25			
ORP * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	2020,050	2	1010,025	0,637	0,541
	Dentro dos grupos	26974,900	17	1586,759		
	Total	28994,950	19			
Zn * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,185	2	0,093	20,832	0,000
	Dentro dos grupos	0,102	23	0,004		
	Total	0,288	25			
Ni * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,000	2	0,000	1,888	0,174
	Dentro dos grupos	0,003	23	0,000		
	Total	0,003	25			
Pb * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,002	2	0,001	3,643	0,042
	Dentro dos grupos	0,007	23	0,000		
	Total	0,009	25			
Cd * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,000	2	0,000	0,425	0,659
	Dentro dos grupos	0,000	21	0,000		
	Total	0,000	23			
Cu * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,003	2	0,001	9,887	0,001
	Dentro dos grupos	0,003	23	0,000		
	Total	0,006	25			
ΣMES * Campanha	Entre os grupos (Combinado)	0,253	2	0,126	15,318	0,000
	Dentro dos grupos	0,190	23	0,008		
	Total	0,442	25			

Tabela 47 – Teste de ANOVA para os estuários significância de 0,05

(continua)

		Soma de quadrados	df	Quadrados médio	F	Sig.
OD * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	19,475	2	9,737	5,023	0,014
	Dentro dos grupos	52,340	27	1,939		
	Total	71,815	29			
pH * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	0,473	2	0,237	0,398	0,000
	Dentro dos grupos	16,047	27	0,594		
	Total	16,521	29			
Temp * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	17,968	2	8,984	1,387	0,267
	Dentro dos grupos	174,865	27	6,476		
	Total	192,834	29			
MO * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	101,248	2	50,624	2,018	0,152
	Dentro dos grupos	677,205	27	25,082		
	Total	778,453	29			
SVA * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	156,244	2	78,122	0,272	0,764
	Dentro dos grupos	6613,327	23	287,536		
	Total	6769,571	25			
ORP * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	4509,475	2	2254,737	1,565	0,238
	Dentro dos grupos	24485,475	17	1440,322		
	Total	28994,950	19			
Zn * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	0,000	2	0,000	0,015	0,985
	Dentro dos grupos	0,287	23	0,012		
	Total	0,288	25			
Ni * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	0,001	2	0,000	2,672	0,091
	Dentro dos grupos	0,003	23	0,000		
	Total	0,003	25			
Pb * Estuário	Entre os grupos (Combinado)	0,000	2	0,000	0,612	0,551
	Dentro dos grupos	0,008	23	0,000		
	Total	0,009	25			

Tabela 47 – Teste de ANOVA para os estuários significância de 0,05

(conclusão)

			Soma de quadrados	df	Quadrados médio	F	Sig.
Cd * Estuário	Entre os grupos	(Combinado)	0,000	2	0,000	2,176	0,138
	Dentro dos grupos		0,000	21	0,000		
	Total		0,000	23			
Cu * Estuário	Entre os grupos	(Combinado)	0,000	2	0,000	0,042	0,959
	Dentro dos grupos		0,006	23	0,000		
	Total		0,006	25			
ΣMES * Estuário	Entre os grupos	(Combinado)	0,002	2	0,001	0,050	0,952
	Dentro dos grupos		0,440	23	0,019		
	Total		0,442	25			