



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

TAÍS DE SOUSA PEREIRA

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS NO ESTUÁRIO DO
RIO PARAGUAÇU, BAÍA DE TODOS OS SANTOS,
BAHIA.**

Salvador
2014

TAÍS DE SOUSA PEREIRA

**BIODISPONIBILIDADE DE METAIS NO ESTUÁRIO DO
RIO PARAGUAÇU, BAÍA DE TODOS OS SANTOS,
BAHIA.**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia,
Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia,
como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel
em Oceanografia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

TAÍS DE SOUSA PEREIRA

BIODISPONIBILIDADE DE METAIS NO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA.

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Ícaro Thiago Andrade Moreira – Coorientador

Doutor em Geologia Ambiental e dos Recursos Hídricos pela Universidade Federal da Bahia.
Universidade Federal da Bahia

Diego Vendramini

Doutor em Química na Agricultura e Ambiente pela Universidade de São Paulo.
Universidade Federal da Bahia

Laís da Cunha Maciel

Mestra em Diversidade Animal pela Universidade Federal da Bahia.
Universidade Salvador

Salvador, 01 de Agosto de 2014

A ela, que tornou tudo possível
e me impediu de desistir...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado a direção no momento certo, por revelar minha missão no mundo tão cedo e por me conceder uma família linda e unida, que me dá forças o tempo todo e não me deixa desviar desse caminho abençoado. A essa família, minha imensa gratidão. Pelos sonhos compartilhados, pela (enorme) paciência, compreensão e apoio.

Aos meus orientadores Olívia Maria Cordeiro de Oliveira e Ícaro Thiago Andrade Moreira, pelo apoio, colaboração e confiança. Ganhei dois amigos para a vida inteira.

A toda equipe do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA): Sarah, Gisele (Gi), Jorginho, Daniela, Cláudia (Claudinha Bagunceira), Rui, Cícero, Adriana, Isabel, Jose, Lismar, Alex, Jairo, e Henrique pela convivência, aprendizado e colaboração.

Aos professores Antônio Fernando Queiroz, José Joil, Gisele Hadlich e Karina Garcia por sempre estarem disponíveis quando precisei de ajuda.

Aos meus colegas ICs do NEA: Ana Paula, Mari Rios, Marcão, Jéssica Verane, Brisa, Lucas Medeiros, Cibele, Igor Andrade, André (Descaradeco), Luana Sena, Thiara, Naijane, Taiane, Jéssica Beatriz, Isana, Ramila, Dani, Júlia, Jackson, Rodrigo, Shirley, Natalie, Lucas Cintra, Iago, Augusto, Mirela, Ana Clara, Fernanda Wândega e Fernanda Almeida. Obrigada pelo apoio, pelas risadas, pela bagunça e pela amizade.

Às mestras e mestrandas em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente: Maria Clara, Carine, Ana Carina, Daniele, Daiane e Danúzia. Obrigada pelos auxílios e dúvidas retiradas em momentos complicados. Em especial, à minha querida Verônica, pela amizade e pelos conselhos preciosos de vida que irei levar para sempre!

Aos meus amigos de curso pelas horas de companheirismo, apoio, estudos em grupo, congressos e pela amizade: Wilton, Bel, Ju Oliveira, Lilian (Liu), Laila, Mário, Renato (Gueminha), Wederson, Thiaguinho, Tálisson, Viviane, Gera, Américo, Carlinha, Marihane (Marimangue), Dani, Rafa, Anita, Gustavo(s), Hélio, Fernando, Luana Maia, Hélio, Carol, Léo, Luana Bomfim, Marcéu, Lari (Psy), Adriane (Dricão), Naiala, Naty, Thaise (Tai), Márcio e muitos outros.

Aos membros da banca examinadora DSc. Diego Vendramini e MSc. Laís da Cunha Maciel por terem aceitado o convite para participar da avaliação deste trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Quimiometria pela determinação das concentrações de metais no ICP-OES.

Ao PIBIC pela bolsa de iniciação científica concedida.

A vida é curta demais,
sabe como é.
A vida é um mistério.
Vou viver o melhor que eu puder!

A bug's life

RESUMO

A contaminação dos ambientes estuarinos por metais é um problema ambiental grave, que atinge regiões costeiras em todo o mundo, principalmente aquelas próximas a metrópoles, portos e distritos industriais. Quando presentes em altas concentrações em solos, sedimentos e águas, os metais são considerados uma séria ameaça para o ecossistema aquático devido à sua ecotoxicidade, persistência e a capacidade de bioacumular e biomagnificar na cadeia alimentar, através da qual podem atingir os seres humanos. Na área estuarina do Paraguaçu há uma extensa área de manguezal conservado e diversas comunidades onde a população sobrevive da pesca extrativa e a mariscagem, recursos facilmente atingidos pelo excesso de metais no ambiente. Com a chegada da indústria naval e petrolífera através da construção de um novo estaleiro nesse estuário fica evidente a necessidade de estudos para auxiliar o gerenciamento ambiental da região. Com isto, o objetivo deste trabalho é avaliar o estado em que se encontram os sedimentos superficiais desse estuário em relação ao acúmulo de metais, alertando para uma possível contaminação do local e dos possíveis riscos ecotoxicológicos. Foram coletadas 18 amostras de sedimento superficial na zona intermareal em seis estações ao longo do estuário. Após a determinação da concentração dos metais Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn e do semi-metal As no sedimento, através do ICP-OES, uma correlação com dados geoquímicos (matéria orgânica, nitrogênio e fósforo) e sedimentológico (granulometria) foi feita, além da comparação com valores de referência (TEL e PEL da NOAA e nível 1 e 2 da Resolução CONAMA) e aplicação de índices de contaminação (EF, I_{geo} e mC_d). Resultados estatísticos apontam correlação entre a biodisponibilidade de metais, o teor de matéria orgânica presente no sedimento e as frações granulométricas mais finas, confirmando dados da literatura, sendo que areia muito fina determinou a distribuição da maioria dos metais neste ambiente. Sugere-se que a região estuarina do Paraguaçu mostra-se um ambiente que já apresenta enriquecimento de origem antrópica em relação ao nível de *background* da área de acordo com os resultados dos índices de contaminação, porém os níveis de metais ainda encontram-se abaixo dos valores de referência utilizados para comparação, com exceção do Hg, que exibiu concentração acima do TEL em Salinas da Margarida.

Palavras-chave: Biodisponibilidade, metais, sedimentos, estuário.

ABSTRACT

The contamination of estuarine systems by metals is a seriously environmental problem in many coastal regions all over the world, especially those near developed centers, harbors and industrial districts. High levels of metals in soil, sediments and water are big threats to aquatic ecosystems due to some characteristics of metals e.g. ecotoxicity, persistence and the ability to bioaccumulate and biomagnificate through the food chain, eventually reaching humans. There is an extensive mangrove in the estuarine area of Paraguaçu where the population of many existing villages survive of artisanal fishing and shellfish catching. These resources are easily affected by exsiding metals in the environment. The arrival of naval and oil industry caused by the construction of a new shipyard on the estuary makes clear the need of studies to assist environmental managers in the region. Therefore, the aim of this study is to evaluate the level of contamination of surface sediments on this estuary relative to the accumulation of metals, warn possible contamination events on the site and evaluate ecotoxic risks. Eighteen sediment samples were gathered at six stations through the estuarine intertidal zone. After determination of the metal concentration of Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Zn and semi-metal concentration of As in sediment using ICP-OES, a correlation between geochemical (organic matter, nitrogen and phosphorus) and sedimentological (grain size) data was made. Also the reference values (TEL and PEL of NOAA and level 1 and 2 of Resolution CONAMA) were compared with the data and contamination indexes (EF, Igeo and mCd) were applied. Statistical results show positive correlation between the bioavailability of metals, the content of organic matter present in the sediment and the finer size fractions, agreeing with data from previous studies, and the very fine sand determined the distribution of most metals in the environment. The estuarine region of Paraguaçu shows an environment that already has enrichment of anthropogenic origin relative to the background level according to the results of contamination levels, but those ones are still below the reference values used for comparison, with the exception of Hg, which showed concentrations above the TEL in Salinas da Margarida.

Keywords: Bioavailability, metals, sediments, estuaries.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
EPÍGRAFE	li
RESUMO	lii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. METAIS	13
2.2. FONTES DE METAIS	13
2.3. BIODISPONIBILIDADE X BIOCONCENTRAÇÃO X BIOMAGNIFICAÇÃO X BIOACUMULAÇÃO	14
2.3.1. Biodisponibilidade de metais	15
2.4. ESTUÁRIOS	15
2.4.1. Ecossistema Manguezal	16
2.5. METAIS EM SEDIMENTOS	17
2.5.1. Influência da matéria orgânica	18
2.5.2. Influência da granulometria	18
2.5.3. Influência da salinidade	18
2.5.4. Influência das propriedades redox	19
2.5.5. Influência do pH	19
2.6. METAIS E METALOIDES EM ESTUDO	20
2.6.1. Alumínio	21
2.6.2. Arsênio	21
2.6.3. Bário	22
2.6.4. Cálcio	22
2.6.5. Chumbo	23
2.6.6. Cobalto	24
2.6.7. Cobre	24
2.6.8. Cromo	25
2.6.9. Ferro	26
2.6.10. Magnésio	26

2.6.11. Manganês	27
2.6.12. Mercúrio	28
2.6.13. Molibdênio	28
2.6.14. Níquel	29
2.6.15. Potássio	30
2.6.16. Sódio	30
2.6.17. Vanádio	31
2.6.18. Zinco	31
3. OBJETIVOS	33
3.1. GERAL	33
3.2. ESPECÍFICOS	33
4. ÁREA DE ESTUDO	34
4.1. LOCALIZAÇÃO	34
4.2. CARACTERIZAÇÃO	34
4.2.1. Tempo e Clima	34
4.2.2. Solo	35
4.2.3. Vegetação	37
4.2.4. Geomorfologia	39
4.2.5. Geologia	39
4.2.6. Bacia Hidrográfica	42
4.2.7. Condições de Uso e Ocupação	43
4.2.7.1. <u>População</u>	43
4.2.7.2. <u>Atividades produtivas</u>	43
4.2.7.3. <u>Principais atividades poluentes e os impactos sobre o meio ambiente</u>	44
4.2.7.3.1. Disposição de esgotos urbanos	44
4.2.7.3.2. Disposição de resíduos sólidos	44
4.2.7.3.3. Agropecuária	44
4.2.7.3.4. Atividades industriais	44
4.2.7.3.5. Atividades de Mineração	45
5. MATERIAIS E MÉTODOS	46
5.1. TRABALHO DE CAMPO	46
5.1.1. Coleta e acondicionamento	46
5.2. TRABALHO DE LABORATÓRIO	47
5.2.1. Pré-Tratamento	47

5.2.2. Análises Químicas	47
5.2.2.1. <u>Metais e arsênio</u>	48
5.2.2.2. <u>Carbono Orgânico Total (COT)</u>	48
5.2.2.3. <u>Análise Granulométrica</u>	48
5.2.2.4. <u>Nitrogênio Total</u>	48
5.2.2.5. <u>Fósforo Assimilável e inorgânico</u>	48
5.2.3. Avaliação da poluição nos sedimentos	49
5.2.3.1. <u>Fator de Enriquecimento (EF)</u>	49
5.2.3.2. <u>Índice de Geoacumulação (I_{geo})</u>	51
5.2.3.3. <u>Grau de Contaminação Modificado (mC_d)</u>	51
5.2.3. Análises Estatísticas	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	53
6.2. GRANULOMETRIA	54
6.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL	55
6.4. NITROGÊNIO TOTAL	55
6.5. FÓSFORO	55
6.6. METAIS E ARSÊNIO	56
6.7. AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO NOS SEDIMENTOS	60
6.7.1. Fator de Enriquecimento (EF)	60
6.7.2. Índice de Geoacumulação (I_{geo})	61
6.7.3. Grau de Contaminação Modificado (mC_d)	62
6.8. RESULTADOS ESTATÍSTICOS	63
7. CONCLUSÃO	68
8. REFERÊNCIAS	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM.....	American Society for Testing and Materials
BI.....	Baía de Iguape
BTS.....	Baía de Todos os Santos
CIA.....	Centro Industrial de Aratu
CNTP.....	Condições Normais de Temperatura e Pressão
CO.....	Carbono Orgânico
CONAMA...	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT.....	Carbono Orgânico Total
CV-AAS.....	(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio
Eh.....	Potencial redox
EUA.....	Estados Unidos da América
ICP-OES....	(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
LASER.....	(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação
LDM.....	Limite de detecção do método
MO.....	Matéria Orgânica
MOD.....	Matéria Orgânica Dissolvida
MPC.....	Material Particulado Coloidal
mV.....	Milivolt
NOAA.....	National Oceanic and Atmospheric Administration
Nt.....	Nitrogênio total
OD.....	Oxigênio Dissolvido
pH.....	Potencial hidrogeniônico
PPB.....	Partes por Bilhão
PPM.....	Partes por Milhão
RLAM.....	Refinaria Landulpho Alves
Temp.	Temperatura
UFRB.....	Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
VCAS.....	Ciclones na Média e Alta Troposfera
ZCIT.....	Zona de Convergência Intertropical

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
01	Potencial redox de algumas reações importantes em pH variando de 7 (setas escuras) a 8 (setas claras) (SIGG, 2000)	19
02	Mapa de localização da área de estudo (adaptado BARROS, 2008)	34
03	Mapa de solos da região (adaptado INEMA)	35
04	Mapa de vegetação da região (adaptado INEMA)	37
05	Esboço geológico da região (RAMOS, 1993)	39
06	Mapa geológico da região da Baía de Iguape (CARVALHO, 2000)	40
07	Bacia hidrográfica do rio Paraguaçu (adaptado GENZ, 2006)	41
08	Localização dos pontos de coleta (adaptado BARROS, 2008)	46
09	Fluxograma para determinação de metais e nitrogênio total em sedimento..	48
10	Fluxogramas para determinação de carbono orgânico total, fósforo assimilável e granulometria no sedimento	49
11	Parâmetros físico-químicos da água do rio medidos <i>in-situ</i>	55
12	Valores médios da distribuição das frações granulométrica em amostras de sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu	53
13	PCA para integração dos dados obtidos a partir das amostras de sedimento do estuário do Paraguaçu	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	Pág.
01 Coordenadas geográficas dos pontos amostrais.....	45
02 Grupos de classificação para Fator de Enriquecimento (EF), Índice de Geoacumulação (Igeo) e Grau de Contaminação Modificado (mCd).....	51
03 Valores médios dos conteúdos de carbono orgânico total, matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu.....	54
04 Concentrações dos metais e arsênio (média \pm desvio) em mg/Kg nos sedimentos do ponto P 01 – Cachoeira/São Félix comparadas com dados da literatura	55
05 Concentrações dos metais e arsênio (média \pm desvio) em mg/Kg nos sedimentos dos pontos P 02 a P 06, comparadas com dados da literatura. Em destaque valores acima dos níveis de referência	56
06 Fatores de Enriquecimento para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu	59
07 Índices de Geoacumulação para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu	60
08 Grau de Contaminação Modificado para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu	61
09 Coeficiente de correlação (r) de Person entre as variáveis ambientais. Fortes correlações positivas destacadas em azul e negativas destacadas em vermelho.....	63

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos ambientes estuarinos é um problema ambiental grave, que atinge regiões costeiras em todo o mundo, principalmente aquelas próximas a minas, depósitos de lixo, pilhas de rejeito, regiões urbanizadas, portos e distritos industriais. Dentre os inúmeros compostos provenientes das atividades antrópicas, os metais têm se destacado como poluentes e vem preocupando a comunidade científica. A pressão pelo desenvolvimento leva a civilização moderna a se industrializar cada vez mais e buscar novas tecnologias. Como consequência desse processo ocorre o aumento da concentração de elementos metálicos no meio ambiente (JOHN; LEVENTHAL, 1995; HATJE et al., 2009).

Os metais são elementos químicos bons condutores de eletricidade, com alta densidade e componentes naturais dos ecossistemas onde suas concentrações ideais são essenciais para atividades de vários organismos. Quando presentes em altas concentrações em solos, sedimentos e água, são considerados uma séria ameaça para o ecossistema aquático devido à sua ecotoxicidade, onipresença, persistência, não biodegradabilidade e a capacidade de biomagnificação e bioacumulação na cadeia alimentar, através da qual podem atingir os seres humanos (MILAZZO, 2011; GAO et al., 2014; ZAHRA et al., 2014).

Uma das formas de determinar o grau de contaminação metálica de uma região e estimar os efeitos e os riscos potenciais associados a esse problema é estudando a biodisponibilidade dos metais nos sedimentos de uma área. Esses compartimentos servem como reservatório de metais no ambiente aquático, pois mais de 90% dos metais nesses ambientes são encontrados associados aos sedimentos ou às partículas em suspensão que eventualmente decantarão (JOHN; LEVENTHAL, 1995; ZAHRA et al., 2014).

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma região rodeada por municípios nos quais há inúmeras atividades industriais, como o Centro Industrial de Aratu (CIA), a Refinaria Landulpho Alves (RLAM), o Estaleiro do Paraguaçu e mais recentemente o Estaleiro Enseada do Paraguaçu. Essas atividades vêm contribuindo para a degradação do meio ambiente na baía, inclusive nos estuários que ali aportam (HATJE et al., 2009; MILAZZO, 2011).

O estuário do rio Paraguaçu, localizado a oeste na BTS, é bastante influenciado pelas correntes de marés oriundas da baía, pois a barragem de Pedra do Cavalo, construída a aproximadamente 40 km da foz do rio, restringe o aporte de água doce para o seu baixo curso. Logo, os impactos ambientais da Baía de Todos os Santos, são transferidos com maior intensidade para essa região. Além disso, a construção do novo estaleiro nesse canal aumentará o fluxo de embarcações e a probabilidade de contaminação química por metais,

advindos inclusive dos eventuais derramamentos de petróleo (MARINHO, 1998; MOREIRA, 2011).

Na área estuarina do Paraguaçu há uma extensa área de manguezal em bom estado de conservação, o que favorece uma alta produtividade pesqueira e a presença de diversos povoados onde a pesca extrativa e a mariscagem estão entre as principais atividades econômicas de subsistência. Esses recursos são facilmente atingidos pelo excesso de metais no ambiente tornando-se um risco para a população que os consomem e evidenciando a necessidade de estudos ecológicos para auxiliar o gerenciamento ambiental da região (GENZ, 2008; RIMA, 2009).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A organização dessa revisão foi feita através de um levantamento bibliográfico com base em livros, artigos científicos, monografias, dissertações e teses sobre a caracterização, biodisponibilidade e distribuição de metais, assim como os efeitos adversos do excesso desses contaminantes nos organismos vivos.

2.1. METAIS

Os metais fazem parte da constituição das rochas e estão naturalmente presentes no meio ambiente, distribuídos nos mais diversos compartimentos, como solo, água, ar, sedimento e organismos vivos. São encontrados em pequenas concentrações, na ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb) e nas mais variadas formas químicas (QUINAGLIA, 2006; RODRIGUES, 2012).

Alguns metais são importantes fisiologicamente para as plantas e animais. São os chamados “essenciais” e possuem essa classificação porque são fundamentais para o bom funcionamento dos organismos vivos, participando de processos como a catálise enzimática de hidrólise, reações de oxidação e/ou redução e transporte e armazenamento de moléculas menores, tais como oxigênio (MESTRINHO, 1998; QUINAGLIA, 2006).

Os metais que não possuem função biológica conhecida são considerados não essenciais e podem causar efeitos tóxicos mesmo quando ingeridos em baixas concentrações. Em altas concentrações são poluentes significativos dos ecossistemas, interferindo no metabolismo, na ação de enzimas e de outros agentes bioquímicos de seres aquáticos e humanos. Há ainda os metais indiferentes, que não possuem função característica e sua presença em micro-organismos pode refletir as especificidades geológicas do local (MILAZZO, 2011).

A toxicidade dos metais é uma questão de concentração, do tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção. Assim, os metais essenciais também podem apresentar toxicidade e causar danos à biota (LEMES, 2001).

Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais não são susceptíveis à degradação microbiana ou química, possuindo alto tempo de residência no ambiente após sua introdução. Devido a esse fato, são considerados poluentes conservativos (BOLAN et al., 2014).

2.2. FONTES DE METAIS

Os metais encontrados nos sedimentos têm origem natural e antrópica (pontual e difusa) e essa combinação dificulta a determinação exata da fonte dos metais em amostras ambientais. Aqueles de origem natural ocorrem como componentes de minerais detríticos,

derivados do intemperismo de rochas e solos e provenientes de emissões vulcânicas e poeira atmosférica (MESTRINHO, 1998; QUITERIO et al., 2006).

São inúmeras as fontes antropogênicas de metais. Certas atividades, entretanto, merecem destaque como a queima de combustíveis fósseis e de lixo, o lançamento de efluentes urbanos e industriais (principalmente das indústrias de base), descarte de rejeito e escória da mineração e a disposição de resíduos sólidos em lixões. Uma vez que alcançam águas superficiais, os metais associam-se ao material particulado (complexos argilo-metálico-orgânicos) ou são transportados na forma dissolvida e, eventualmente, coloidal (BAYEN, 2012).

2.3. BIODISPONIBILIDADE X BIOCONCENTRAÇÃO X BIOMAGNIFICAÇÃO X BIOACUMULAÇÃO

Esses são termos utilizados no estudo da relação entre poluentes e organismos e por serem frequentemente confundidos são utilizados de forma incorreta. Portanto, faz-se necessário suas definições para uma melhor compreensão.

Biodisponibilidade é a medida do potencial que uma substância apresenta para ser absorvida pelos seres vivos, estando diretamente relacionada com a especiação deste composto no ambiente. Esta medida é determinada pela fração da concentração total de metais e contaminantes orgânicos em cada reservatório abiótico que pode ser captada pelos organismos vivos (MILAZZO, 2011; BAYEN, 2012).

Bioconcentração é um processo que provoca o aumento da concentração de uma substância em um organismo causado pela absorção através da superfície respiratória e/ou pele, no caso dos animais, e das raízes, no caso das plantas. Assim, a concentração da substância no organismo torna-se maior que a concentração da mesma no ambiente. Alguns animais absorvem metais em concentrações diretamente proporcionais às encontradas no ambiente, o que os torna reguladores parciais das concentrações de cátions em seus corpos. A bioconcentração é função da concentração do contaminante no ambiente e também do espaço de tempo que o organismo fica exposto a esse contaminante. Sendo assim, um longo tempo de exposição a uma baixa concentração disponível de um elemento químico pode resultar em uma elevada bioconcentração desse elemento no animal (VOUTSAS et al., 2002).

Biomagnificação é o processo em que contaminantes são absorvidos pelos animais através da incorporação na dieta. Uma consequência desse processo é o incremento da concentração de uma substância na biota ao longo da cadeia alimentar, podendo atingir o homem (VOUTSAS et al., 2002).

Bioacumulação é o processo pelo qual um organismo adquire uma determinada concentração de um composto químico através de todas as vias possíveis de exposição (absorção pela dieta, transporte através da superfície respiratória, absorção dérmica e inalação). A bioacumulação de metais envolve mecanismos específicos de absorção fisiológica e depende da forma química do metal (sua especiação) e das propriedades do ambiente ao redor. Os organismos no ambiente aquático acumulam metais por difusão simples da água para o tecido ou por difusão facilitada, por exemplo, por meio de bombas de íons, as quais também transportam íons essenciais como cálcio (VOUTSAS et al., 2002; MANSOURI, et al., 2012; REGOLI et al., 2012).

2.3.1. Biodisponibilidade de metais

Os metais no ambiente são considerados biodisponíveis quando encontram-se dissolvidos (seja na água intersticial ou na coluna d'água), incorporados aos sedimentos através de ligações químicas de natureza fraca (compondo as frações geoquímicas potencialmente lábeis) ou adsorvidos no material particulado coloidal (MPC), podendo este ser orgânico (a matéria orgânica dissolvida - MOD) ou inorgânico (carbonatos, hidroxilas, sulfetos, etc). Em todas essas situações, os metais podem ser incorporados pela biota através de ingestão, inalação ou absorção, a qual ocorre por meio da reação entre os metais e macromoléculas e ligantes presentes nas membranas e mucosas desses animais (LEMES, 2001; FARIAS, 2006; MILAZZO, 2011; OLIVEIRA; MARINS, 2011).

O grau de toxicidade dos metais depende da espécie química em que eles se encontram. Um mesmo metal pode apresentar espécies distintas que causam efeitos diferentes nos organismos. Essa especiação é regida por processos biogeoquímicos, hidrológicos e climáticos e talvez seja o fator mais importante no comportamento dos metais no ambiente. A biodisponibilidade também depende da forma química dos metais, por exemplo, o cobre e o cádmio só estão disponíveis para a absorção pelos organismos se estiverem presentes como íons. Sendo assim, a especiação química é um procedimento analítico eficiente para a avaliação do potencial de biodisponibilidade (BUBB; LESTER, 1991; MESTRINHO, 1998; QUINÁGLIA, 2006; BAYEN, 2012).

2.4. ESTUÁRIOS

O comportamento dos metais é influenciado também pelo ambiente onde se encontram. Sendo assim, é importante conhecer as características do local de estudo. No caso deste trabalho, os estuários.

Um estuário é um corpo de água parcialmente rodeado por terra onde a água oceânica é constantemente misturada e diluída pela água de um rio. Esse sistema deposicional costeiro é característico de desembocaduras de rios durante a transgressão

marinha. Há inúmeras classificações de estuários com base em parâmetros tais como: topografia, salinidade, padrão de estratificação e circulação (RAMOS, 1993; GARRISON, 2010).

Os estuários são áreas de extraordinária produtividade e diversidade biológica unidas a um complexo ambiente abiótico. Representam ambientes em contínua evolução, constituindo o meio de interação entre o mar, rio e atividades antrópicas. Estes locais desempenham um importante papel no desenvolvimento urbano, social e econômico das regiões costeiras (MESTRINHO, 1998; GARRISON, 2010; SALLES, 2010).

Quanto às especificidades desses ambientes, vale destacar: a grande capacidade retentora dos materiais carreados do continente para o mar, que faz do estuário uma zona de deposição de diferentes compostos químicos; a peculiaridade das características hidrogeoquímicas; as altas taxas de sedimentação e os elevados teores de matéria orgânica (MO) devido à intensa produtividade. Todos esses fatores favorecem a acumulação de metais, elevando os níveis de concentração desses contaminantes mesmo em estuários onde não existem fontes pontuais significativas de poluição. Esses níveis, aliás, são desiguais dentro de um mesmo estuário e variam de acordo com modificações físico-químicas, causadas pela mistura da água doce e salgada (variação na salinidade), e processos hidrodinâmicos do local, os quais estão relacionados à distância da costa, ao tipo de vegetação e às variações litológicas, topográficas, pluviométricas, da vazão fluvial e do regime das marés (TORRES, 2009; BAYEN, 2012).

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos funcionam como reservatório ou fonte de metais e por esse fato, normalmente, os sedimentos estuarinos são o destino final dos efluentes metálicos antrópicos e naturais que chegam através da drenagem fluvial (MESTRINHO, 1998; MILAZZO, 2011).

2.4.1. Ecossistema Manguezal

O manguezal constitui um dos ecossistemas transicionais costeiros que ocorrem na região estuarina, geralmente confinados às regiões tropicais e subtropicais. Sua distribuição geográfica está geralmente associada às planícies costeiras de baixa declividade ou vales fluviais alagados limitados por baixios, estuários e deltas. Esses locais favorecem a deposição de sedimentos, principalmente aqueles de granulometria fina (BAYEN, 2012).

A penetração da água salgada nos manguezais causada pelo regime de maré impõe variações de pH e potencial redox, resultando em condições permanentemente redutoras para os sedimentos e águas intersticiais. Logo, as espécies vegetais dos manguezais precisam ser adaptadas à grande variação de salinidade e possuir a

capacidade de colonizar o substrato predominantemente lodoso com condições anóxicas. Os vegetais lenhosos preenchem esses requisitos e juntamente com as micro e macro algas são responsáveis pela produtividade desses locais (QUEIROZ; CELINO, 2008).

Por apresentar condições propícias para a alimentação, proteção e reprodução, o manguezal é habitado por répteis, mamíferos, anfíbios, peixes, crustáceos, aves, moluscos e insetos, constituindo assim uma fauna riquíssima, com animais de origem marinha, terrestre ou de água doce que podem viver no substrato, nas copas das árvores ou na água, como residentes fixos ou visitantes (QUEIROZ; CELINO, 2008).

2.5. METAIS EM SEDIMENTOS

As características do sedimento que interferem no grau de enriquecimento em metais são o tamanho da partícula e o conteúdo de matéria orgânica. As partículas de granulometrias mais finas, do tamanho silte ou argila e sedimentos ricos em matéria orgânica, tendem a favorecer uma maior adsorção de contaminantes metálicos (OLIVEIRA et al., 2009).

Segundo Snodgrass (1980) os processos físico-químicos que adicionam metais ao sedimento são: (i) adsorção direta em partículas inorgânicas (argilas); (ii) adsorção/dessorção em óxidos de Fe/Mn hidratados; (iii) adsorção/complexação com particulados orgânicos (detritos ou bactérias); (iv) associação com ácidos húmicos e fúlvicos; (v) troca iônica com argilas coloidais; e, (vi) precipitação. Uma vez no sedimento, os metais podem acabar voltando para a interface sedimento-água por difusão, resuspensão do sedimento ou atividade biológica.

Os metais biodisponíveis estão retidos nos sedimentos através de ligações químicas fracas. Essas ligações correspondem às frações lábeis. A fração não biodisponível é aquela ligada mais fortemente ao retículo cristalino dos minerais (fase residual do sedimento). Os metais dessa fase não são solubilizáveis por processos físico-químicos comuns, logo não podem ser assimilados e repassados à cadeia trófica. Portanto, os trabalhos que reportam a concentração total de metais nos sedimentos (incluindo a fase residual) não conseguem estimar com segurança a biodisponibilidade e o potencial de toxicidade do ambiente (MESTRINHO, 1998; FARIAS, 2006; AGUIAR et al, 2007).

O ecossistema de manguezal é bastante complexo e possui aspectos específicos que propiciam o enriquecimento de metais em seus sedimentos, como a quantidade elevada de matéria orgânica e a acumulação preferencial por sedimentos de granulometria fina. Além disso, processos como o regime das marés, variações na acidificação, nas condições redox e na salinidade, afetam a especiação, e, conseqüentemente, a biodisponibilidade

desses contaminantes (OLIVEIRA et al. 2009; MILAZZO, 2011; BAYEN, 2012). Esses aspectos serão discutidos nos tópicos seguintes.

2.5.1. Influência da matéria orgânica

O carbono orgânico (CO) é o principal fator a se considerar no entendimento da mobilidade e biodisponibilidade dos metais nos ecossistemas de manguezal, porém, não determina sozinho o destino desses contaminantes. O CO é o constituinte maior da matéria orgânica (MO) e representa aproximadamente 58% da matéria orgânica oxidável. Sua análise pode corresponder à concentração de matéria orgânica no ambiente de estudo (TRINDADE, 2011; BAYEN, 2012).

A matéria orgânica apresenta uma alta afinidade com os cátions de metais. Seus grupos carboxílicos, provenientes dos ácidos húmicos e fúlvicos, fixam os íons metálicos formando complexos. Essa reação ocorre tanto com a MO que reveste as partículas sedimentares como com a matéria orgânica coloidal. Esta última, ao decantar, transporta os metais da coluna d'água para o sedimento. Logo, ambientes ricos em matéria orgânica tendem a ser mais propícios à acumulação de contaminantes metálicos (BUBB; LESTER, 1991; QUINAGLIA, 2006).

2.5.2. Influência da granulometria

A característica granulométrica que determina a adsorção dos metais nas partículas de sedimento é a área superficial específica. Ela é definida como a razão entre a área superficial da partícula e sua massa e depende do tipo mineralógico e do tamanho do grão. Quanto maior esse valor, maior será a adsorção e fixação dos íons metálicos nos sedimentos (CARTER et al., 1986; SONG, et al., 2014).

Por apresentarem grandes áreas superficiais específicas, os grãos de silte e argila ($< 63\mu\text{m}$) possuem alta capacidade de troca catiônica permitindo uma maior acumulação dos metais nesses sedimentos. Estas são as principais faixas de tamanho de grão em que os metais estão incorporados. Além disso, a matéria orgânica tende a acumular-se preferencialmente nessas partículas, o que eleva ainda mais a área superficial específica, aumentando o conteúdo de metais (BUBB; LESTER, 1991; QUINÁGLIA, 2006; BAYEN, 2012).

2.5.3. Influência da salinidade

A salinidade (quantidade total de sais dissolvidos em água) tem papel importante no comportamento de muitas substâncias, principalmente nas águas dos oceanos e estuários. Ao longo do ambiente estuarino, esse parâmetro sofre frequentes flutuações devido à mistura da água doce oriunda do rio com a água salgada da cunha

salina, que entra no estuário em consequência da variação da maré. Essa dinâmica é, obviamente, válida também para os manguezais (QUINAGLIA, 2006).

Os gradientes verticais e horizontais de salinidade causados pelos processos de transporte e mistura no manguezal afetam a distribuição de metais entre as diferentes fases, ou seja, dissolvido, associado ao MPC em suspensão ou depositado no sedimento. O aumento da salinidade (cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos) aumenta a competição por sítios de complexação entre esses cátions e os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas, podendo remobilizar os metais dos sedimentos para a fase dissolvida. No entanto, certos metais que se encontram na forma dissolvida podem precipitar com o aumento da salinidade (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

Existem também aqueles metais que não sofrem alterações durante o processo de mistura de águas doces e marinhas, ou seja, aqueles elementos que não precipitam ou não dissolvem. A esse comportamento é dado o nome de conservativo (OLIVEIRA; MARINS, 2011).

2.5.4. Influência das propriedades redox

O potencial redox é uma medida quantitativa da tendência do ambiente para reduzir e oxidar substâncias, sendo também, juntamente com o pH, um importante fator controlador da retenção e liberação das espécies químicas metálicas do sedimento para o meio aquoso. Alguns valores de Eh em diferentes zonas de condições redox em águas naturais são mostrados na figura 01 (ANJOS, 2003; FARIAS, 2006; QUINAGLIA, 2006).

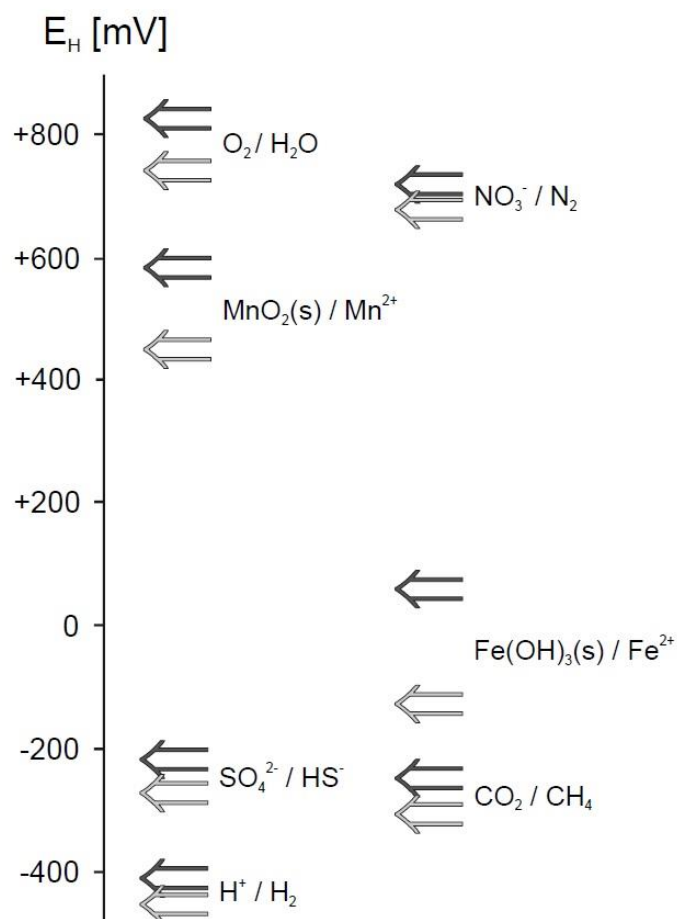
À medida que o ambiente se torna mais redutor (diminuição do Eh), reações como a precipitação de sulfetos e a dissolução parcial ou completa de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês podem ser observadas nos manguezais. Estas são de fundamental importância para estudos de especiação de metais nesses ecossistemas. Enquanto que a precipitação de sulfetos imobiliza metais no sedimento, tornando-os não biodisponíveis, a dissolução de óxidos e hidróxidos de Fe/Mn libera metais incorporados ou adsorvidos nos sedimentos para a fase dissolvida, aumentando a concentração metálica biodisponível. Contudo, inúmeros problemas estão associados a exatidão e interpretação das medidas de Eh. Sendo assim, uma considerável atenção deve ser observada no uso desse parâmetro (QUINAGLIA, 2006; OLIVEIRA et al. 2009; OLIVEIRA; MARINS, 2011; OLIVEIRA, 2012).

2.5.5. Influência do pH

O potencial hidrogeniônico (pH) exerce forte influência na dinâmica dos metais no ambiente pela interferência na capacidade de adsorção destes sobre as argilas, os óxidos e a matéria orgânica. Na região estuarina, os valores de pH variam constantemente

induzidos pela ação das marés, atividade fotossintética e respiração dos organismos (TORRES, 2009).

Figura 01 – Potencial redox de algumas reações importantes em pH variando de 7 (setas escuras) a 8 (setas claras) (SIGG, 2000).



A diminuição do pH (aumento da acidez) pode promover maior mobilidade dos metais devido à dissolução de carbonatos e hidróxidos e à dessorção de cátions metálicos complexados pela matéria orgânica, a qual é causada pela competição desses cátions com os íons H^+ por sítios de ligação. O aumento do pH (elevação da alcalinidade) geralmente diminui a solubilidade dos metais na água, favorecendo o processo de retenção destes nos sedimentos (QUINAGLIA, 2006; ZAHRA et al. 2014).

2.6. METAIS E METALOIDES EM ESTUDO

Cada metal existente possui suas características próprias referentes às propriedades físico-químicas, à abundância na crosta terrestre, à forma que se apresentam na natureza, aos efeitos adversos que causam nos organismos, entre outras particularidades. A seguir, são exibidas essas características para cada metal em estudo.

2.6.1. Alumínio

O alumínio (Al) não é um metal essencial. É comum sua utilização em utensílios domésticos. O metal não é magnético, possui densidade de $2,70 \text{ g/cm}^3$, resistência à corrosão por vários ácidos e, com a ajuda de inibidores, por algumas bases, possui alta condutibilidade térmica e elétrica e infinita reciclagem. Seu único isótopo na natureza é o Al^{27} (QUINAGLIA, 2006; ABAL, 2007).

Considerado o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, o Al apresenta concentração média de 82 g/Kg ou 82.000 mg/Kg (ppm). Devido à sua reatividade, não ocorre naturalmente no estado fundamental (Al^0), no entanto, é amplamente distribuído na crosta na forma de silicatos, como a andaluzita, a cianita e a silimanita (todos com composição Al_2SiO_5), óxidos, como o coríndon (Al_2O_3) e a bauxita e hidróxidos, como a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; CETESB, 2012; KLEIN; DUTROW, 2012).

O excesso de alumínio no ambiente prejudica todo um ecossistema. Esse problema é agravado com a ocorrência de chuvas ácidas, pois estas solubilizam os aluminossilicatos presentes nos sedimentos ao reduzir o pH. Ao competir com o cálcio, o alumínio causa deficiência desse metal em árvores, como observado em florestas de alta altitude do nordeste dos EUA e norte da Europa. Prejudica as bactérias presentes no solo, principalmente àquelas associadas às raízes de leguminosas. No ambiente aquático, acumula-se na mucosa das brânquias de peixes, coagulando o muco e sufocando o animal (FLIS et al., 1993; WALTON, 2011).

As principais vias de exposição humana ao alumínio são a oral e a inalatória. É comum trabalhadores da produção de Al apresentarem casos de câncer de pulmão e bexiga, além de doenças respiratórias e neurológicas como esclerose lateral amiotrófica e doença de Parkinson. Alguns estudos epidemiológicos apontam uma possível associação entre o Mal de Alzheimer e a presença de alumínio na água, entretanto outros estudos não confirmam esta associação (WALTON, 2011; CETESB, 2012).

2.6.2. Arsênio

O arsênio (As) é um semimetal (metaloide) tóxico e carcinogênico. Apresenta cor branca prateada, brilho metálico e é muito quebradiço. Possui densidade de $5,73 \text{ g/cm}^3$ e somente um isótopo natural conhecido: As^{75} (QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006).

O As é um elemento vestigial da crosta terrestre. Apresenta concentração média de $1,8 \text{ mg/Kg}$. Encontra-se na natureza tanto na forma elementar (menos abundante) como nas formas de sulfetos, sulfoarsenetos, óxidos e arsenatos. Existem mais de 200 espécies minerais que possuem este semimetal como componente principal, por exemplo, a

arsenopirita (FeAsS), o realgar (AsS), a eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e a nicolita (NiAs) (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

Nos animais, o envenenamento por arsênio em concentrações elevadas provoca a morte. Em menores concentrações, ocasiona a inflamação de membranas das mucosas do trato respiratório superior, diarreia, eczema e falta de coordenação motora. Em humanos, o arsênio é bastante tóxico e historicamente associado a casos de envenenamento. Tem a capacidade de se acumular no fígado, rins, ossos e pele. Seus compostos causam diarreia, perda de cabelos, faringite, alteram a pigmentação sanguínea entre outras enfermidades. É eliminado aos poucos do organismo pelo suor, urina e trato digestivo (ASSIS, 2006; QUINAGLIA, 2006).

2.6.3. Bário

O bário (Ba) é um metal alcalino-terroso macio, de aspecto branco-prateado, com brilho semelhante ao do chumbo, altamente eletropositivo e muito reativo com água, álcool e o ar. Possui densidade de $3,59 \text{ g/cm}^3$. Não é considerado um metal essencial para os seres vivos. Seus isótopos naturais são: Ba^{130} , Ba^{132} , Ba^{134} , Ba^{135} , Ba^{136} , Ba^{137} e Ba^{138} (ATKINS; JONES, 1997; QUINAGLIA, 2006; MERLINO, 2010).

Esse elemento é o 14^a mais abundante da crosta terrestre, com concentração média de 425 ppm. Na natureza apresenta-se somente na forma combinada, associado com o enxofre e o cálcio, em sulfatos (p. ex. barita (BaSO_4)) e carbonatos (p. ex. “witherita” (BaCO_3)). Ele também está presente em pequenas quantidades em rochas ígneas semelhantes a feldspatos e micas (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006).

Denoyelle et al. (2010) considera o Ba um metal relativamente inerte e não tóxico para ambientes marinhos, entretanto, Lira et al. (2011) afirma que concentrações elevadas de bário são prejudiciais a organismos bentônicos, como nematódeos, sendo responsável pela diminuição da abundância da população desses organismos, além de retardar o desenvolvimento dos juvenis e causar a morte.

O bário provoca muitos efeitos maléficos no ser humano, como perda de memória, retardo mental em crianças, predisposição a aneurismas, fibrilação (tremor) muscular, amigdalites, envelhecimento precoce, degeneração das artérias, arritmia cardíaca, crises convulsivas e derrames. A ingestão de aproximadamente 0,5 g de compostos de bário é letal (QUINAGLIA, 2006; MERLINO, 2010).

2.6.4. Cálcio

O cálcio (Ca) é um metal essencial para a maioria dos organismos, sendo um dos principais micronutrientes. Não é um elemento tóxico. Pertence à família dos alcalino-

terrosos, possui cor branca prateada e é relativamente leve (densidade: 1,55 g/cm³). São seis os seus isótopos naturais: Ca⁴⁰, Ca⁴², Ca⁴³, Ca⁴⁴, Ca⁴⁶ e Ca⁴⁸ (RIBEIRO, 2006; TOGNON; 2012).

Quinto elemento mais abundante da crosta terrestre, com concentração média de 41.000 ppm, o cálcio apresenta-se associado ao enxofre, flúor e principalmente ao carbono, formando minerais como a calcita (CaCO₃), a dolomita (CaMg(CO₃)₂), a gipsita (CaSO₄·2H₂O) e a fluorita (CaF₂) (SULLIVAN et al., 2005; RIBEIRO, 2006).

Concentrações elevadas de Ca em ambientes aquáticos foi relacionada com a diminuição da concentração de cálcio em conchas de duas espécies de bivalves de água doce canadenses da família *Sphaeriidae*. Em humanos, uma ingestão muito alta de cálcio (2000 mg ou mais por dia), sobretudo em pessoas com altos níveis de vitamina D, é uma causa potencial de hipercalcemia, responsável pela calcificação excessiva em tecidos moles, especialmente os rins. Além disso, altas ingestões de cálcio na forma catiônica (Ca⁺²) interfere na absorção de outros cátions bivalentes, como ferro (Fe⁺²), zinco (Zn⁺²) e manganês (Mn⁺²) (McMAHON; BOGAN, 2001; TOGNON, 2012).

2.6.5. Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal cinzento, azulado brilhante, razoável condutor de calor e eletricidade, maleável, trabalhável a frio, não elástico, mole, dúctil, de densidade de 11,35 g/cm³ e o seu pó é pirofórico. Apresenta resistência à corrosão atmosférica e possui a propriedade singular de absorver radiações de ondas curtas, como as produzidas pelos raios-X. Não possui função essencial nos organismos. Seus isótopos naturais são: Pb²⁰⁴, Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷ e Pb²⁰⁸ (SILVA, 2001; ANJOS, 2003; QUINAGLIA, 2006).

O Pb é encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, em uma variedade de depósitos, geralmente associado ao zinco, cádmio e cobre. Sua concentração média na crosta é 12,5 ppm e varia entre 10 e 40 mg/Kg, dependendo do tipo de rocha. Os minerais galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃) são as formas mais comuns de chumbo na natureza (ANJOS, 2003; SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006).

Concentrações elevadas de Pb depreciam os ecossistemas marinhos, pois interferem no metabolismo dos bivalves, reduz o crescimento e a fecundidade das espécies, inibe a respiração e a fotossíntese, ocasiona destruição celular e alteração no desenvolvimento de sexual de jovens, comprometendo a estabilidade do ecossistema (TORRES, 2009; MILAZZO, 2011).

Os efeitos do chumbo no homem dependem da intensidade e da duração da exposição. Esse metal pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central o mais sensível. Evidências sugerem que crianças são mais suscetíveis aos efeitos do

chumbo do que os adultos, sendo que a intoxicação manifesta-se de várias maneiras como convulsões, náuseas, vômitos, paralisia, psicose, anemia, distúrbios no sistema nervoso central, além de afetar a medula óssea e o esqueleto e inibir a produção de hemoglobina. A doença associada à acumulação desse metal no organismo chama-se saturnismo (ANJOS, 2003; QUINAGLIA, 2006; CETESB, 2012).

2.6.6. Cobalto

O cobalto (Co) é um metal essencial para numerosos organismos, incluindo os humanos. É um metal de transição, de cor azul prateada, com características magnéticas, muito resistente à corrosão, de densidade 8,90 g/cm³. O único isótopo natural do cobalto é o Co⁵⁹ (CORRÊA, 2006; QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006).

O metal não é encontrado no estado fundamental (Co⁰) e não possui minerais muito comuns, sendo apenas o trigésimo elemento mais abundante da crosta com concentração média de 25 ppm. É encontrado em diversos minerais como a cobaltita (CoAsS), a esmaltita (CoAs₂) e a lineíta (Co₃S₄), que são os mais importantes economicamente (SULLIVAN et al., 2005; CORRÊA, 2006; QUINAGLIA, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

O cobalto, em altos níveis, é tóxico para vários organismos. Inibe o crescimento da população de microalgas e dependendo de sua concentração na rizosfera, afeta o metabolismo e o crescimento das plantas. É suposto também, que interfira na absorção de macro e microelementos pelas plantas (Li et al., 2007).

Há fortes indícios de que as poeiras cobálticas sejam cancerígenas. Elas também causam efeitos respiratórios, como diminuição da função ventilatória, congestão, edema e hemorragia dos pulmões, inclusive a doença pneumoconiose, uma forma progressiva de fibrose intersticial pulmonar. O Co é tóxico nos humanos em doses superiores a 25 mg/dia e sua acumulação pode causar dores abdominais, vômitos, náuseas, irritações cutâneas e nas mucosas nasais, lesões cardíacas, distúrbios circulatórios e alterações na tireoide e no pâncreas (QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006).

2.6.7. Cobre

O cobre (Cu) é um metal nobre como o ouro e a prata, de cor marrom avermelhada, dútil e maleável, bom condutor de eletricidade e de calor, com densidade de 8,96 g/cm³ e essencial para todos os organismos vivos. Seus isótopos naturais são: Cu⁶³ e Cu⁶⁵ (ANJOS, 2003; QUINAGLIA, 2006; TORRES, 2009).

Na crosta terrestre, o cobre é o vigésimo sexto elemento em abundância, apresentando concentração média natural 55 ppm. Está presente no ambiente na forma

elementar (Cu^0) e vinculado a outros elementos como enxofre, arsênio, cloro, carbono e oxigênio. O intemperismo de rochas ricas em cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcocita (Cu_2S), enargita (Cu_3AsS_4) e azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) é uma fonte natural de cobre (SULLIVAN et al., 2005; CORRÊA, 2006; QUINAGLIA, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012; SHERMAN, 2013).

Na biota aquática, os efeitos do cobre variam conforme a espécie e a concentração a que os organismos são expostos. Quando em níveis elevados, pode eliminar animais como dáfnias, anfípodas e moluscos, importantes fontes de alimento para peixes, além de promover alterações histopatológicas em peixes e crustáceos comprometer o desenvolvimento larval em bivalves (GROBLER, 1999; TORRES, 2009).

As vias de exposição humana ao cobre são através da inalação, ingestão e absorção cutânea. A intoxicação por cobre pode provocar hipertensão, convulsões, depressão, esquizofrenia, hemólise, dores epigástricas, vômitos, febre e aumento de colesterol. Na doença de Wilson, uma alteração genética que interfere no metabolismo do cobre, o excesso desse metal causa necrose do fígado (QUINAGLIA, 2006; TORRES, 2009).

2.6.8. Cromo

O cromo (Cr) é um metal essencial para alguns organismos, de cor cinza-aço, duro, quebradiço, muito resistente à corrosão, com forma cristalina cúbica e sem odor. Apresenta densidade de $7,19 \text{ g/cm}^3$. Seus isótopos naturais são: Cr^{50} , Cr^{52} , Cr^{53} e Cr^{54} (QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006).

Vigésimo primeiro elemento mais abundante da crosta terrestre, com concentração de 100 ppm, o Cr não é encontrado livre na natureza, apresentando-se na maioria das vezes como óxidos minerais, como a crocoíta (PbCrO_4) e a cromita (FeCr_2O_4) sendo este último o principal deles, comum em rochas ultramáficas (SULLIVAN et al., 2005; CORRÊA, 2006; QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

Concentrações altas de cromo são prejudiciais às plantas e animais. A toxicidade em plantas manifesta-se como inibição do crescimento, clorose em folhas jovens, folhas pequenas de coloração vermelho-amarronzada ou púrpura, lesões necróticas e injúrias nas raízes. A espécie Cr^{+6} é neurotóxica para larvas de peixes, interferindo na atividade metabólica celular e no equilíbrio, além de causar malformação na coluna vertebral, cabeça, nadadeiras, saco vitelino e no coração. Em peixes adultos afeta a integridade do DNA (DOMINGUES et al. 2010; MERLINO, 2010).

O cromo, quando se apresenta como Cr^{+6} , é um carcinógeno humano. Concentrações elevadas dessa espécie acarretam em ulcerações na pele, perfurações no

trato respiratório, irritação no trato gastrointestinal e falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. Na forma de cromato, é um importante agente causador de dermatites de contato em trabalhadores. (QUINAGLIA, 2006; CETESB, 2012; OLIVEIRA, 2012).

2.6.9. Ferro

O ferro (Fe) é um micronutriente indispensável para o metabolismo dos seres vivos. Tem propriedades magnéticas, é maleável, dúctil, com densidade de $7,874 \text{ g/cm}^3$. Na forma elementar apresenta cor prateada e quando exposto às condições atmosféricas mostrar-se na cor castanho avermelhada devido à formação de óxidos e oxi-hidróxidos. São conhecidos quatro isótopos naturais desse elemento: Fe^{54} , Fe^{56} , Fe^{57} e Fe^{58} (QUINAGLIA, 2006; RIBEIRO, 2006; OLIVEIRA, 2012).

O Fe é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre, depois do oxigênio, silício e alumínio. Apresenta concentração média de 56.000 ppm. Raramente esse metal ocorre na forma elementar (Fe^0) e a maior parte aparece associada ao oxigênio, silício e enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. Seus principais minerais na litosfera são: a hematita (Fe_2O_3), conhecida como minério de ferro vermelho, a pirita (FeS_2), a magnetita (Fe_3O_4) ou minério de ferro magnético e a siderita (FeCO_3) ou minério de ferro espático (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006).

O excesso de ferro no ambiente na forma de Material Sólido Particulado de Ferro (MSPFe), comum em áreas próximas a minas, afeta diretamente as plantas quando deposita-se sobre as folhas, bloqueando os estômatos e diminuindo a área fotossintética disponível. Na forma de hidróxidos insolúveis é nocivo para os organismos aquáticos, causando mortalidade de peixes, invertebrados de fundo, plantas e ovos de peixes em incubação. Altos níveis de Fe podem também danificar diversas estruturas, como o DNA, as proteínas e lipídeos (SAMPAIO, 2003; ALEXANDRE et al., 2012).

O ferro, mesmo sendo um elemento essencial, quando em concentrações muito altas, pode provocar doenças hepáticas e cardíacas, diabetes, fibrose pancreática, disfunções hormonais e do sistema imunológico, palidez ou cianose e alterações na pigmentação da pele (QUINAGLIA, 2006; MILAZZO, 2011).

2.6.10. Magnésio

O magnésio (Mg) é um metal alcalino-terroso, sólido à temperatura ambiente, bastante resistente e leve (densidade: $1,74 \text{ g/cm}^3$). Possui coloração prateada e ao reagir com o ar, perde seu brilho por formar óxido de magnésio. Existem três isótopos naturais desse elemento: Mg^{24} , Mg^{25} e Mg^{26} (ATKINS; JONES, 1997; MONTEIRO; VANNUCCHI, 2010; TOGNON, 2012).

Sétimo elemento mais abundante da crosta terrestre, o Mg apresenta concentração média de 23.000 ppm. Não surge livre na natureza, mas encontra-se na composição de mais de 60 minerais rochosos, entre eles a magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e olivina ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) (SULLIVAN et al., 2005; CORRÊA, 2006; CALDEIRA, 2011; KLEIN; DUTROW, 2012).

A produção de magnésio é uma atividade bastante impactante para o meio ambiente. Somente a China detém entre 40 e 50% de toda a produção mundial e utiliza o processo menos sustentável de obtenção do magnésio: o Pidgeon. Este processo consome muita matéria-prima e energia, possuindo pouca eficiência energética, o que o leva a contribuir significativamente para o aquecimento global e para a acidificação dos oceanos (RAMAKRISHNAN; KOLTUN, 2004; CHERUBINI et al., 2008; GAO et al., 2008).

O excesso de magnésio no organismo humano (hipermagnesemia) pode ter causa em outras situações patológicas, como a insuficiência renal aguda. Os sintomas da hipermagnesemia incluem sonolência, rubor facial, hipotensão, bradicardia, fraqueza muscular, dupla visão, náuseas, vômitos, insuficiência respiratória, boca seca, sede crônica, arritmias cardíacas, inibição da calcificação óssea e depressão do sistema nervoso central. Em doses muito altas, pode ocasionar diminuição da respiração, fraqueza muscular marcante e parada cardíaca (MONTEIRO; VANNUCCHI, 2010).

2.6.11. Manganês

O manganês (Mn) é um metal essencial para a nutrição, tanto de animais, como de seres humanos. Apresenta-se como um sólido frágil, quebradiço, lustroso de coloração cinza claro ou como um pó branco-acinzentado. Possui densidade de $7,47 \text{ g/cm}^3$ e apenas um isótopo natural: Mn^{55} (ATKINS; JONES, 1997; MARTINS; LIMA, 2001; SAMPAIO, 2003; QUINAGLIA, 2006; CETESB, 2012).

Este elemento é o 12º mais abundante da crosta terrestre, apresenta concentração média de 950 ppm, não ocorre na forma pura (elementar) e sim naturalmente em vários tipos de rochas na forma de silicatos, como a spessartita ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), óxidos, como a pirolusita (MnO_2) e a hausmannita (Mn_3O_4), carbonatos, como a rodocrosita (MnCO_3) e hidróxidos, como a manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), mas principalmente, em minerais silicáticos formadores de rochas (SULLIVAN et al., 2005; CORRÊA, 2006; QUINAGLIA, 2006; CETESB, 2012; KLEIN; DUTROW, 2012).

O excesso de Mn em vegetais interfere diretamente no funcionamento do aparato fotossintético, diminui o crescimento da planta e propicia estresse oxidativo pela formação de radicais livres. No ambiente aquático, é responsável por inibir o crescimento do fitoplâncton, interferindo na produção de biomassa (Li et al., 2007; CAMPANELI, 2008).

Em humanos, a intoxicação por Mn pode provocar distúrbios neurológicos, comprometendo também a coordenação motora. Existe relação positiva entre o excesso de manganês no organismo e o mal de Parkinson. Além disso, o pó de manganês causa inflamações pulmonares, doença que atinge os trabalhadores na mineração (QUINAGLIA, 2006; SANTOS, 2009; JESUS, 2011).

2.6.12. Mercúrio

O mercúrio (Hg) é um metal tóxico, mal condutor de calor, de cor prateada, com elevada densidade ($13,55 \text{ g/cm}^3$) que conduz razoavelmente a eletricidade. Na forma elementar (Hg^0) é o único metal líquido na CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão). Seus isótopos naturais são: Hg^{196} , Hg^{198} , Hg^{199} , Hg^{200} , Hg^{201} e Hg^{204} (ATKINS; JONES, 1997; QUINAGLIA, 2006).

Raramente encontrado na natureza na forma elementar, o mercúrio possui concentração média na crosta terrestre de 0,08 ppm. O cinábrio (HgS) é o minério mais importante de mercúrio. Ocorre naturalmente em formas orgânicas e inorgânicas, podendo apresentar-se no estado sólido, gasoso ou dissolvido na água (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; TINÔCO, 2008; KLEIN; DUTROW, 2012).

Quando em excesso em ambientes aquáticos o elemento pode ser metilado por bactérias, transformando-se na sua forma orgânica, o metilmercúrio (CH_3Hg^+). Esta é considerada a forma mais tóxica pois difunde-se rapidamente e liga-se fortemente a proteínas celulares, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes de topo da cadeia alimentar, devido à biomagnificação. Nos peixes, níveis subclínicos podem alterar o crescimento, o comportamento e o sucesso reprodutivo. Em mamíferos, prejudica os sistemas nervoso, cardiovascular e reprodutivo (TOMAZELLI, 2003; VIEIRA, 2004; BERGMAN; BUMP, 2014).

Nos seres humanos, os sais de mercúrio têm efeito acumulativo e a intoxicação decorrente desse fato causa doenças hepáticas, tremores, demência, perda de visão e audição, incoordenação motora progressiva, alterações renais e psíquicas, síndrome astênica vegetativa, mutações e cânceres (SANTANA, 2004; QUINAGLIA, 2006).

2.6.13. Molibdênio

O molibdênio (Mo) é um metal essencial para os organismos vivos. Apresenta cor cinza brilhante e densidade de $10,22 \text{ g/cm}^3$. Seus isótopos naturais são: Mo^{92} , Mo^{94} , Mo^{95} , Mo^{96} , Mo^{97} , Mo^{98} e Mo^{100} (QUINAGLIA, 2006; TURNLUND; FRIBERG, 2007).

O Mo é um elemento vestigial da crosta terrestre, com concentração média de 1,5 ppm. Porém é o metal de transição mais abundante na água do mar. Ocorre

principalmente como o mineral molibdenita (MoS_2) e em menor quantidade como wulfenita (PbMoO_4) e powellita (CaMoO_4) (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; CRICHTON, 2008; KLEIN; DUTROW, 2012).

A concentração alta de molibdênio interfere no metabolismo do cobre em animais e seres humanos, causando a sua mobilidade e eliminação do organismo originando a hipocupremia. Em animais ruminantes pode acarretar em desidratação, perda de peso, crescimento deprimido, diarreia, irregularidade cardíaca e perda da função renal. Em peixes, provoca perda de equilíbrio e elevação da mortalidade (REID, 2002; SHUQAIR, 2002)

A intoxicação do corpo humano por molibdênio causa fraqueza generalizada, perda de apetite, hipotireoidismo, dores nas articulações e músculos, perda de peso e favorece o desenvolvimento de tumores na pele. Além disso, pode provocar o aumento da atividade da enzima xantino - oxidase, aumentando a síntese de ácido úrico, provocando a síndrome da gota (SHUQAIR, 2002; QUINAGLIA, 2006; OLIVEIRA, 2012).

2.6.14. Níquel

O níquel (Ni) é um metal essencial, de cor prateada com um leve brilho amarelado. Possui relativa dureza, é maleável, dúctil, resistente à corrosão, com propriedades magnéticas e boa condutividade térmica e elétrica. Apresenta densidade de $8,902 \text{ g/cm}^3$ e cinco isótopos naturais: Ni^{58} , Ni^{60} , Ni^{61} , Ni^{62} e Ni^{64} (RIBEIRO, 2006; QUINAGLIA, 2006).

Vigésimo terceiro elemento mais abundante da crosta, o níquel raramente ocorre na forma elementar (Ni^0) na natureza por ser bastante reativo nesse estado. Apresenta concentração média de 75 ppm na crosta terrestre. É mais comum encontrarmos esse metal em minerais como a milerita (NiS), a pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), a nicolita (NiAs) e a garnierita (silicato hidratado de níquel e magnésio) (SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

Valores elevados de Ni em plantas inibem a elongação da raiz e provocam clorose internerval. Em animais pode levar ao estresse oxidativo e à apoptose, além de desregular a homeostase de Ca^{+2} . No organismo humano pode provocar hipertermia, tonturas, vômitos, mal-estar generalizado e colapso. Casos mais graves levam ao câncer de pulmão, de mama e da face, além de dermatites, asma, rinite hipertrófica crônica e infarto no miocárdio. Pacientes que exibem pneumonite intersticial difusa e edema cerebral geralmente chegam a óbito. Via de regra, a intoxicação por níquel é ocupacional (SANTANA, 2004; QUINAGLIA, 2006; CAMPANELLI, 2008; JESUS, 2011; NIYOGI et al., 2014; ZHENG, et al. 2014).

2.6.15. Potássio

O potássio (K) é um metal mole, esbranquiçado, com brilho metálico prateado, bom condutor de calor e eletricidade. Possui densidade de $0,862 \text{ g/cm}^3$ (depois do lítio, o potássio é o metal de menor densidade) e é um elemento essencial não só para a vida vegetal como para a animal. O elemento possui três isótopos naturais: K^{39} , K^{40} e K^{41} . (PEIXOTO, 2004; TOGNON, 2012)

Oitavo elemento mais abundante na crosta, com concentração média de 21.000 ppm, o potássio está largamente distribuído, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos nunca ocorre em sua forma elementar (K^0). Os principais minerais que contêm esse elemento pertencem aos grupos feldspatos potássicos e micas, como a moscovita ($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) e a biotita ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$). Nas águas naturais o K é encontrado em baixas concentrações visto que os minerais que o contêm são relativamente resistentes às ações do intemperismo físico e químico (OLIVEIRA; SOUZA, 2001; SHUQAIR, 2002; SULLIVAN, 2005; CORRÊA, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012; OLIVEIRA, 2012).

Os íons de potássio, mesmo em baixas concentrações ($>4-7 \text{ mg K}^+/\text{litro}$), podem ser letais aos bivalves de água doce. Plantas podem tolerar relativamente o excesso de potássio sem apresentar distúrbios, porém isto pode induzir a deficiência de outros nutrientes, como cálcio e magnésio (McMAHON; BOGAN, 2001; FLORA et al., 2010).

A alta concentração de potássio no organismo humano pode levar a hipercalemia, edema pulmonar, bronquite e morte. A exposição ocupacional por inalação de poeiras ou névoas desse elemento pode irritar os olhos, nariz, garganta e pulmão. O contato com a pele e olhos pode queimá-los levando a lesões permanentes (SHUQAIR, 2002; CETESB, 2012).

2.6.16. Sódio

O sódio (Na) é um metal mole, branco-prateado, muito reativo (sofre corrosão rápida quando exposto ao ar úmido) e essencial aos seres vivos. Possui densidade de $0,97 \text{ g/cm}^3$ e seu único isótopo natural é o Na^{23} (ATKINS; JONES, 1997; TOGNON, 2012).

O Na é o sexto elemento mais abundante da crosta terrestre, com concentração média de 24.000 ppm. Os principais minerais fontes desse elemento em rochas ígneas são essencialmente os feldspatos plagioclásios, como a albita ($Na(AlSi_3O_8)$) e a nefelina ($Na(AlSiO_4)$), anfibólios, como o glaucofano ($Na_2Mg_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$) e piroxênios, como a jadeíta ($NaAlSi_2O_6$). Nas águas naturais, o Na é encontrado na forma iônica Na^+ pelo fato de seus sais serem altamente solúveis em água (SHUQAIR, 2002; SULLIVAN, 2005; KLEIN; DUTROW, 2012; OLIVEIRA, 2012).

Elevada concentração de sódio nas plantas pode causar queimaduras ou necrose nas folhas. No organismo humano, provoca câncer de estômago, osteoporose, devido à perda de cálcio através da urina, edema e hipertensão, que tem como consequências o risco de doenças no coração, rins e apoplexia (derrame vascular cerebral). Alguns estudos correlacionam a ingestão demasiada de sódio com a hipertrofia do ventrículo esquerdo, um anormal espessamento do coração (DIAS; BLANCO, 2010; SHUQAIR, 2002; TOGNON, 2012).

2.6.17. Vanádio

O vanádio (V) é um metal essencial em alguns organismos. Com coloração cinza brilhante, é um metal dúctil, maleável, resistente à corrosão por ácidos, bases e águas salinas, existindo geralmente na forma de cristais. Possui densidade de 6,11 g/cm³ e dois isótopos naturais: V⁵⁰ e V⁵¹ (ATKINS; JONES, 1997; QUINAGLIA, 2006; SILVA, 2008).

Décimo nono elemento mais abundante na crosta, com concentração média de 135 ppm, o vanádio não ocorre livre na natureza, mas combinado com outros elementos em mais de 50 tipos de minerais, inclusive nos combustíveis fósseis. Os minerais mais comuns do vanádio são a carnotita (K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O), a roscoelita (KV₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂), a vanadinita (Pb₅(VO₄)₃Cl) e a patronita (VS₄) (SHUQAIR, 2002; SULLIVAN et al., 2005; CETESB, 2012; KLEIN; DUTROW, 2012).

Quando em altas concentrações nos animais, o V pode causar problemas ao sistema reprodutivo dos machos, desidratação, perda de peso, redução do crescimento, diarreia, apatia, irregularidades cardíacas e perda da função renal. O metal facilmente bioacumula em seres como algas, plantas, invertebrados (mexilhões, ostras e caranguejos) e peixes (SHUQAIR, 2002; QUINAGLIA, 2006).

Na saúde humana, a intoxicação por vanádio inicialmente causa lacrimejamento intenso, sensação de queimação na conjuntiva dos olhos e nas cavidades nasais, rinite com secreção hemorrágica, irritação na garganta, bronquite, lesões na pele, língua verde e dor torácica. Quando mais severa, pode resultar em lesões no sistema nervoso central, doenças cardiovasculares, inflamação no estômago e nos intestinos, pneumonia, asma, bronquite crônica e enfisema, podendo chegar até a morte (SHUQAIR, 2002; QUINAGLIA, 2006).

2.6.18. Zinco

O zinco (Zn) é um metal essencial à vida das plantas e animais, de coloração branco-azulada, brilhante, dúctil, maleável quando aquecido e estável ao ar seco. Possui densidade de 7,14 g/cm³ e cinco isótopos naturais: Zn⁶⁴, Zn⁶⁶, Zn⁶⁷, Zn⁶⁸ e Zn⁷⁰ (ANJOS, 2003; QUINAGLIA, 2006).

Vigésimo quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, com concentração média de 70 ppm, o zinco pode ser encontrado na forma de vários minerais como a esfalerita (ZnS), a zincita (ZnO), a smithsonita (ZnCO_3) e hemimorfita ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Nas águas superficiais, esse metal ocorre como íons divalentes (Zn^{+2}) formando hidretos iônicos, carbonatos e complexos com orgânicos (ANJOS, 2003; SULLIVAN et al., 2005; QUINAGLIA, 2006; KLEIN; DUTROW, 2012).

Os organismos aquáticos são os mais afetados pela toxicidade do zinco. Quando em excesso, esse metal provoca mudanças adversas na morfologia e fisiologia desses animais, além de retardar o crescimento e maturação. Em peixes causa obstrução das guelras, levando à morte. Em plantas, prejudica o metabolismo de açúcares, ATP e ácidos fítics (SAMPAIO, 2003; CAMPANELI, 2008).

Mesmo sendo um metal com toxicidade relativamente baixa, seu excesso no organismo humano ocasiona úlceras, anemias, fibrose pulmonar, problemas pancreáticos, neutropenia e desmineralização dos ossos. Além disso, por contribuir na formação da proteína β -amilóide, o excesso desse elemento pode provocar um agregamento dessa proteína o que resulta na formação de placas que se acumulam no cérebro. Este processo é responsável pelo desenvolvimento do mal de Alzheimer (SHUQAIR, 2002; QUINAGLIA, 2006).

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Avaliar a biodisponibilidade dos metais Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn e do semi-metal As nos sedimentos superficiais das margens do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia.

3.2. ESPECÍFICOS

- Realizar um estudo integrado das concentrações dos metais biodisponíveis com dados geoquímicos (Matéria Orgânica, Nitrogênio, Fósforo) e sedimentológicos (Granulometria);
- Comparar os dados obtidos com os dados oferecidos por órgãos de referência (NOAA, CONAMA);
- Aplicar índices de poluição metálica com o intuito de analisar a toxicidade dos sedimentos da região;
- Contribuir com informações para bancos de dados para o monitoramento ambiental do rio Paraguaçu.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1. LOCALIZAÇÃO

A área de estudo escolhida é a parte a jusante da Barragem de Pedra do Cavalo, situada entre as latitudes 12° 35' S e 12° 52' S e as longitudes 38° 45' O e 38° 60' O, no extremo oeste da BTS. Esta região corresponde ao estuário do rio e abrange uma área de aproximadamente 80 km² (figura 02).

O complexo estuarino lagunar é formado por dois segmentos: o baixo curso com 16 km de comprimento e profundidade média de 1 m, entre Pedra do Cavalo e a Falha de Maragogipe e a Baía de Iguape (BI), com 28 km² dos 76,1 km² totais constituídos por manguezais em bom estado de conservação. Esse complexo comunica-se com a BTS através do Canal do Paraguaçu, que possui 18 km de comprimento, contados da desembocadura na baía até a Ilha do Francês, e profundidade média de 10 m (RAMOS, 1993; GENZ et al., 2008; TRINDADE, 2011).

A região dista cerca de 120 km da capital do estado, Salvador. Engloba os municípios de Cachoeira, São Félix, Maragogipe, Saubara e Salinas da Margarida. Em Maragogipe vale destacar o distrito de São Roque e o povoado de Coqueiros. O acesso à área pode-se fazer tanto por via terrestre como por via marítima, cujo percurso a partir do porto de Salvador, atravessando a Baía de Todos os Santos em direção oeste até a entrada do Canal do Paraguaçu faz parte da tradição dos saveiros do Recôncavo (RAMOS, 1993; TRINDADE, 2011).

4.2. CARACTERIZAÇÃO

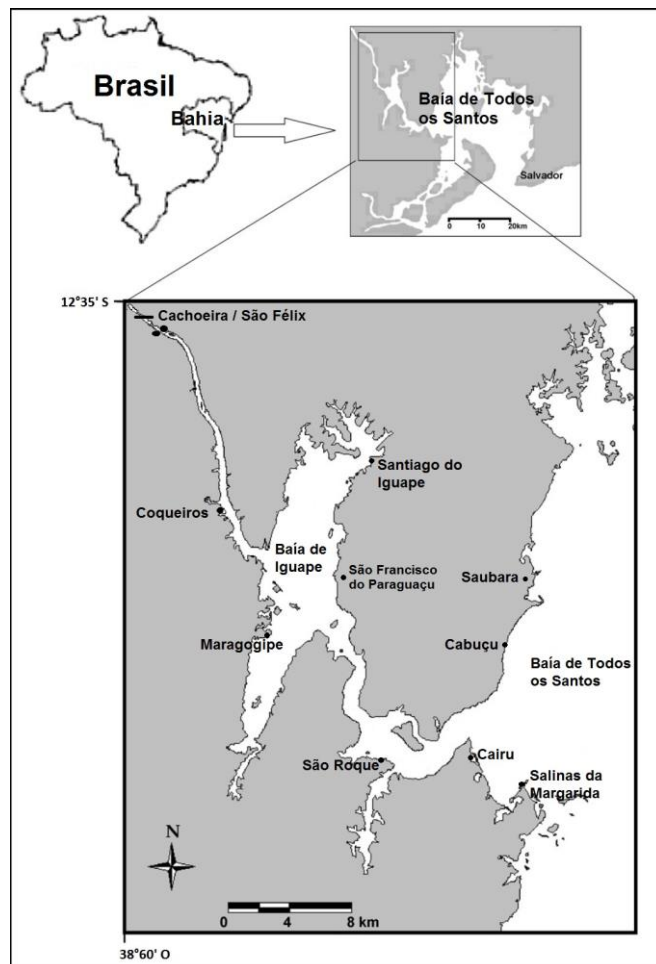
4.2.1. Tempo e clima

O clima da região da bacia hidrográfica do médio e baixo Paraguaçu, segundo a classificação climática de Köppen é Tropical chuvoso. Particularmente na região estuarina, o clima é do tipo Tropical chuvoso de floresta, com estação chuvosa no período de outono-inverno. Os índices pluviométricos variam de 1200 a 1600 mm anuais. Esse gradiente é observado entre a Barragem Pedra do Cavalo e a saída do Canal do Paraguaçu respectivamente (MESTRINHO, 1998; GENZ, 2006).

A bacia do rio Paraguaçu está em uma região de transição entre vários sistemas meteorológicos. Devido a isso, o regime de chuvas é variável ao longo do rio. No alto e médio curso a pluviosidade é maior entre os meses de novembro e janeiro, característico do clima Tropical chuvoso com inverno seco que predomina nessas regiões. As chuvas nesse clima são causadas pelas Frentes Frias e pelos Ciclones na Média e alta Troposfera (VCAS). No baixo curso até a BTS, as chuvas concentram-se entre maio e julho

e estão associadas à Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), aos Distúrbios de Leste e às Brisas (MESTRINHO, 1998; GENZ, 2006).

Figura 02 – Mapa de localização da área de estudo (adaptado BARROS, 2008).



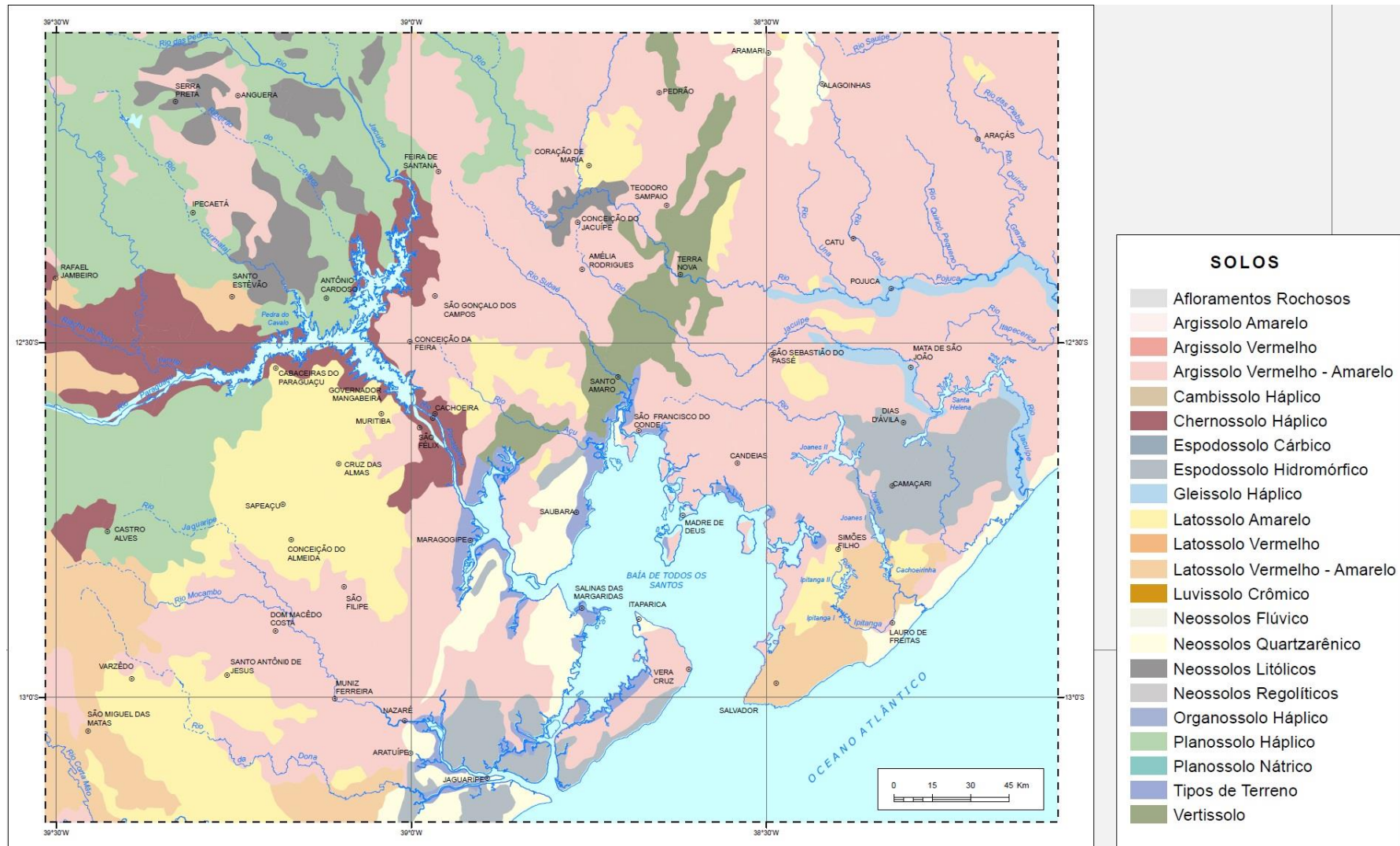
As principais cheias são registradas entre novembro e fevereiro, exatamente no período de pouca precipitação nessa área, sugerindo que são consequências das chuvas acumuladas oriundas do alto e médio curso do Paraguaçu (MESTRINHO, 1998).

A temperatura média anual na região estuarina é de 24° C, com baixa amplitude térmica anual de 5°C, devido ao fator regulador da maritimidade. Os meses de novembro a março apresentam as maiores temperaturas médias mensais, enquanto que os meses de julho a agosto apresentam as menores (EIA, 2009; TRINDADE, 2011).

4.2.2. Solo

Ao longo do estuário do rio, os solos ocorrem de maneira diversificada (figura 03). Da Barragem de Pedra do Cavalo até os povoados de Najé e Coqueiros, em ambas as margens, o solo é do tipo Chernossolo Háplico, constituído por material mineral com

Figura 03 – Mapa de solos da região (adaptado INEMA, 2014).



horizonte A chernozêmico, argila de atividade alta e valores elevados de bases trocáveis (MESTRINHO, 1998; EMBRAPA, 2006).

Em um pequeno trecho do baixo curso, na parte oriental da BI e na margem sul do Canal do Paraguaçu há a ocorrência de Argissolo Vermelho – Amarelo que é constituído por material mineral com horizonte B textural imediatamente abaixo do A ou E. Apresenta argila de atividade baixa ou alta conjugada com saturação por bases baixa ou caráter alítico (EMBRAPA, 2006).

Nas regiões ao Norte, Oeste e Sul da Baía de Iguape e no município de Salinas da Margarida há a presença de terrenos antigamente classificados como Solos Indiscriminados de Mangues. Estes são mal drenados, com acúmulo de matéria orgânica e alto teor de sais oriundos da água do mar e de compostos de enxofre. Formam-se em áreas sedimentares baixas, geralmente próximos a desembocaduras de rios (MESTRINHO, 1998).

No extremo Norte da BI, em um pequeno trecho, há a presença de Vertissolos. Estes são constituídos por material mineral com horizonte vértico dentro de 1 m de profundidade e relação textural insuficiente para caracterizar um B textural. Apresentam pronunciadas mudanças de volume em função do seu conteúdo de umidade, contraem-se formando fendas profundas na época seca e expandem-se quando bastante úmidos (EMBRAPA, 2006; MOREIRA, 2006).

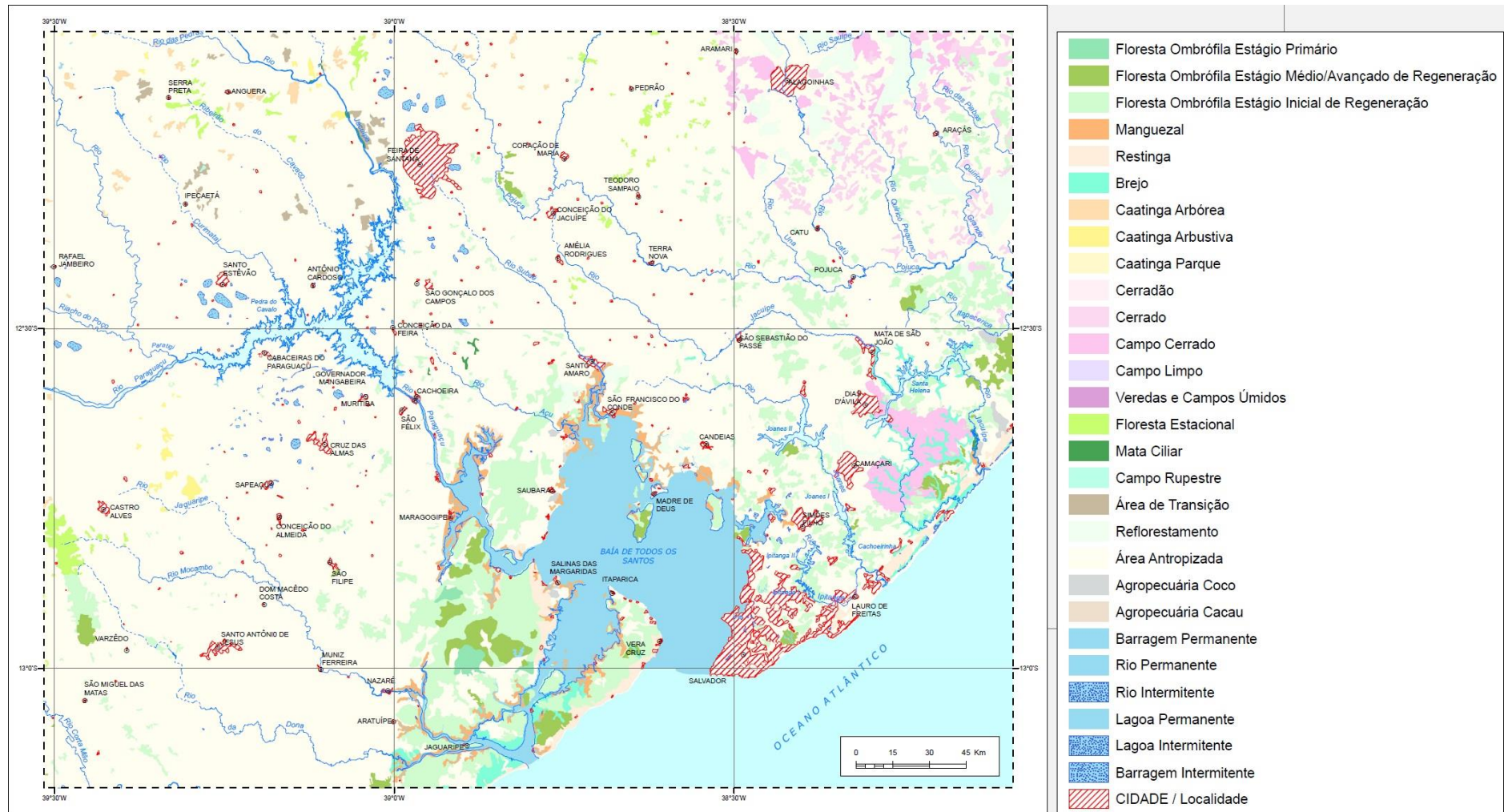
No Canal do Paraguaçu, em ambas as margens, os solos são do tipo Neossolo Quartzarênico. Estes não possuem contato lítico nos primeiros 50 cm de profundidade e apresentam sequência de horizontes A-C, porém com textura areia ou areia franca em todos os horizontes. São solos essencialmente quartzosos, tendo nas frações areia grossa e areia fina 95% ou mais de quartzo, calcedônia e opala (EMBRAPA, 2006).

4.2.3. Vegetação

Ao longo do estuário do rio Paraguaçu, observa-se que grande parte da vegetação original foi substituída por atividades antrópicas (figura 04), como o extrativismo vegetal, a preparação da terra para a agricultura de subsistência, a implantação de pastagens e a agropecuária, que utiliza agrotóxicos, fonte potencial de metais (MESTRINHO, 1993).

Bordejando alguns trechos da Baía de Iguape, do Canal do Paraguaçu e do litoral de Salinas da Margarida, há a presença de vegetação do tipo Manguezal, registrada nas áreas de influência fluviomarinha. Esta comunidade microfanerófitica de ambiente salobro possui algumas particularidades adaptativas, como a capacidade de se expandir fixando-se nos solos limosos, além de suportar elevado grau de salinidade proporcionado

Figura 04 – Mapa de vegetação da região (adaptado INEMA, 2014).



pelo fluxo das marés. Nesse tipo de vegetação é comum a existência de pneumatóforos, os quais realizam a aeração das raízes fora do substrato. Este fato acontece devido às condições de pouca aeração do solo causadas pela decomposição da matéria orgânica oriunda da própria vegetação aí existente (QUEIROZ, 1989; IBGE, 2012).

Em pequenas regiões próximas a desembocadura do rio na Baía de Todos os Santos, encontra-se a comunidade vegetal de Restinga, característica de regiões com influência marinha. Essa vegetação, que floresce em depósitos costeiros, acumulados devido à progradação da linha de costa (dunas e cordões litorâneos) é constituída por gramíneas, arbustos e árvores de pequeno porte, os quais possuem adaptações para solos praticamente desprovidos de nutrientes. Exibem também características xeromórficas que lhes permitem sobreviver neste substrato arenoso relativamente seco. A maresia é a sua fonte de nutrientes mais importante (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000).

No decurso do Canal do Paraguaçu e na parte oriental da BI, há a ocorrência de Florestas Ombrófilas em estágios inicial e médio/avançado de regeneração. Isso significa que são vegetações resultantes de processos naturais de sucessão, após supressão total ou parcial de vegetação primária por ações antrópicas ou causas naturais. As Florestas Ombrófilas presentes nessa região são do tipo floresta ombrófila densa, constituída de árvores perenefoliadas. Formadas predominantemente por farenófitas, possuem folhagem ampla e sempre verde, com alturas que variam de 20 a 30 m (MESTRINHO, 1998).

4.2.4. Geomorfologia

Na região do médio e baixo Paraguaçu, se destacam as unidades geomorfológicas de: Pediplano sertanejo, que corresponde a uma superfície deprimida com altitudes variando de 200 a 600 m, cercada por relevos planálticos; Tabuleiros interioranos, com planos inclinados de altitudes em torno de 200 m, e Baixada Colinosa Pré-Litorânea, uma unidade de topografia rebaixada, de relevo uniforme e com altitudes que variam entre 100 e 200 m, localizada próxima à faixa litorânea (MESTRINHO, 1998).

Podemos observar também, uma estreita Planície Fluvial na margem do rio, na região do município de São Félix, uma Planície Flúvio-marinha, bordejando a baía de Iguape, e a escarpa da Falha de Maragogipe, localizada no município de Maragogipe, que constitui a dorsal ocidental da Fossa do Recôncavo e com grande influência no relevo local (MESTRINHO, 1998).

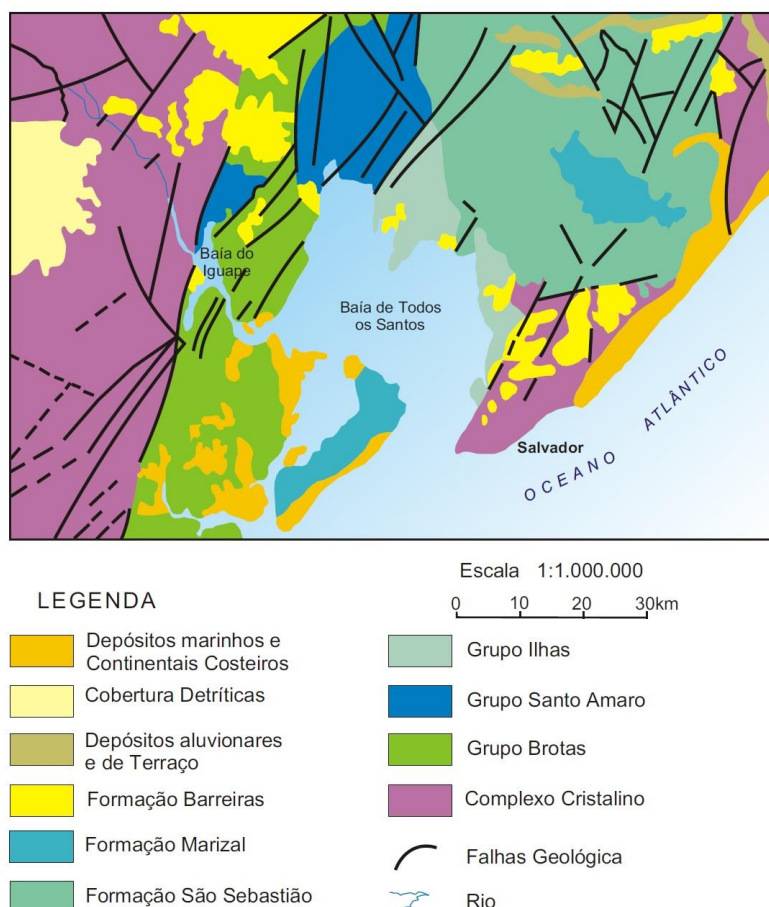
4.2.5. Geologia

A área de estudo encontra-se inserida na feição NE do Cráton do São Francisco, uma parte no escudo oriental da Bahia (região a oeste da Falha de Maragogipe) e outra parte na Bacia Sedimentar do Recôncavo (RAMOS, 1993; MOREIRA, 2006).

Entre a Barragem de Pedra do Cavalo e a Falha de Maragogipe, o rio Paraguaçu percorre um trecho sobre rochas ígneas, como rochas calcissilicatadas e corpos graníticos intrusivos, e metamórficas, como charnockitos e enderbitos, pertencentes ao embasamento cristalino formado durante o Éon Arqueano. A Leste da falha ocorrem as rochas sedimentares da Bacia mesozóica do Recôncavo, um ambiente deposicional do tipo graben, onde foram depositados espessos pacotes de sedimentos oriundos do continente (folhelhos e arenitos) (MESTRINHO, 1998; CARVALHO, 2000; GENZ, 2006).

Na parte Sul e Leste da BI e ao longo do Canal do Paraguaçu, ocorrem sedimentos do grupo Brotas (figura 05), depositados antes do evento de formação da Bacia do Recôncavo (*pré-rift*). Esse grupo constitui a unidade inferior dos sedimentos que compõem a bacia e é composto de folhelhos, lamitos e siltitos, da Formação Aliança, e arenitos quartzosos, arenitos com seixos esparços e conglomerados finos a médios, da Formação Sergi. Já ao Norte da Baía de Iguape, ocorre afloramentos do grupo Santo Amaro, formado durante o processo de rifteamento (*sin-rift*) e constituído por folhelhos, siltitos e arenitos, da Formação Itaparica, e folhelhos e siltitos com intercalações finas de calcários e arenitos maciços, da Formação Candeias (MESTRINHO, 1998; CARVALHO, 2000).

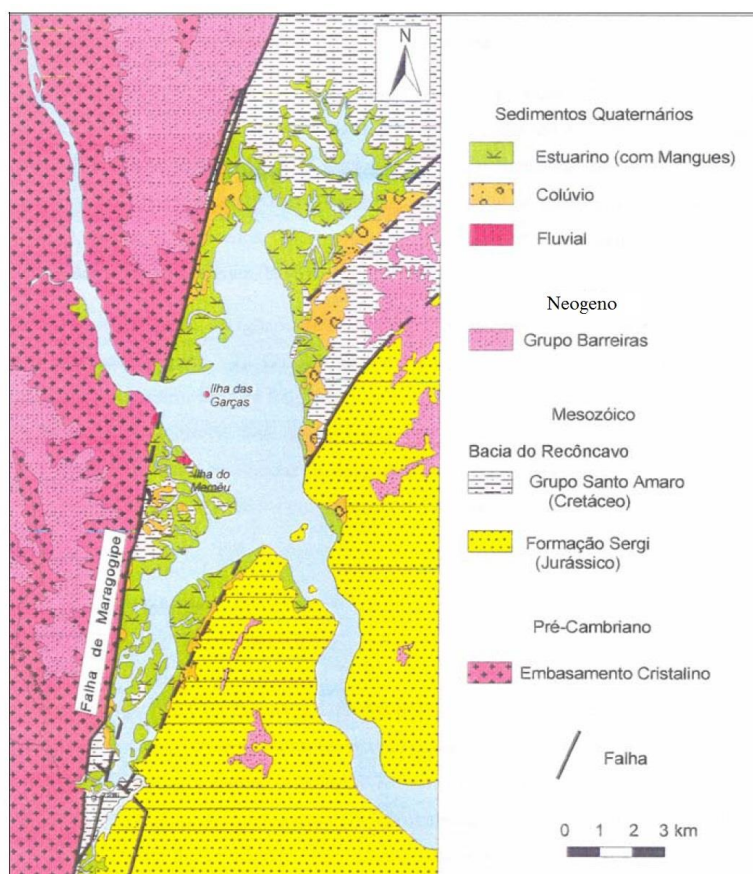
Figura 05 – Esboço geológico da região (RAMOS, 1993).



As rochas do embasamento e da Bacia do Recôncavo são capeadas discordantemente pelos sedimentos da Formação Barreiras, depositados durante o Mioceno Médio-Inferior, compostos de argilas de coloração variada, areias fina a grossa, e de arenitos mal selecionados, grossos a conglomeráticos (CARVALHO, 2000; ROSSETTI, 2013).

Nas margens da Baía de Iguape existem depósitos aluvionares holocênicos, representados na área por depósitos de mangue. Estes se localizam na zona de influência das marés e são constituídos predominantemente de materiais argilo-siltosos ricos em matéria orgânica. Há também a ocorrência de depósitos coluvionares, formados por fragmentos de rochas metamórficas, de quartzo e de feldspato ou de areia quartzosa média a grossa, recobrimdo os depósitos de mangue. Depósitos fluviais são encontrados nas ilhas do Memêu e das Garças (figura 06) (RAMOS, 1993; CARVALHO, 2000).

Figura 06 – Mapa geológico da região da Baía de Iguape (adaptado CARVALHO, 2000).



Os depósitos quaternários são encontrados ao longo do rio Paraguaçu e da costa do estado da Bahia representados por sedimentos arenosos distribuídos na forma de aluviões. No Canal do Paraguaçu e em Salinas da Margarida há a presença desses

depósitos, do tipo litorâneo, constituídos de sedimentos flúvio-marinhos condicionados pela baixa energia do mar no interior da BTS (RAMOS, 1993; MESTRINHO, 1998).

4.2.6. Bacia Hidrográfica

O rio Paraguaçu apresenta bacia hidrográfica com área de drenagem de 55.317 km² (figura 07), que corresponde a cerca de 10% do território baiano, abrangendo 84 municípios. É considerada como o mais importante sistema fluvial de domínio inteiramente estadual. Sua nascente localiza-se na Serra do Sincorá, Chapada Diamantina. Ao longo de seus 540 km de extensão, o Paraguaçu recebe tributação principalmente dos rios Paraguaçuzinho, Santo Antônio, Una, Capivari, Peixe e Jacuípe (MESTRINHO, 1998; GENZ, 2006; PEREIRA, 2008).

Figura 07 – Bacia hidrográfica do rio Paraguaçu (adaptado GENZ, 2006).



O regime hidrológico é do tipo torrencial e mostra forte sazonalidade. As vazões altas ocorrem durante os meses de dezembro a abril, com as enchentes acontecendo principalmente de dezembro a fevereiro, período que corresponde à época de chuvas nas regiões de seu trecho superior e médio. A vazão média anual do rio Paraguaçu é de 83 m³/s (1947 a 2003) (MESTRINHO, 1998; GENZ, 2006).

A barragem de Pedra do Cavalo forma um lago com um volume de 4.066 bilhões de m³ de água, que ocupa uma área de 147 km². Após a sua construção, o regime hidrológico do estuário do Paraguaçu foi quase totalmente controlado pela operação das comportas. A jusante da barragem a contribuição de água doce é pequena e a cunha salina

da BTS influencia toda a região estuarina-lagunar, sendo perceptível até as cidades de Cachoeira e São Félix, principalmente na época de estiagem (MESTRINHO, 1998; GENZ, 2006).

4.2.7. Condições de uso e ocupação

4.2.7.1. População

A região estuarina do Paraguaçu abrange cinco municípios. São eles: Cachoeira, São Félix, Maragogipe, Saubara e Salinas da Margarida. Segundo o censo 2010, 122.003 pessoas habitavam esses municípios, o que representava 0,8% da população baiana. Essa região apresenta atividades econômicas bastante dinâmicas, sendo que a população economicamente ativa (PEA) equivale a aproximadamente 27% da população total (PEREIRA, 2008; IBGE, 2010).

O índice de escolaridade da população local está situado entre o fundamental completo e o ensino médio incompleto. Os municípios integrantes da região são atendidos por estabelecimentos escolares de ensino do pré-escolar, ensino fundamental e médio. O ensino superior está presente na cidade de Cachoeira através da unidade da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB) (PEREIRA, 2008; RIMA, 2009).

De forma geral, os segmentos mais carentes da população estão situados nas periferias e áreas mais afastadas dos centros urbanos de Maragogipe, Saubara e Salinas, a exemplo das comunidades de Passagem, Samambaia e Angolá. Existem ainda 14 comunidades quilombolas presentes na área de estudo, como por exemplo: Salaminas, Enseada do Paraguaçu, Zumbi e Quizanga (RIMA, 2009; CASAL; SOUTO, 2011).

4.2.7.2. Atividades produtivas

Atualmente as atividades econômicas que se destacam na região são a pesca artesanal, a extração de mariscos, a agropecuária, o turismo, o comércio e a indústria. A pesca artesanal e a extração de mariscos (moluscos e crustáceos) estão bastante disseminadas em todas as comunidades da região e são a principal fonte de proteína e renda para a população local de baixa renda (MESTRINHO, 1998; BARROS, 2008; RIMA, 2009).

Grande parte do produto da pesca tradicional e da mariscagem é comercializada nas barracas de praia, restaurantes, hotéis e pousadas, principalmente nos municípios de Saubara e Salinas da Margarida onde as atividades turísticas e de veraneio são destaque. A atividade industrial da região concentra-se nos municípios de Maragogipe, São Félix e Cachoeira, onde há a indústria do fumo e da extração de minerais não metálicos. No distrito de São Roque do Paraguaçu está sendo construído o Estaleiro

Enseada do Paraguaçu, que dará suporte à indústria naval e petrolífera (MESTRINHO, 1998; RIMA, 2009).

A área ocupada pelas atividades agropecuárias tem crescido bastante nas últimas décadas, em detrimento das atividades puramente agrícolas. Há um grande número de lavouras destinadas a produção de mandioca e também o cultivo de coco e banana nos quintais ou nas proximidades das casas, basicamente voltados para a subsistência ou para o pequeno comércio local (RIMA, 2009).

4.2.7.3. Principais atividades poluentes e os impactos sobre o meio ambiente

4.2.7.3.1. Disposição de esgotos urbanos

A principal fonte de comprometimento dos mananciais da bacia hidrográfica do Paraguaçu e seus afluentes é o lançamento de dejetos orgânicos (esgotos domésticos). Na maioria dos municípios integrantes da região, os serviços de coleta e tratamento dos esgotos sanitários são ausentes e em algumas residências não há sequer banheiro. Esse cenário ocasiona impacto ambiental e violações dos padrões legais para vários indicadores sanitários (MESTRINHO, 1998; PEREIRA, 2008; RIMA, 2009).

4.2.7.3.2. Disposição de resíduos sólidos

Segundo Mestrinho (1998), a disposição de lixo na década de 90 era feita em terrenos baldios, nas ruas, nas estradas, nas margens dos corpos d'água, nos manguezais ou diretamente nos mananciais. Mais recentemente, o RIMA do Estaleiro do Paraguaçu (2009) mostra que as circunstâncias não mudaram. Esta situação resulta na erosão das margens e entupimento das tubulações de escoamento (quando existentes), além de alterar a qualidade da água.

4.2.7.3.3. Agropecuária

A atividade da agropecuária é exercida na região sem o necessário controle, com práticas como o desmatamento da vegetação original para a implantação de pastagens e cultivos agrícolas, a limpeza do solo através de queimadas e a utilização de fertilizantes e agrotóxicos que contribuem para a aceleração dos processos de erosão do solo, assoreamento dos mananciais e degradação da qualidade das águas (MESTRINHO, 1998).

4.2.7.3.4. Atividades industriais

O Centro Industrial do Subaé, principal parque industrial à montante da barragem de Pedra do Cavalo, considerado o segundo maior distrito da indústria baiana, contribui para a poluição das águas do Paraguaçu, pois lança seus efluentes no rio Jacuípe, um dos afluentes do reservatório de Pedra do Cavalo. Nos municípios de Cachoeira, São

Félix e Maragogipe, a indústria do fumo e da extração de minerais não metálicos são as atividades industriais que se destacam (MESTRINHO, 1998; PEREIRA, 2008).

4.2.7.3.5. Atividades de Mineração

A PETROBRÁS explora a região próxima à foz do rio Paraguaçu, com estudos de prospecção para óleo e gás. Há também a ocorrência de lavras de argilas, areias e pedras para construção exploradas de forma descontrolada nos municípios de Maragogipe e Cachoeira (MESTRINHO, 1998).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. TRABALHO DE CAMPO

A saída de campo foi realizada no dia 18 de Julho de 2013, durante o período chuvoso no estuário do rio. Os seis pontos de coleta foram escolhidos previamente através da análise de imagens de satélite e mapas da região. As estações de amostragem estão localizadas em: Cachoeira/São Felix, Coqueiros, Maragogipe, São Roque e Salinas da Margarida. Nesta última, foram feitos dois pontos (figura 08).

Os parâmetros físico-químicos da água do rio (pH, EH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido) foram medidos *in situ*, próximo ao local da coleta, utilizando sonda multiparâmetro Horiba modelo D-54. As coordenadas de cada ponto foram georreferenciadas pelo datum SIRGAS 2000, utilizando-se de um aparelho Global Position System (GPS) Garmin modelo Etrex Vista H e encontram-se disponíveis na tabela 01.

Tabela 01 – Coordenadas geográficas dos pontos amostrais.

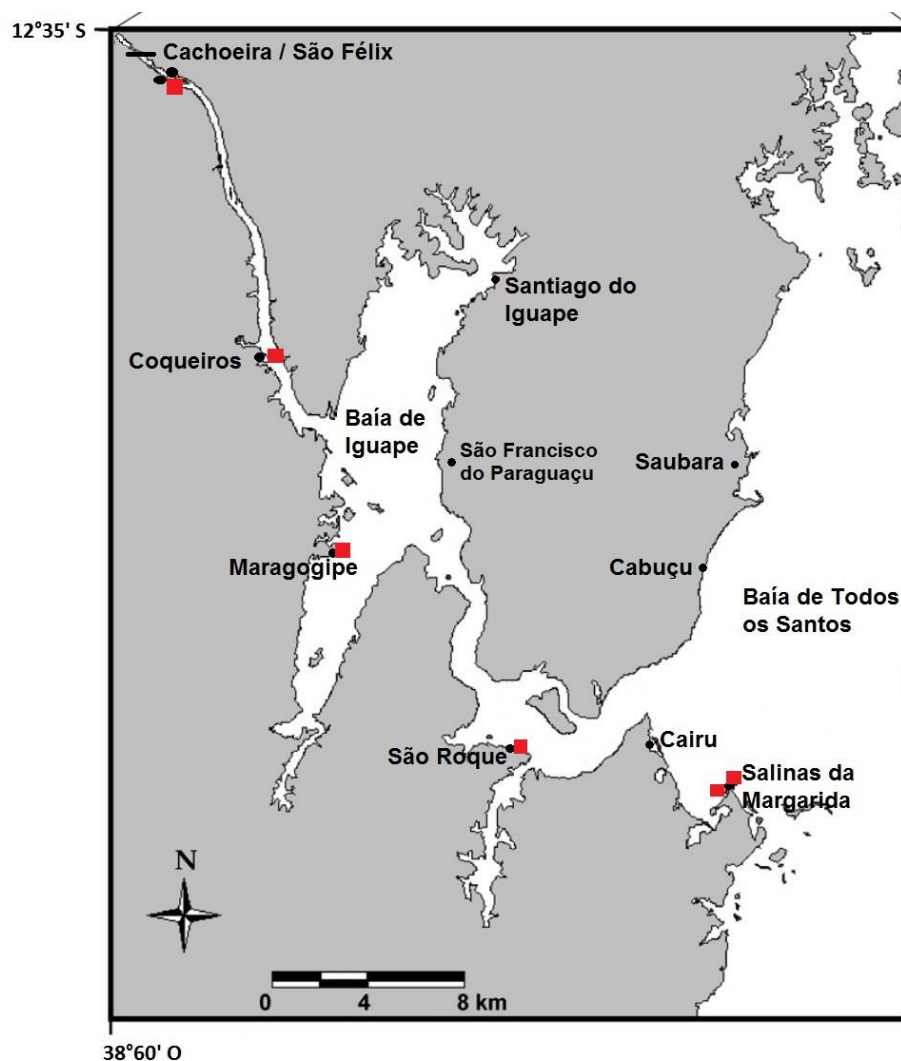
Pontos Amostrais	Coordenadas
P 01 – Cachoeira/São Félix	12°35'36.465" S / 38°59'10.416" O
P 02 – Coqueiros	12°42'38.575" S / 38°56'11.729" O
P 03 – Maragogipe	12°46'48.205" S / 38°54'32.360" O
P 04 – São Roque	12°51'7.517" S / 38°50'33.020" O
P 05 – Salinas da Margarida	12°52'10.845" S / 38°45'44.511" O
P 06 – Salinas da Margarida	12°51'52.795" S / 38°45'28.170" O

5.1.1. Coleta e acondicionamento

A amostragem realizada foi do tipo composta com triplicatas para cada ponto. Os sedimentos foram coletados superficialmente, até 10 cm de profundidade, com colheres de aço inox e homogeneizados em uma travessa de vidro. Todos os recipientes de amostragem foram previamente descontaminados e etiquetados.

Para as análises de metais, arsênio, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro, enquanto que para análise granulométrica as amostras foram armazenadas em sacos plásticos. Logo após a coleta, as amostras foram mantidas refrigeradas em isopor com gelo para manter suas propriedades até a chegada ao laboratório, onde elas passaram a ser conservadas em freezers.

Figura 08 – Localização dos pontos de coleta (adaptado BARROS, 2008).



5.2. TRABALHO DE LABORATÓRIO

5.2.1. Pré-Tratamento

Primeiramente os sedimentos congelados foram secados em liofilizador modelo Liotop L108, depois desagregados e peneirados com peneira de abertura de 0,5 e 2,0 mm. Os sedimentos que passaram pela peneira de 0,5 mm foram usados para determinar metais, nitrogênio total, matéria orgânica e fósforo. Ao passo que os sedimentos passados pela malha de 2,0 mm foram utilizados para a análise granulométrica.

5.2.2. Análises Químicas

Os métodos analíticos utilizados para determinar as características geoquímicas dos sedimentos foram:

5.2.2.1. Metais e Arsênio

Após passar pelo pré-tratamento, o sedimento foi decomposto através da técnica de digestão parcial, em sistema fechado com forno micro-ondas segundo a metodologia da EPA 3051A, cujo fluxograma é mostrado na figura 09. A determinação da concentração dos metais foi feita utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Apenas a concentração do metal Hg foi determinada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS). Para controle de qualidade, foram realizados testes brancos.

5.2.2.2. Carbono Orgânico Total (COT)

Saber a concentração de carbono orgânico é necessário para se conhecer a quantidade de matéria orgânica que está presente no sedimento. O carbono orgânico é o constituinte maior da matéria orgânica, representando aproximadamente 58% da matéria orgânica oxidável. Sua análise pode corresponder à concentração de Matéria Orgânica no ambiente estudado. O método utilizado para a determinação do COT é descrito por Walkey (1947) e conhecido como método do dicromato de potássio, cujo fluxograma é mostrado na figura 10. Para controle de qualidade, foram realizados testes brancos.

5.2.2.3. Análise Granulométrica

Para esta análise foi utilizado o método descrito por Garcia et al. (no prelo) cujo fluxograma de pré-tratamento das amostras está demonstrado na figura 10. A leitura das amostras foi realizada através de um analisador de partículas com difração a LASER Modelo CILAS 1064. A classificação das frações granulométricas foi feita com software GRADISTAT V 5.0®.

5.2.2.4. Nitrogênio Total

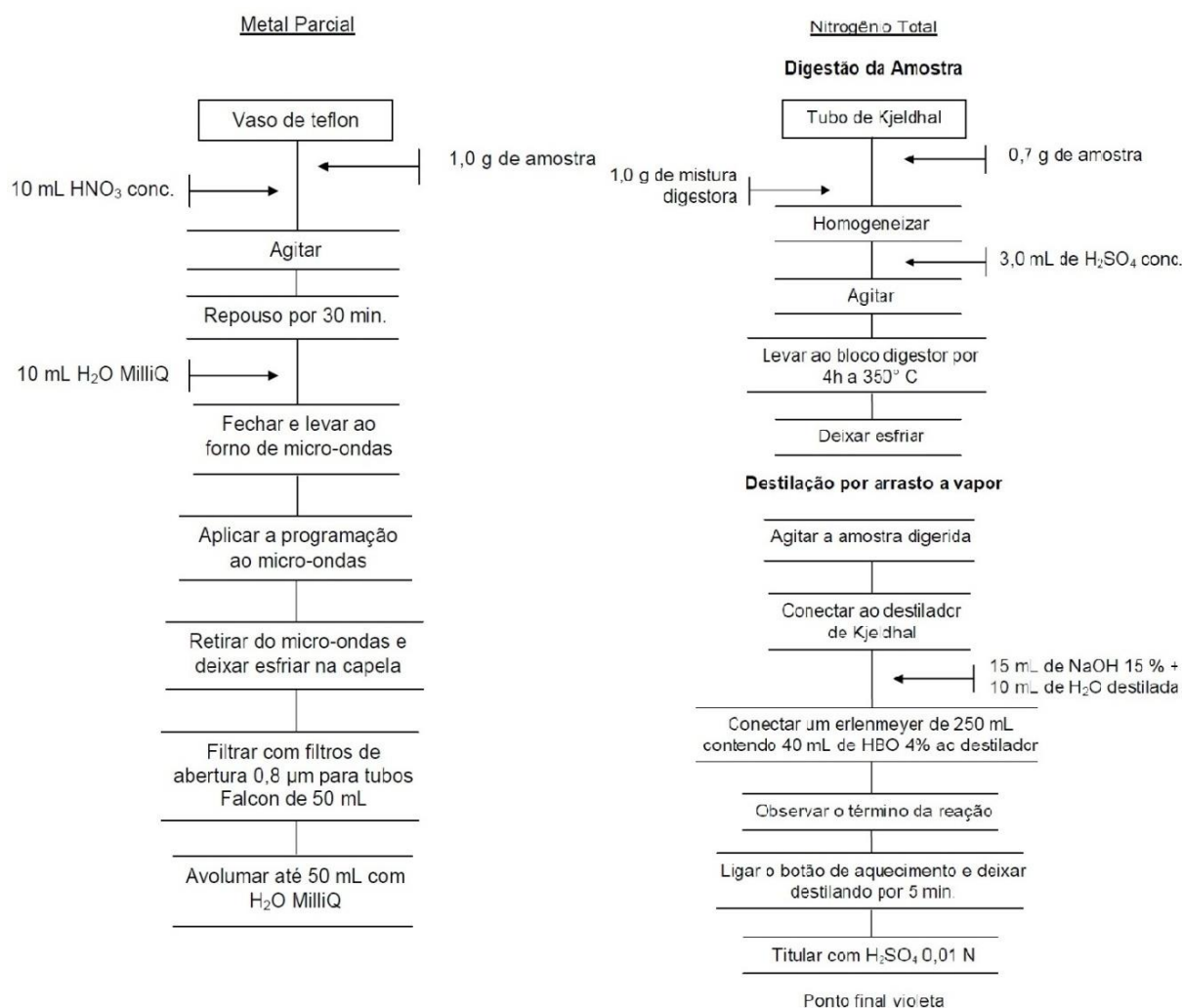
A determinação de nitrogênio total em sedimento foi realizada pelo método Kjeldahl por via úmida (EMBRAPA, 1999), cujo fluxograma está mostrado na figura 09. Para controle de qualidade, foram realizados testes brancos.

5.2.2.5. Fósforo Assimilável e inorgânico

O método descrito por Aspila et al. (1976) consiste na determinação de ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4), utilizando a Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do visível. O método de pré-tratamento é descrito no fluxograma da figura 10. Para controle de qualidade, foram realizados testes brancos.

Para o fósforo inorgânico foi utilizada a mesma metodologia empregada na determinação de metais.

Figura 09 – Fluxograma para determinação de metais e nitrogênio total em sedimento.



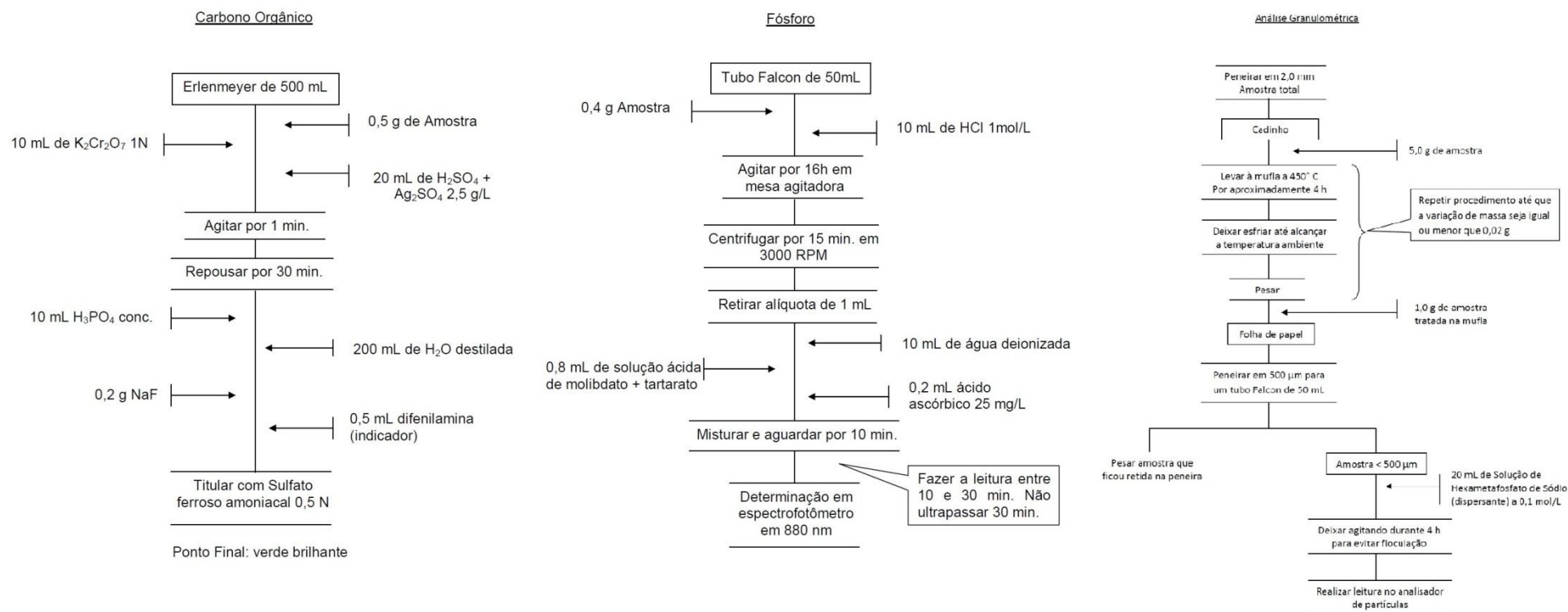
5.2.3. Avaliação da poluição nos sedimentos

Para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos foi aplicado os índices descritos a seguir.

5.2.3.1. Fator de Enriquecimento (EF)

O Fator de Enriquecimento é um índice aplicado com o intuito de diferenciar as fontes de metais naturais das antropogênicas. Serve também como ferramenta para reduzir a variabilidade dos metais associada à granulometria e mineralogia dos sedimentos. Esse índice é calculado pela equação (1) desenvolvida por Gresens (1967) e funciona ao normalizar os valores de metal encontrados nas amostras com valores de elementos de referência, como o Al e o Fe, no background considerado da região. Os valores do EF são classificados em seis grupos, apresentados na tabela 02 (ABRAHIM; PARKER, 2008; ZAHRA et al., 2014).

Figura 10 – Fluxogramas para determinação de carbono orgânico total, fósforo assimilável e granulometria no sedimento.



$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{EN}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{C_x}{C_{EN}}\right)_{background}} \quad (1)$$

onde C_x é a concentração do metal analisado e C_{EN} é a concentração do elemento normalizador.

O elemento de referência escolhido para o estudo foi o alumínio. Esse é constantemente usado para normalizações geoquímicas devido ao fato de manter concentrações e proporções constantes com a maioria dos metais durante os processos de erosão, transporte e sedimentação, de ser o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, de não sofrer aporte antropogênico significativo e de ser componente dos argilo-minerais (CARICCHIO, 2010).

5.2.3.2. Índice de Geoacumulação (I_{geo})

O Índice de Geoacumulação é calculado através da equação (2), que foi desenvolvida por Muller (1979), para estimar o enriquecimento dos metais encontrados nas amostras tomando como base o nível de *background* do próprio metal. Para isso, classifica os ambientes amostrados em sete grupos, apresentados na tabela 02 (ABRAHIM; PARKER, 2008).

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_{x_{amostra}}}{1,5 \cdot C_{x_{background}}} \right) \quad (2)$$

onde C_x é a concentração do metal analisado. O fator 1,5 é utilizado para minimizar os efeitos de possíveis variações nos valores de *background* associadas às variações litológicas do sedimento (ZAHRA et al., 2014).

5.2.3.3. Grau de Contaminação Modificado (mC_d)

O Grau de Contaminação Modificado calcula a contaminação total de um ponto amostral baseando-se na média da concentração do poluente na amostra (ou simplesmente a concentração do poluente) com a concentração do mesmo no *background*. É calculado pela equação (3) desenvolvida por Abraham e Parker (2008) e fundamenta sua classificação em sete grupos apresentados na tabela 02 (ABRAHIM; PARKER, 2008).

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} C_f^i}{n} \quad (3)$$

onde n é o número de contaminantes analisados e C_f é o fator de contaminação, calculado por:

$$C_f = \frac{M_{x_{amostra}}}{M_{x_{background}}}$$

onde M_x é a média da concentração do metal analisado.

Tabela 02 – Grupos de classificação para Fator de Enriquecimento (EF), Índice de Geoacumulação (I_{geo}) e Grau de Contaminação Modificado (mC_d).

Classes EF	Qualidade do sedimento	I_{geo}	Classes I_{geo}	Qualidade do sedimento	Classes mC_d	Qualidade do sedimento
EF < 1	Sem enriquecimento	0	0	Não poluído	$mC_d < 1,5$	Não poluído a um grau muito baixo de contaminação
EF < 3	Pouco enriquecido	0 – 1	1	Não poluído a poluição moderada	$1,5 \leq mC_d < 2$	Baixo grau de contaminação
EF 3–5	Enriquecimento moderado	1 – 2	2	Poluição moderada	$2 \leq mC_d < 4$	Grau moderado de contaminação
EF 5–10	Enriquecimento moderadamente severo	2 – 3	3	Poluição moderada a alta	$4 \leq mC_d < 8$	Alto grau de contaminação
EF 10–25	Enriquecimento severo	3 – 4	4	Poluição alta	$8 \leq mC_d < 16$	Grau muito alto de contaminação
EF 25–50	Enriquecimento extremamente severo	4 – 5	5	Poluição alta a extremamente alta	$16 \leq mC_d < 32$	Grau extremamente alto de contaminação
		> 5	6	Poluição muito alta	$mC_d \geq 32$	Altíssimo grau de contaminação

5.2.4. Análises Estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa *Statistica for Windows*, versão 7.0 da *Statsoft Inc.*, com o intuito de obter-se o grau de associação entre as variáveis, avaliar a influência de parâmetros como matéria orgânica, granulometria, nitrogênio e fósforo na acumulação de metais e identificar algum padrão significativo na presença dos metais nos sedimentos. Para isso, utilizou-se a matriz de Correlação de Pearson e a Análise de Componentes Principais (PCA).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

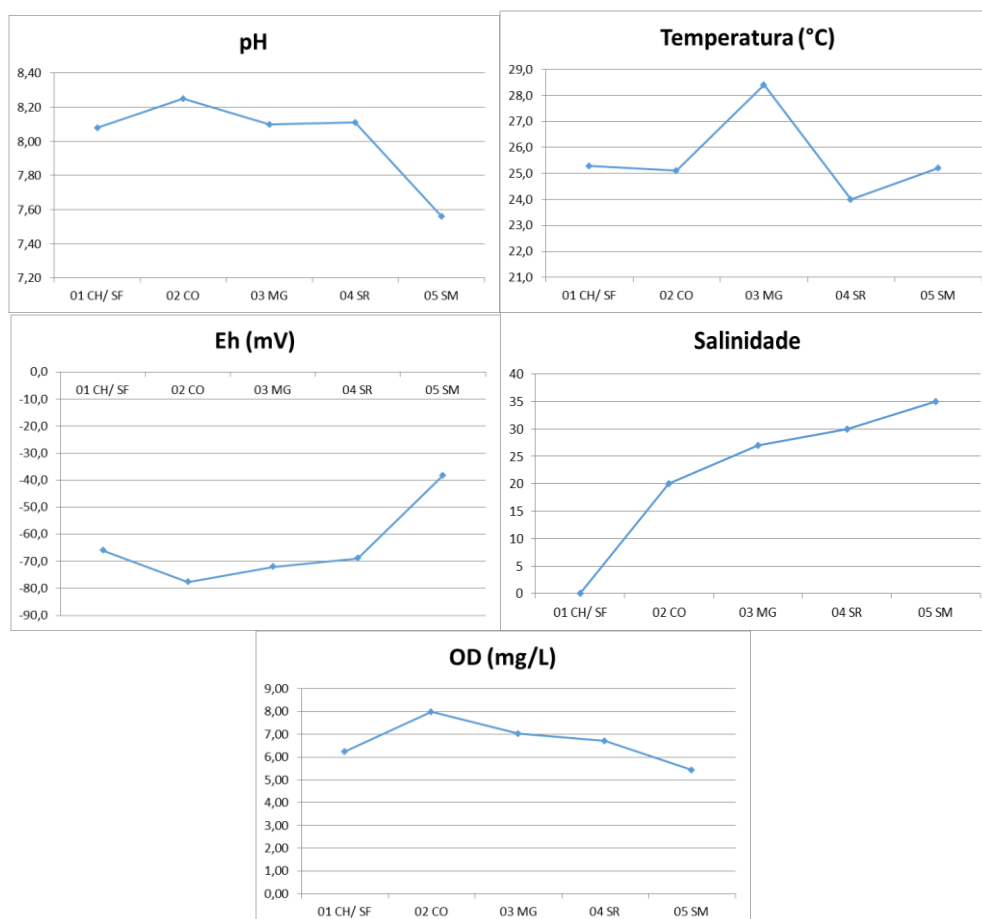
6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os valores dos parâmetros físico-químicos da água do rio para cada estação são mostrados na figura 11. Na estação 06 – Salinas da Margarida os parâmetros não puderam ser medidos devido ao nível da maré estar muito baixo.

O pH variou entre 7,56 e 8,25 e esse intervalo encaixa-se nos valores tipicamente encontrados em manguezais inseridos em ambientes com influência fluvio-marinha. A temperatura variou de 24,0 a 28,4 °C e fatores relacionados com este parâmetro, como salinidade e oxigênio dissolvido, variaram de 0 a 35 e 5,44 a 8,00 mg/L, respectivamente (SILVA, 2011).

Em todas as estações observou-se um ambiente redutor, com valores de Eh variando entre -77,6 e -38,3 mV. Esse fato resulta em uma maior preservação da matéria orgânica presente nos sedimentos (SILVA, 2011). Segundo Bourg e Loch (1995), a região de estudo encontra-se na zona de redução de Fe^{+3} , onde ocorre a respiração anaeróbica facultativa.

Figura 11 – Parâmetros físico-químicos da água do rio medidos *in-situ*.

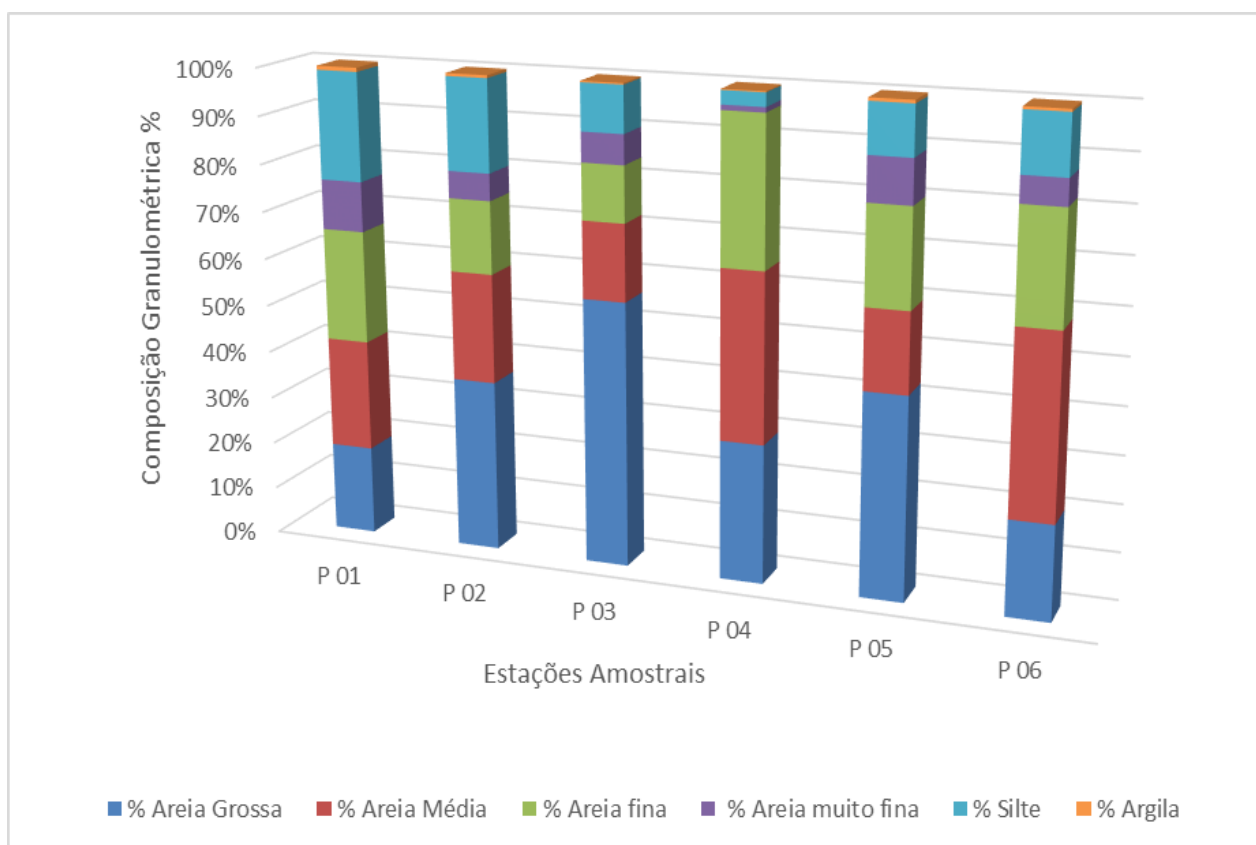


6.2. GRANULOMETRIA

A distribuição das frações sedimentares, exposta na figura 12, demonstra um predomínio da fração areia na área amostrada. As estações P03, P04, P05 e P06 obedecem a resultados anteriores, os quais afirmam que as frações mais grossas que ocorrem no Canal do Paraguaçu estão associadas às suas margens. Além disso, a presença de fácies arenosas nos pontos amostrais evidencia a elevada hidrodinâmica do local dificultando a deposição de partículas finas (LESSA; DIAS, 2009; SALLES, 2010).

Sedimentos arenosos geralmente não propiciam tão bem acumulação de metais e matéria orgânica. Em teoria, essa capacidade é exercida melhor pelos sedimentos mais finos (silte e argila), que apresentam maior capacidade adsortiva. Este é um fato importante, pois em caso de contaminação, a técnica de imobilização de metais como remediação pode não ter sucesso (BOLAN, 2014).

Figura 12 – Valores médios da distribuição das frações granulométrica em amostras de sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu.



6.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O cálculo do COT é utilizado para determinação indireta do conteúdo de MO. Esse procedimento é obtido através da multiplicação da concentração do carbono orgânico total pelo fator de conversão de Van Bemmelem (relativo ao percentual médio de carbono orgânico na MO), conforme fórmula abaixo (SILVA, 2011).

$$\% MO = \% C_{org} \times 1,724$$

Os teores de carbono orgânico total e matéria orgânica são apresentados na tabela 03 e variaram de 0,22 a 1,74 % e 0,38 a 3,00 % respectivamente. Esses valores são considerados baixos para ambientes enriquecidos, como os manguezais, e podem estar associados à característica da elevada hidrodinâmica da área. Os maiores valores foram registrados no ponto P 05 – Salinas da Margarida, o qual está localizado na parte mais interna da praia, voltado para o rio, próximo a um atracadouro de barcos, uma possível fonte de contaminação por material orgânico derivado do petróleo. Os menores valores foram encontrados no ponto P 04 – São Roque, próximo às instalações da Petrobras. Nesse ponto, as interações proporcionadas pela granulometria do sedimento (ver tópico 6.2) induzem os teores de COT e MO reduzidos (EIA, 2009).

6.4. NITROGÊNIO TOTAL

Os teores de nitrogênio total (Nt) são apresentados na tabela 03 e de maneira geral os resultados foram relativamente baixos, variando entre menor que o limite de detecção do método (< LDM) a 0,22 %. A presença desse elemento depende principalmente do estado de decomposição da matéria orgânica presente no substrato, oriunda das raízes e folhas do manguezal, da água do mar e de contribuições antrópicas, como efluentes do esgotamento sanitário. O maior valor de Nt foi encontrado no ponto P 05 – Salinas da Margarida, indicando uma maior degradação da matéria orgânica ali existente (SANTOS, 2013).

6.5. FÓSFORO

Os teores de fósforo assimilável (P ass.) e inorgânico (P inor.) são apresentados na tabela 03. Houve variação entre 40,93 e 230,56 mg/Kg para P ass. e entre 58,32 e 364,50 mg/Kg para P inor.. O ponto com maior teor de fósforo (P ass. + P inor.) foi o P 03 – Maragogipe e com menor, o P 04 – São Roque. Esses valores estão de acordo com resultados anteriores, os quais indicam que a região estuarina do Paraguaçu é pobre em nutrientes (EIA, 2009).

A legislação brasileira carece de valores de referência para nutrientes em regiões naturalmente enriquecidas, como os manguezais. A Resolução Conama nº 454/2012, que recomenda valores de alerta para nutrientes em sedimentos, exclui regiões desse tipo.

Tabela 03 – Valores médios dos conteúdos de carbono orgânico total, matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu.

Pontos	COT (%)	MO (%)	Nt (%)	P ass. (mg/Kg)	P inor. (mg/Kg)
P 01	1,64	2,82	0,17	207,75	381,39
P 02	0,36	0,62	< LDM	217,86	252,81
P 03	1,55	2,68	0,10	230,56	364,50
P 04	0,22	0,38	< LDM	40,93	58,32
P 05	1,74	3,00	0,22	169,58	350,98
P 06	0,60	1,04	< LDM	119,09	115,08

6.6. METAIS E ARSÊNIO

As tabelas 04 e 05 apresentam as concentrações, em mg/Kg, dos metais e do arsênio na fração biodisponível para os seis pontos estudados no estuário do rio Paraguaçu, bem como dados da literatura.

Para efeito de comparação, utilizou-se os critérios de qualidade para sedimentos estabelecidos na literatura: TEL (*Threshold effect level*) e PEL (*Probable effect level*), oferecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), e os dois níveis de classificação para sedimentos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/12.

O ponto P 01 – Cachoeira/São Félix, por conta da sua salinidade, é o único que comparamos com valores de TEL, PEL e níveis do CONAMA para água doce. Inclusive nesse ponto, para o metal Na, o mais afetado pela variação da salinidade, foi adotado um valor de *background* diferente dos demais pontos.

O TEL representa a concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota, o PEL corresponde ao valor acima do qual os efeitos adversos são frequentemente esperados. O nível 1 do CONAMA corresponde ao limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, o nível 2 representa o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Dentre os elementos estudados, o arsênio e o molibdênio foram os únicos que apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método em todas as amostras. O alumínio apresentou teor médio mais elevado no ponto P 05 (8935,02 mg/Kg) e mais baixo no ponto P 04 (686,68 mg/Kg). Ambos valores estão acima dos valores naturais do elemento para a região (558,63 mg/Kg).

Os valores médios para as concentrações de bário encontradas neste estudo variaram de 11,77 mg/Kg no ponto P 03 a 93,58 mg/Kg no ponto P 01. Para esse metal, todos os pontos apresentaram valores acima do *background* da região, entretanto essas

concentrações estão abaixo do valor de TEL estabelecido pela NOAA. Os níveis médios de cálcio encontrados variaram entre 552,49 mg/Kg no ponto p 04 e 2111,39 mg/Kg no ponto P 06. Esse elemento também possui valores superiores ao valor natural para a região em todos os pontos.

Tabela 04 – Concentrações dos metais e arsênio (média ± desvio) em mg/Kg nos sedimentos do ponto P 01 – Cachoeira/São Félix comparadas com dados da literatura.

Metais	P 01	BG	CONAMA nível 1 ¹	CONAMA nível 2 ¹	TEL ¹	PEL ¹
Al	5005,21 ± 542,89	558,63 ²	*	*	*	*
As	< LDM	0,05 ³	5,90	17,00	5,90	17,00
Ba	93,58 ± 18,44	9,49 ²	*	*	*	*
Ca	1719,51 ± 323,42	448,56 ²	*	*	*	*
Pb	< LDM	10,21 ⁴	35,00	91,30	35,00	91,30
Co	3,09 ± 0,82	2,20 ⁴	*	*	*	*
Cu	7,75 ± 1,43	5,04 ⁴	35,70	197,00	35,70	197,00
Cr	25,40 ± 3,40	6,07 ⁴	37,30	90,00	37,30	90,00
Fe	7561,09 ± 830,37	8885,00 ⁴	*	*	*	*
Mg	873,31 ± 89,96	378,44 ²	*	*	*	*
Mn	388,51 ± 118,76	41,00 ⁴	*	*	*	*
Hg	0,02 ± 0,00	0,03 ³	0,17	0,486	0,174	0,486
Mo	< LDM	*	*	*	*	*
Ni	5,09 ± 0,65	1,95 ⁴	18,00	35,90	18,00	36,00
K	299,64 ± 32,66	216,40 ²	*	*	*	*
Na	240,73 ± 43,75	204,06 ²	*	*	*	*
V	15,42 ± 2,06	1,86 ²	*	*	*	*
Zn	23,23 ± 3,59	2,76 ⁴	123,00	315,00	123,00	315,00

Legenda: BG = *Background*; * - Valores não disponíveis; 1 – Valores de referência para água doce; 2 – Este estudo; 3 – EIA do Estaleiro Enseada do Paraguaçu (2009); 4 – QUEIROZ; CELINO (2008).

Nos sedimentos da região em estudo, a concentração média de chumbo apresentou-se abaixo do limite de detecção do método nos primeiros quatro pontos do estudo. No ponto P 05 ocorreu seu maior valor (4,56 mg/Kg), sendo esse inferior aos valores de *background* da região e de referência estabelecidos pela NOAA e pelo CONAMA.

Com relação à avaliação da concentração média de cobalto no sedimento, essa manteve-se abaixo do LDM nos pontos P 02, P 03 e P 06. O teor médio mais elevado (3,09 mg/Kg) foi encontrado no ponto P 01, e encontra-se acima do valor natural de Co para a região. O cobre também apresentou um ponto com concentração abaixo do LDM, o ponto P 02. Sua maior concentração (7,96 mg/Kg) foi observada no ponto P 05 e apresenta-se acima do valor de *background* porém, muito abaixo nos valores orientadores da NOAA e do CONAMA.

Tabela 05 – Concentrações dos metais e arsênio (média ± desvio) em mg/Kg nos sedimentos dos pontos P 02 a P 06, comparadas com dados da literatura. Em destaque valores acima dos níveis de referência.

Metais	P 02	P 03	P 04	P 05	P 06	BG	CONAMA nível 1 ¹	CONAMA nível 2 ¹	TEL ¹	PEL ¹
Al	2565,54 ± 204,67	4012,38 ± 405,41	686,68 ± 138,94	8935,02 ± 378,57	3346,50 ± 311,11	558,63 ²	*	*	*	*
As	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	0,05 ³	19,00	70,00	7,24	41,60
Ba	19,79 ± 5,84	11,77 ± 1,97	68,76 ± 7,47	19,08 ± 0,54	42,83 ± 5,53	9,49 ²	*	*	130,1	*
Ca	1415,02 ± 102,84	1854,21 ± 325,39	552,49 ± 99,99	2019,06 ± 107,00	2111,39 ± 90,23	448,56 ²	*	*	*	*
Pb	< LDM	< LDM	< LDM	4,56 ± 0,71	0,32 ± 0,55	10,21 ⁴	46,70	218,00	30,24	112,00
Co	< LDM	< LDM	2,15 ± 0,80	1,06 ± 0,21	< LDM	2,20 ⁴	*	*	*	*
Cu	< LDM	2,60 ± 0,67	1,25 ± 1,87	7,96 ± 0,35	0,94 ± 0,86	5,04 ⁴	34,00	270,00	18,70	108,00
Cr	5,30 ± 0,71	7,51 ± 1,00	0,07 ± 0,07	23,07 ± 1,16	9,01 ± 1,05	6,07 ⁴	81,00	370,00	52,30	160,00
Fe	3819,66 ± 267,93	5111,38 ± 610,88	1781,43 ± 257,42	12184,67 ± 520,05	5936,15 ± 748,74	8885,00 ⁴	*	*	*	*
Mg	1027,37 ± 74,87	1517,35 ± 212,39	441,95 ± 56,06	3040,30 ± 80,28	1039,69 ± 108,82	378,44 ²	*	*	*	*
Mn	38,78 ± 4,72	25,52 ± 3,33	1197,30 ± 118,42	67,61 ± 2,62	21,03 ± 2,74	41,00 ⁴	*	*	*	*
Hg	0,05 ± 0,00	< LDM	< LDM	0,04 ± 0,01	0,25 ± 0,00	0,03 ³	0,30	1,00	0,13	0,70
Mo	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	< LDM	*	*	*	*	*
Ni	0,81 ± 0,29	1,60 ± 0,62	0,24 ± 0,42	8,02 ± 0,66	0,20 ± 0,34	1,95 ⁴	20,90	51,60	15,90	42,80
K	811,98 ± 45,65	1286,18 ± 154,02	268,10 ± 51,29	3293,24 ± 133,95	914,66 ± 136,27	216,40 ²	*	*	*	*
Na	3784,56 ± 308,80	6590,56 ± 781,35	2606,30 ± 279,32	12194,11 ± 270,56	5015,96 ± 454,37	2287,61 ²	*	*	*	*
V	5,94 ± 0,48	8,23 ± 1,12	2,13 ± 0,42	12,26 ± 0,50	11,25 ± 1,82	1,86 ²	*	*	*	*
Zn	14,46 ± 1,95	19,62 ± 4,92	11,81 ± 2,38	40,10 ± 1,96	29,58 ± 20,48	2,76 ⁴	150,00	410,00	124,00	271,00

Legenda: BG = *Background*; * - Valores não disponíveis; 1 – Valores de referência para água salgada; 2 – Este estudo; 3 – EIA do Estaleiro Enseada do Paraguaçu (2009); 4 – QUEIROZ; CELINO (2008).

Os valores para as concentrações médias de cromo encontradas neste estudo variaram de 0,07 a 25,40 mg/Kg, nos pontos P 04 e P 01 respectivamente. Os valores dos pontos P 01, P 03, P 05 e P 06 estão acima do *background* da região, mas abaixo dos valores de referência do CONAMA e da NOAA.

Os sedimentos apresentaram valores de concentração média de ferro que variaram de 1781,43 mg/Kg no ponto P 04 a 12184,67 mg/Kg no ponto P 05, sendo este, aliás, o único ponto onde observou-se um valor acima do *background* da região. Para o magnésio, os dados obtidos no ponto P 04 apontaram concentração média mínima (441,95 mg/Kg) e no ponto P 05, a máxima (3040,30 mg/Kg). Assim como Al, Ba e Ca, o Mg apresentou valores acima dos naturais para a região em todos os pontos.

Nos sedimentos estudados, a concentração média de manganês variou de 21,03 mg/Kg no ponto P 06 a 1197,30 mg/Kg no ponto P 04. Para esse metal, os pontos P 01, P 04 e P 05 estão acima do *background* da região, sendo que no ponto P 04 as concentrações alcançam quase 30 vezes os valores naturais. O fato desse ponto está localizado em uma área intensamente antropizada, ao lado do Estaleiro do Paraguaçu, sugere que este seja sua principal fonte de contaminação pontual (WALKER et al., 2005).

A concentração média de mercúrio no sedimento esteve abaixo do LDM nos pontos P 02 e P 03. O teor médio mais elevado foi encontrado no ponto P 06 (0,25 mg/Kg). Os pontos P 02, P 05 e P 06 encontram-se acima do *background* da região, no entanto, apenas o ponto P 06 apresenta valores acima do TEL. Os resultados apresentados pelo EIA do Estaleiro Enseada do Paraguaçu (2009) também indicaram um ponto de contaminação por mercúrio acima do valor de referência no estuário do rio. Logo, a concentração do mercúrio vem sofrendo um certo enriquecimento na região.

Em relação à concentração de níquel no sedimento, o teor médio mais elevado foi encontrado no ponto P 05 (8,02 mg/Kg), enquanto que o ponto P 06 apresentou o menor valor médio (0,20 mg/Kg). Nos pontos P 01 e P 05, observou-se níveis de concentração de níquel acima do valor basal da região, mas esses não ultrapassam os limites indicados pela NOAA e pelo CONAMA.

Os valores para as concentrações de potássio encontradas neste estudo variam de 268,10 a 3293,24 mg/Kg nos pontos P 04 e P 05 respectivamente. Todos os pontos apresentaram valores acima do *background* para esse metal. Para o sódio, os dados obtidos no ponto P 01 apontaram concentração média mínima (240,73 mg/Kg) enquanto que a concentração média mais elevada (12194,11 mg/Kg) foi observada no ponto P 05. Também para esse metal todos os pontos apresentaram valores acima dos valores de referência de *background*.

A concentração média de vanádio nos sedimentos da região em estudo variou de 2,13 mg/Kg no ponto P 04 a 15,42 mg/Kg no ponto P 01. Todos os pontos apresentaram valores acima dos naturais para esse elemento. A concentração de zinco no estudo variou de 11,81 a 40,10 mg/Kg nos pontos P 04 e P 05 respectivamente. Em todos os pontos a concentração de zinco esteve muito acima do *background* da região, porém inferior aos valores de referência estabelecidos pela NOAA e pelo CONAMA.

De maneira geral, a maioria dos metais apresentou certo enriquecimento em relação ao nível de *background* da região. Entretanto, com exceção do Hg, que mostrou concentração acima do TEL para o ponto P 06, os metais analisados no presente trabalho apresentaram concentrações médias inferiores aos valores de referência, quando disponíveis, estabelecidos pela NOAA e pela Resolução CONAMA nº 454/12.

O ponto P 04 – São Roque apresentou as menores concentrações da maioria dos metais estudados, com exceção do Mn. A característica textural mais grossa encontrada nesse ponto pode ter contribuído para esses baixos valores, uma vez que os metais se associam preferencialmente às frações finas do sedimento.

O ponto P 05 – Salinas da Margarida exibiu as maiores concentrações da maioria dos metais estudados. Esse ponto localiza-se na praia da cidade de Salinas da Margarida, muito próximo a um atracadouro de barcos, local propício a vazamentos de óleos combustíveis. Como os elementos metálicos estão presentes na composição de derivados do petróleo, o tráfego de embarcações pode ter contribuído para elevar os valores das concentrações de metais nesse ponto.

6.7. AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO NOS SEDIMENTOS

6.7.1. Fator de Enriquecimento (EF)

Os valores do Fator de Enriquecimento foram calculados de acordo com a equação (1) apenas para os metais que apresentaram alguma concentração acima do LDM. Esses dados são apresentados na tabela 06.

A maioria dos metais exibiu valores de $EF < 1$ (sem enriquecimento) em todos os pontos. O ponto P 01, mostrou pouco enriquecimento ($EF < 3$) para Ba e Mn. O ponto P 02 mostrou pouco enriquecimento ($EF < 3$) apenas para o Zn. Os pontos P 03 e P 05 não apresentaram metais enriquecidos. O ponto P 06 exibiu pouco enriquecimento ($EF < 3$) para Hg, V e Zn.

O ponto P 04 – São Roque mostrou maior enriquecimento antrópico para alguns metais. Como já visto nos tópicos 6.3 e 6.6, esse ponto está localizado ao lado do Estaleiro do Paraguaçu, em uma área possivelmente impactada por escoamentos de fluidos

e resíduos. Esse fato explica o pouco enriquecimento ($EF < 3$) mostrado para Ca e K, o enriquecimento moderado ($EF 3-5$) mostrado para o Zn, o enriquecimento moderadamente severo ($EF 5-10$) exibido pelo Ba e o enriquecimento extremamente severo ($EF 25-50$) exibido pelo Mn nesse ponto.

Hatje et al. (2009) encontrou valores semelhantes para os metais Cu, Pb, Hg, Cr, Ni e Zn na região da baía de Todos os Santos. Fernández-Cadena et al. (2014) também encontrou resultados semelhantes nos manguezais de Estero Salado para os metais V, Cr e Zn, porém mais altos para Co, Ni, Cu e Pb.

Tabela 06 – Fatores de Enriquecimento para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu.

Metais	P 01	P 02	P 03	P 04	P 05	P 06
Ba	1,10	0,45	0,17	5,89	0,13	0,75
Ca	0,43	0,69	0,58	1,00	0,28	0,79
Pb	*	*	*	*	0,03	0,01
Co	0,16	*	*	0,79	0,03	*
Cu	0,17	*	0,07	0,20	0,10	0,03
Cr	0,47	0,19	0,17	0,01	0,24	0,25
Fe	0,09	0,09	0,08	0,16	0,09	0,11
Mg	0,26	0,59	0,56	0,95	0,50	0,46
Mn	1,06	0,21	0,09	23,76	0,10	0,09
Hg	0,08	0,44	*	*	0,11	1,65
Ni	0,29	0,09	0,11	0,10	0,26	0,02
K	0,15	0,82	0,83	1,01	0,95	0,71
Na	0,13	0,36	0,40	0,93	0,33	0,37
V	0,92	0,69	0,61	0,93	0,41	1,01
Zn	0,94	1,14	0,99	3,48	0,91	1,79

Legenda: * - Pontos de concentrações metálicas <LDM.

6.7.2. Índice de Geoacumulação (I_{geo})

Os valores do Índice de Geoacumulação foram calculados de acordo com a equação (2) apenas para os metais que apresentaram alguma concentração acima do LDM. Esses dados são apresentados na tabela 07.

Em geral, o Índice de Geoacumulação mostrou um ambiente mais enriquecido que o Fator de Enriquecimento. A maioria dos metais exibiu valores de $I_{geo} < 1$ em quase todos os pontos. O ponto P 01, mostrou poluição moderada (classe 2) para Ca e Cr e poluição moderada a alta (classe 3) para Al, Ba, Mn, V e Zn. O ponto P 02 mostrou poluição moderada (classe 2) para Al, Ca, K, V e Zn.

O ponto P 03 mostrou poluição moderada (classe 2) para Ca, Mg, K e V e poluição moderada a alta (classe 3) para Al e Zn. O ponto P 04 mostrou poluição moderada

(classe 2) para o Zn, poluição moderada a alta (classe 3) para o Ba e novamente poluição alta a extremamente alta (classe 5) para o Mn.

O ponto P 05 apresentou poluição moderada (classe 2) para Ca, Cr, Ni e Na, poluição moderada a alta (classe 3) para Mg e V e poluição alta (classe 4) para Al, K e Zn. Como visto no tópico 6.6, esse ponto exibiu as maiores concentrações da maioria dos metais estudados, fato corroborado pelos Índices de Geoacumulação. O ponto P 06 exibiu poluição moderada (classe 2) para Al, Ba, Ca e K e poluição moderada a alta (classe 3) para Hg, V e Zn.

Boaventura (2011) encontrou índices de geoacumulação semelhantes para os metais Cr, Mn e Fe, mais baixos para o metal Zn e mais altos para o metal Cu em manguezais da Ilha de Madre de Deus. Silva (2010) também encontrou resultados semelhantes para os metais Cu e Pb e valores mais baixos para Zn nos manguezais da baía de Vitória.

Tabela 07 – Índices de Geoacumulação para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu.

Metais	P 01	P 02	P 03	P 04	P 05	P 06
Al	2,58	1,61	2,26	-0,29	3,41	2,00
Ba	2,72	0,47	-0,27	2,27	0,42	1,59
Ca	1,35	1,07	1,46	-0,28	1,59	1,65
Pb	*	*	*	*	-1,75	-5,58
Co	-0,09	*	*	-0,62	-1,64	*
Cu	0,04	*	-1,54	-2,60	0,07	-3,01
Cr	1,48	-0,78	-0,28	-7,12	1,34	-0,02
Fe	-0,82	-1,80	-1,38	-2,90	-0,13	-1,17
Mg	0,62	0,86	1,42	-0,36	2,42	0,87
Mn	2,66	-0,67	-1,27	4,28	0,14	-1,55
Hg	-0,99	0,43	*	*	0,22	2,72
Ni	0,80	-1,86	-0,87	-3,59	1,45	-3,89
K	-0,12	1,32	1,99	-0,28	3,34	1,49
Na	-0,35	0,14	0,94	-0,40	1,83	0,55
V	2,46	1,09	1,56	-0,39	2,13	2,01
Zn	2,49	1,80	2,24	1,51	3,28	2,84

Legenda: * - Pontos de concentrações metálicas <LDM.

6.7.3. Grau de Contaminação Modificado (mC_d)

Os valores do Grau de Contaminação Modificado foram calculados de acordo com a equação (3) utilizando apenas os metais que apresentaram alguma concentração acima do LDM. Esses dados são apresentados na tabela 08.

Tabela 08 – Grau de Contaminação Modificado para metais em sedimentos do estuário do rio Paraguaçu.

	P 01	P 02	P 03	P 04	P 05	P 06
mC _d	4,34	2,39	3,13	3,53	5,46	3,60

De acordo com a classificação do mC_d, os pontos P 02, P 03, P 04 e P 06 apresentaram um grau moderado de contaminação ($2 \leq mC_d < 4$) e os pontos P 01 e P 05 apresentaram alto grau de contaminação ($4 \leq mC_d < 8$).

Diferentemente do EF e do I_{geo} que são índices simples, ou seja, avaliam a influência de cada contaminante separadamente, o mC_d é um índice integrado, que leva em consideração o grau de contaminação de todos os contaminantes para um mesmo ponto amostral. Ao analisarmos os resultados de um índice simples, podemos ter a impressão de preservação do local, no entanto, quando integramos os dados dos contaminantes, percebemos que o ambiente não se encontra tão preservado (QINGJIE et al., 2008).

Os resultados do mC_d revelam que, o ponto P 05 – Salinas da Margarida apresentou o maior grau de contaminação em relação ao *background* da região, corroborando com os resultados encontrados nesse estudo. O ponto P 02 – Coqueiros mostrou o menor grau de enriquecimento em relação aos valores naturais.

6.8. RESULTADOS ESTATÍSTICOS

Para avaliar de forma integrada como os nutrientes e o tamanho da partícula dos sedimentos influenciam na distribuição dos metais biodisponíveis, a correlação de Pearson foi utilizada, com o objetivo de obter uma indicação da força da relação linear entre as variáveis. Para se identificar grupos de elementos com comportamento similar e o comportamento geral dos dados, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA). O arsênio e o molibdênio não foram incluídos como variáveis nas técnicas estatísticas por apresentarem valores abaixo do LDM em todas as amostras. A tabela 09 mostra a matriz de correlação (r) de Pearson. A classificação dos valores de 'r' foi proposta por Santos (2010).

O padrão de distribuição semelhante do COT, MO e Nt na área de estudo, como visto na tabela 02, foi corroborado pela forte correlação positiva entre essas variáveis. Esse comportamento já era esperado uma vez que o COT e o Nt são compostos constituintes importantes da matéria orgânica. As três também apresentaram alto grau de correlação com fósforo inorgânico. Todas as variáveis de nutrientes, COT, MO, Nt, P_{ass.} e P_{inor.}, apresentaram correlação positiva com as três frações granulométricas mais finas, preferencialmente pela areia muito fina (FERNANDES et al., 2011).

Tabela 09 – Coeficiente de correlação (r) de Person entre as variáveis ambientais. Fortes correlações positivas destacadas em azul e negativas destacadas em vermelho.

	MO	COT	Nt	Pass	Pinor	AM	AF	AMF	ST	AR	Al	Ba	Ca	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Hg	Ni	K	Na	V	Zn
MO	1,00																									
COT	1,00	1,00																								
Nt	0,93	0,93	1,00																							
Pass	0,58	0,59	0,43	1,00																						
Pinor	0,88	0,88	0,80	0,87	1,00																					
AM	-0,74	-0,74	-0,70	-0,79	-0,91	1,00																				
AF	-0,38	-0,38	-0,16	-0,87	-0,65	0,73	1,00																			
AMF	0,83	0,83	0,82	0,70	0,85	-0,61	-0,36	1,00																		
ST	0,27	0,27	0,24	0,70	0,55	-0,28	-0,34	0,71	1,00																	
AR	0,47	0,47	0,56	0,47	0,54	-0,25	-0,07	0,87	0,83	1,00																
Al	0,83	0,83	0,90	0,43	0,70	-0,64	-0,28	0,81	0,22	0,60	1,00															
Ba	-0,07	-0,07	0,03	-0,37	-0,19	0,46	0,74	0,05	0,22	0,28	-0,26	1,00														
Ca	0,63	0,63	0,47	0,58	0,55	-0,36	-0,54	0,72	0,40	0,55	0,70	-0,37	1,00													
Pb	0,49	0,49	0,68	0,01	0,31	-0,41	-0,02	0,42	-0,18	0,30	0,85	-0,36	0,38	1,00												
Co	0,21	0,21	0,39	-0,26	0,08	0,09	0,66	0,21	0,14	0,31	0,03	0,88	-0,40	-0,02	1,00											
Cu	0,85	0,85	0,96	0,28	0,69	-0,52	0,07	0,80	0,28	0,64	0,82	0,28	0,38	0,61	0,58	1,00										
Cr	0,82	0,82	0,89	0,43	0,72	-0,47	-0,05	0,94	0,54	0,85	0,84	0,24	0,59	0,54	0,44	0,93	1,00									
Fe	0,78	0,78	0,87	0,34	0,62	-0,51	-0,17	0,81	0,24	0,66	0,99	-0,17	0,71	0,85	0,08	0,83	0,87	1,00								
Mg	0,66	0,66	0,72	0,33	0,55	-0,65	-0,38	0,54	-0,07	0,29	0,91	-0,58	0,59	0,93	-0,25	0,58	0,55	0,87	1,00							
Mn	-0,42	-0,42	-0,25	-0,75	-0,55	0,48	0,80	-0,59	-0,49	-0,44	-0,53	0,63	-0,89	-0,26	0,66	-0,10	-0,35	-0,51	-0,53	1,00						
Hg	-0,28	-0,28	-0,36	-0,22	-0,43	0,59	0,11	-0,03	0,07	0,18	-0,02	-0,08	0,49	-0,02	-0,44	-0,30	-0,05	0,09	-0,04	-0,40	1,00					
Ni	0,80	0,80	0,96	0,32	0,69	-0,62	-0,06	0,79	0,24	0,63	0,92	0,02	0,42	0,80	0,38	0,94	0,89	0,91	0,78	-0,23	-0,28	1,00				
K	0,54	0,54	0,63	0,21	0,41	-0,55	-0,32	0,41	-0,19	0,19	0,85	-0,62	0,53	0,94	-0,30	0,48	0,44	0,81	0,99	-0,48	0,01	0,70	1,00			
Na	0,41	0,40	0,44	0,11	0,26	-0,46	-0,35	0,20	-0,37	-0,04	0,71	-0,74	0,47	0,86	-0,47	0,28	0,22	0,66	0,93	-0,46	0,07	0,51	0,97	1,00		
V	0,75	0,75	0,71	0,48	0,63	-0,30	-0,15	0,92	0,62	0,84	0,72	0,21	0,79	0,33	0,23	0,75	0,91	0,78	0,41	-0,54	0,26	0,66	0,30	0,12	1,00	
Zn	0,62	0,62	0,67	0,13	0,36	-0,25	-0,07	0,63	0,06	0,52	0,89	-0,22	0,77	0,83	-0,09	0,64	0,71	0,93	0,82	-0,52	0,39	0,73	0,81	0,72	0,71	1,00

Legenda: MO = Matéria orgânica; COT = Carbono orgânico total; Nt = Nitrogênio total; P_{ass} = Fósforo assimilável; P_{inor} = Fósforo inorgânico; AG = areia grossa; AM = areia média; AF = Areia fina; AMF = Areia muito fina; ST = Silte; AR = Argila.

Os metais, em sua maioria, apresentaram correlações positivas com os nutrientes, Evidenciando possível controle da matéria orgânica sobre a biodisponibilidade e toxicidade dos metais em ambientes aquáticos. Al, Cu, Cr, Fe e Ni mostraram as correlações positivas mais fortes, uma possível indicação de que esses metais estão sendo fixados neste ecossistema por processos geoquímicos relacionados à complexação organo-metálica (MWANAMOKI et al., 2014).

Apenas Ba, Co, Mn e Hg apresentaram alguma correlação negativa com os nutrientes, sugerindo que a deposição desses metais não é controlada primariamente pelos nutrientes no estuário do rio Paraguaçu. Entretanto nenhuma destas correlações mostrou-se forte (ZAHRA, 2014).

As três frações granulométricas mais finas obtiveram o maior número de correlações positivas com os metais, do mesmo modo que ocorreu com os nutrientes, corroborando a tendência dos metais ficarem adsorvidos nas frações mais finas do sedimento (FERNANDES et al., 2011). No entanto, a areia muito fina mostrou-se mais dominante que o silte e a argila, na retenção de metais e nutrientes, demonstrado pela maior força das suas correlações positivas. Esse fato ajuda a explicar a baixa concentração de metais no ponto P 04, o qual obteve o menor percentual de areia muito fina (1,07%).

Observou-se que os teores de Al e Fe apresentaram uma significativa correlação com a maioria dos outros metais (Pb, Cu, Cr, Mg, Ni, K e Zn), condição essa, de acordo com Aloupi e Angelidis (2001), necessária para que um elemento seja usado como elemento normalizador, indicando que esses elementos fazem parte da constituição natural dos sedimentos da região. De fato, minerais do grupo caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) são abundantes no local estudado (RAMOS, 1993).

As elevadas correlações positivas entre Pb, Na, Mg e K mostram uma maior relação do Pb com a água marinha, rica em Na, Mg e K. O mesmo ocorre com o Cu, Cr e Ni sugerindo que esses metais estejam sendo influenciados pelos mesmos processos de transporte e fixação (LIU et al., 2014).

Outras correlações positivas fortes como entre o Mg, Fe, K e Zn podem indicar que o Zn e o K estejam relacionados a presença de minerais ferromagnesianos. Uma elevada correlação positiva também foi observada entre Pb e Zn (0,83). Em geral esses elementos ocorrem no mesmo tipo de rocha mãe (MESTRINHO, 1998; KLEIN; DUTROW, 2012; SILVA, 2013).

A única correlação forte (-0,89) negativa entre metais foi apresentada entre Ca e Mn, indicando que esses metais possuem fontes distintas e processos completamente diferentes de transporte, deposição e adsorção (SURESH et al., 2012).

A Análise de Componentes Principais (figura 13) permitiu a definição das principais variáveis desse estudo, as quais foram a areia muito fina, os metais Al, Ba, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni e o nitrogênio total, além de agrupar os pontos amostrais de acordo com a similaridade entre as variáveis ambientais associadas a estes. A soma dos dois fatores explicou 72,50% da variabilidade dos dados. É possível identificar a formação de quatro grupos, bem como avaliar os componentes que influenciaram a formação dessas relações espaciais:

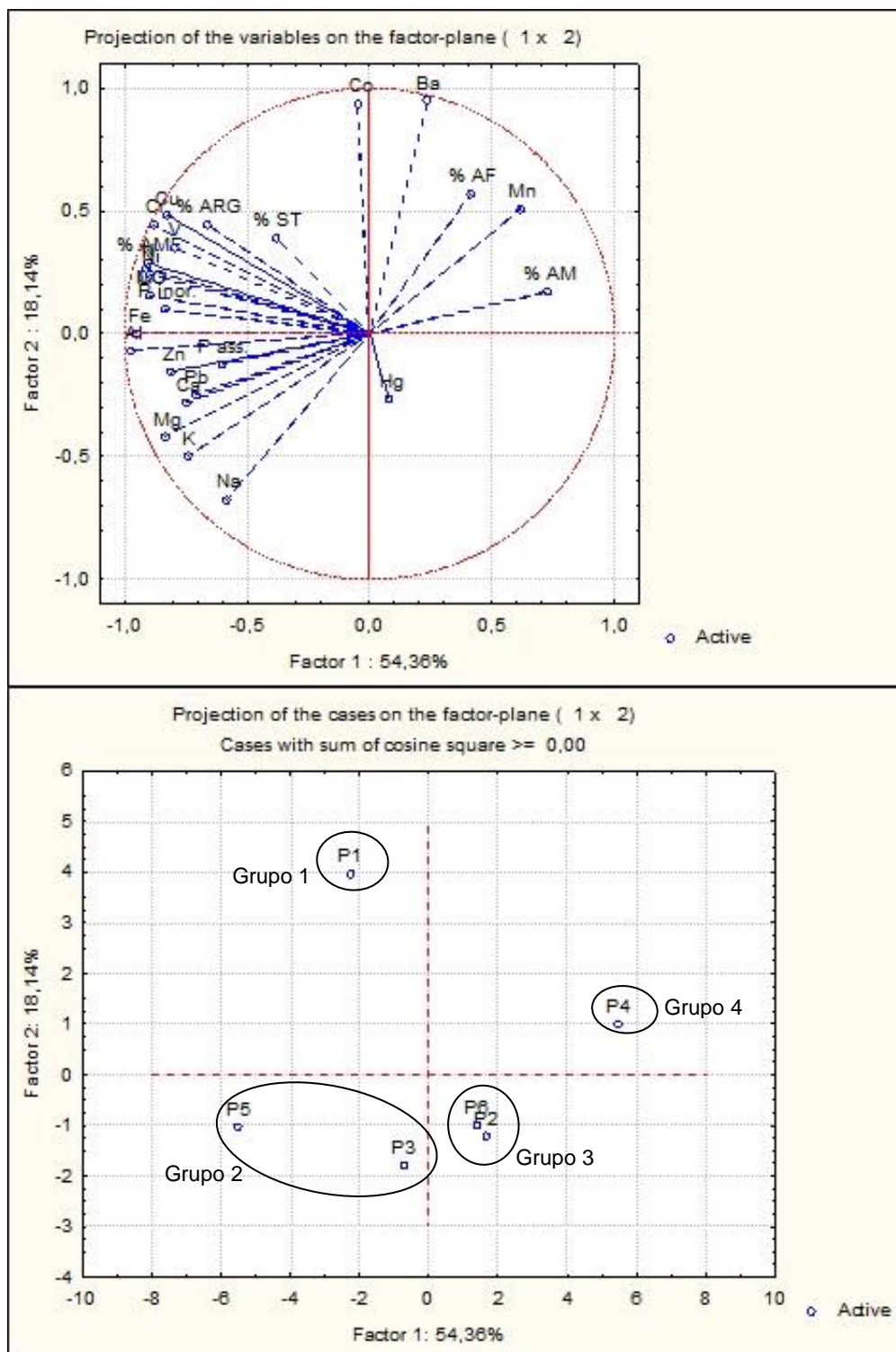
Grupo 1: Constituído pelo ponto P 01. Formado em função dos metais Ba e Co, sendo o bário o parâmetro melhor representado. De fato, esses metais apresentaram elevada correlação positiva entre si (0,88) de acordo com a correlação de Pearson e ambos possuem suas maiores concentrações nesse ponto, além de estarem acima do nível de *background* da região nesse local. Esse resultado pode estar relacionado a geologia da estação de amostragem, que é bordejada por rochas ígneas, principalmente do tipo granito, as quais já foram relacionadas a presença de bário. Além disso, ambos os metais desse grupo associam-se a minerais de enxofre.

Grupo 2: Formado pelos pontos P 03 e P 05, agrupados com base nos nutrientes (MO, COT, Nt, P_{ass} e P_{inor}), nas frações granulométricas areia muito fina, silte e argila e na maioria dos metais (Al, Ca, Pb, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, K, Na, V e Zn). As associações desse grupo confirmam resultados anteriores de que a biodisponibilidade dos metais em sedimentos é influenciada principalmente pelo conteúdo de matéria orgânica e pela granulometria mais fina (FERNANDES et al., 2011; FAN, et al., 2014; MOREIRA, 2014; MWANAMOKI, et al., 2014; ZAHRA et al, 2014).

Grupo 3: Formado pelos pontos P 02 e P 06, sendo que o fator que os isolaram dos demais foi o Hg, que não obteve boa representação no PCA e se manteve distante dos demais parâmetros analisados. Nestas duas estações de amostragem ocorreram as maiores concentrações de mercúrio, cujos níveis estão acima do *background* da área.

Grupo 4: Formado apenas pelo ponto P 04, em função da areia média, areia fina e do Mn. De acordo com a correlação de Pearson esse metal apresenta seu maior coeficiente de correlação positiva (0,80) com a areia fina e aproxima-se desse parâmetro no gráfico da PCA, sugerindo que sua biodisponibilidade no local seja influenciada por essa fração granulométrica. Além disso, o resultado da PCA evidencia a presença diferenciada de *input* desse metal na região, já sinalizada pelos índices de poluição aplicados (FERNANDES; NAYAK, 2014).

Figura 13 – PCA para integração dos dados obtidos a partir das amostras de sedimento do estuário do Paraguaçu.



7. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo de sedimentos provenientes do estuário do rio Paraguaçu, tentando avaliar possíveis relações existentes entre os teores de metais biodisponíveis, a característica granulométrica e quantidade de nutrientes incorporada aos sedimentos. Na avaliação da contribuição antrópica para a concentração metálica foram aplicados índices de contaminação. Podem ser destacados os seguintes aspectos, já discutidos ao longo do trabalho:

- As análises estatísticas mostraram que a fração granulométrica areia muito fina determinou a distribuição da maioria dos metais neste ambiente. Além disso, comprovaram a correlação existente entre a biodisponibilidade de metais e o teor de matéria orgânica presente no sedimento.

- A maioria dos metais mostrou enriquecimento em relação ao nível de background da área.

- Os índices Igeo e mCd mostraram maior sensibilidade para o estudo da poluição da área do que o EF, indicando um ambiente mais enriquecido por metais. Os resultados do mCd, que compara a contaminação total entre pontos, apresentaram graus variando de moderada à alta contaminação, enquanto que o EF apontou pouco ou nenhum enriquecimento para os metais estudados.

- Em relação aos valores de referência, os metais analisados apresentaram concentrações médias abaixo dos valores de TEL e PEL estabelecidos pela NOAA e dos níveis propostos pela Resolução CONAMA nº 454/12, com exceção do Hg, que exibiu concentração acima do TEL para o ponto P 06 – Salinas da Margarida.

- O ponto P 04 – São Roque apresentou as menores concentrações da maioria dos metais estudados, com exceção do Mn. Para esse metal, os índices simples, EF e Igeo, indicaram a classificação com enriquecimento extremamente severo, e poluição alta a extremamente alta, respectivamente. Esse fato pode ter ocorrido pela proximidade do ponto com o Estaleiro do Paraguaçu, área de intensa atividade petrolífera. Em relação aos demais metais, a baixa porcentagem de areia muito fina apresentada por esse ponto pode ter contribuído para seus baixos valores, uma vez que os metais se associaram preferencialmente a essa fração granulométrica. A correlação de Pearson e a PCA corroboraram essas informações.

- O ponto P 05 – Salinas da Margarida exibiu as maiores concentrações da maioria dos metais estudados. Esse ponto apresentou maior valor do mCd, sendo classificado como alto grau de contaminação. Sua localização, muito próxima a um atracadouro de barcos na praia da cidade de Salinas da Margarida, pode ter contribuído para o enriquecimento metálico,

pois é um local propício a deposição sedimentar na BTS e também a vazamentos de óleos combustíveis destas embarcações, que podem ser enriquecidos com metais. As análises estatísticas integradas também foram relevantes para a confirmação destas informações.

Deve-se levar em consideração o fato de que, apesar de extrações parciais serem largamente utilizadas para avaliar a biodisponibilidade de metais em sedimento, essas ferramentas não são 100% eficazes para determinar com exatidão a fração biodisponível dos metais, principalmente, em função da não especificidade dos extratores. Assim, é importante, se possível, utilizar outras diferentes técnicas para avaliar o possível enriquecimento de metais no ambiente. Desse modo, os resultados do presente trabalho servem para dar uma noção do grau de disponibilidade dos metais na área estuarina do Paraguaçu, além de contribuir com informações para o banco de dados para o monitoramento ambiental desse rio.

Para a continuidade e complementação da linha desta pesquisa sugere-se para futuros trabalhos: um monitoramento com maior número de amostras e com variabilidade sazonal, estudos mineralógicos dos sedimentos, estudos de isótopos para tentar determinar a origem dos metais e estudos dos organismos bentônicos quanto à bioacumulação dos metais avaliados.

8. REFERÊNCIAS

- ABAL. **Fundamentos e Aplicações do Alumínio**. São Paulo: ABAL, 2007. 69 p.
- ABRAHIM, G. M. S.; PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environment Monitoring Assessment**, v. 136, n. 1-3, p. 227-238, 2008. Disponível em: <http://link.springer.com/journal/10661/136/1/page/1>>. Acesso 03 dez. 2013.
- AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007. Disponível em: <http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/issue/view/40> >. Acesso 17 abr. 2014.
- ALEXANDRE, J.R.; OLIVEIRA, M. L. F.; SANTOS, T. C.; CANTON, G. C.; CONCEIÇÃO, J. M.; EUTROPIO, F. J.; CRUZ, Z. M. A.; DOBBSS, L. B.; RAMOS, A. C. Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. **Natureza on line**, v. 10, n. 1, p. 23-28, jan-mar. 2012. Disponível em: <http://www.naturezaonline.com.br/natureza/busca/resultado.asp>>. Acesso 11 mar. 2014.
- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M. O.; Normalization to lithium for the assessment of metal contamination in coastal sediment cores from the Aegean Sea, Greece. **Marine Environmental Research**, v. 52, n. 1, p. 1-12, jul. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/01411136/52/1> >. Acesso 23 jun. 2014.
- ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA**. 2003. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, v. 101, p. 187-197, 1976.
- ASSIS, R. A. **Aperfeiçoamento e aplicações de uma metodologia para análise de especiação de arsênio por eletroforese capilar com detector de ICPMS**. 2006. 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Chemistry: Molecules, Matter and Change**. 3. ed. Nova York: W. H. Freeman and Company, 1997. 886 p.

BARROS, F.; HATJE, V.; FIGUEREDO, M. B.; MAGALHÃES, W. F.; DÓREA, H. S.; EMÍDIO, E. S. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 4, p. 753-762, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/02727714/78/4>>. Acesso 17 fev. 2014.

BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. **Environment International**, v. 48, p. 84-101, nov. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01604120/48>>. Acesso 25 ago. 2013.

BERGMAN, B. G.; BUMP, J. K. Mercury in aquatic forage of large herbivores: Impact of environmental conditions, assessment of health threats, and implications for transfer across ecosystem compartments. **Science of the Total Environment**, v. 479-480, p. 66-76, maio 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00489697/479/supp/C>>. Acesso 23 mar. 2014.

BOAVENTURA, S. F. **Distribuição de metais traço em superfície no município de Madre de Deus, Bahia**. 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARKE, J.; MAKINOF, T.; KIRKHAMG, M. B.; SCHECKELH, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?. **Journal of Hazardous Materials**, v. 266, p. 141-166, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894/266>>. Acesso 25 fev. 2014.

BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. Em: SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (Ed.(s)). **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assesment of Delayed and Non-Linear Responses**. Berlin: Springer, 1995. p. 87-102.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 454**, de 01 de novembro de 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso 31 maio 2014.

BUBB, J. M.; LESTER, J. N. The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. **Science of the Total Environment**, v. 100, p. 207-233, mar. 1991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00489697/100>>. Acesso 18 abr. 2014.

CALDEIRA, J. P. E. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de magnésio para a indústria automóvel**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia De Lisboa. Lisboa, 2011.

CAMPANELI, L. B. **Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do Sul e rio Imbé por meio de plantas de *Eichhornia crassipes* (mart.) Solms (aguapé), sétton e sedimento**. 2008. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2008.

CARICCHIO, C. **Baía de Camamu: uma provável área de referência?** 2008. 53 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.

CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M.; KEMPER, W. D. Specific Surface. Em: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods**. Madison: American Society of Agronomy—Soil Science Society of America, 1986. p. 413-423.

CARVALHO, J. B. **Caracterização morfoestratigráfica do preenchimento sedimentar da Baía de Iguape, Bahia – Influência das variações eustáticas do nível do mar e atividades tectônicas recentes**. 2000. 125 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2000.

CASAL, F. S. C.; SOUTO, F. J. B. “*Adonde é o aposento do pescado?*”: ecozoneamento do manguezal na pesca artesanal de crustáceos da Reserva Extrativista Marinha da Baía do Iguape, Maragogipe – Bahia. **Sitientibus - Série Ciências Biológicas**, v. 11, n. 2, p. 143-151, 2011. Disponível em: <<http://pkp.uefs.br/ojs/index.php/sitientibusBiologia/article/view/105/136>>. Acesso 19 fev. 2014.

CETESB. **FIT – Ficha de Informação Toxicológica**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorio/109-informacao>>. Acesso 03 mar. 2014.

CHERUBINI, F.; RAUGEI, M; ULGIATI, S. LCA of magnesium production: Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 8-9, p. 1093-1100, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/09213449/52/8-9>>. Acesso 17 mar. 2014.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: O efeito na cadeia trófica**. 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais: Geologia Ambiental e Conservação de

Recursos Naturais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2006.

CRICHTON, R. R. Molybdenum, Tungsten, Vanadium and Chromium. Em: CRICHTON, R. R (A.) **Biological Inorganic Chemistry: An Introduction**. Amsterdã: Elsevier B.V, 2008. p. 279-296.

DENOYELLE, M.; JORISSEN, F. J.; MARTIN, D.; GALGANI, F.; MINÉ, J. Comparison of benthic foraminifera and macrofaunal indicators of the impact of oil-based drill mud disposal. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 2007-2021, nov. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0025326X/60/11>>. Acesso 06 mar. 2014.

DIAS, N. S.; BLANCO, F. F. Efeitos dos sais no solo e na planta. Em: GHEYI, H. R.; DIAS, N. S.; LACERDA, C. F. (Ed.(s)). **Manejo da salinidade na agricultura: Estudos básicos e aplicados**. Fortaleza, INCT Sal, 2010. p. 132-144.

DOMINGUES, I.; OLIVEIRA, R.; LOURENÇO, J.; GRISOLIA, C. K.; MENDO, S.; SOARES, A. M. V. M. Biomarkers as a tool to assess effects of chromium (VI): Comparison of responses in zebrafish early life stages and adults. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 152, n. 3, p. 338-345, set. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/15320456/152/3>>. Acesso 11 mar. 2014.

US.EPA. **Method U.S EPA 3051A. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils**. Revision 1, Feb. 2007.

ESTUDO DE IMPACTO AMBIENTAL – EIA, **Estaleiro do Paraguaçu**. Salvador, 2009.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2006. 306 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise Químicas para a avaliação de fertilidade do solo**. 2 ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2009. 627 p.

FAN, W.; XU, Z.; WANG, W.-X. Metal pollution in a contaminated bay: Relationship between metal geochemical fractionation in sediments and accumulation in a polychaete. **Environmental Pollution**, v. 191, p. 50-57, ago. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/02697491/191/supp/C>>. Acesso 18 jun. 2014.

FARIAS, C. O. **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ**. 2006. 301 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) –

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

FERNANDES, L.; NAYAK, G. N. Characterizing metal levels and their speciation in intertidal sediments along Mumbai coast, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 79, n. 1-2, p. 371-378, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0025326X/79>>. Acesso 18 jul. 2014.

FERNANDES, L.; NAYAK, G. N.; ILANGO VAN, D.; BOROLE, D. V. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 91, n. 3, p. 388-399, fev. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/02727714/91/3>>. Acesso 23 jun. 2014.

FERNÁNDEZ-CADENA, J. C.; ANDRADE, S.; SILVA-COELLO, C. L.; IGLESIA, R. De la. Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. **Marine Pollution Bulletin**, v. 82, n. 1-2, p. 221-226, maio 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0025326X/82/1>>. Acesso 23 jun. 2014.

FLIS, S. E.; GLENN, A.R.; DILWORTH, M.J. The interaction between aluminium and root nodule bacteria. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 25, n. 4, p. 403-417, abr. 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00380717/25/4>>. Acesso 25 fev. 2014.

FLORA, A. P.; BRUGGER, B. P.; SANTOS, F. R.; COUTO, F. P.; NEGRÃO, R. G. **Estresse nutricional em plantas**. 2010. Disponível em: <<http://www.webartigos.com/artigos/estresse-nutricional-em-plantas/34518/>>. Acesso 10 abr. 2014.

GAO, F.; NIE, Z.; WANG, Z.; GONG, X.; ZUO T. Assessing environmental impact of magnesium production using Pidgeon process in China. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 3, p. 749-754, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/10036326/18/3>>. Acesso 17 mar. 2014.

GAO, X.; ZHOU, F.; CHEN, C. A. Pollution status of the Bohai Sea: An overview of the environmental quality assessment related trace metals. **Environment International**, v. 62, p. 12-30, jan. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01604120/62>>. Acesso 03 dez. 2013.

GARCIA, K. S.; ANUNCIAÇÃO, D. S.; JESUS, G. M. de; GOMES, J. M. P.; SOARES, S. A. R.; GARCIA, R. J. L. Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte. Em: CELINO, J. J.; HADLICH, G.

M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C. (Org. (s)). **Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade**. Salvador: Edufba. No prelo.

GARRISON, T. **Fundamentos de Oceanografia**. Tradução: Miyaji, C.; Lima, E. P.; Neto, G. F. A.; Gallerani, G.; Moser, G. A. O.; Leonardo, M. F.; Barros, M. O.; Harkot, P. F. G.; Almeida, R. A. F. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 426 p. Título Original: Essentials of oceanography.

GENZ, F. **Avaliação dos efeitos da barragem Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do rio Paraguaçu e Baía de Iguape**. 2006. 266 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2006.

GENZ, F.; LESSA, G. C.; CIRANO, M. Vazão mínima para estuários: um estudo de caso no rio Paraguaçu/BA. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 3, p. 73-82, jul.-set. 2008. Disponível em: <<http://www.abrh.org.br/SGCv3/index.php?PUB=1;ID=14;PUBLICACAO=RBRH;VOLUME=13;NUMERO=3>>. Acesso 27 dez. 2013.

GRESENS H.L. 1967. **Composition-volume relationships of metassomatism**. Chem Geol 2: 47-65.

GROBLER, D. G. Copper poisoning in wild ruminants in the Kruger National Park: Geobotanical and environmental investigation. **Onderstepoort Journal of Veterinary Research**, v. 66, p. 81-93, 1999. Disponível em: <<http://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/19934/14grobler1999.pdf?sequence=1>>. Acesso 20 fev. 2014.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C.; CARVALHO, G. C.; ANDRADE, J. B. Contaminação química. Em: HATJE, V.; ANDRADE, J. B. (Org.(s)). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, 2009. p. 243-297.

IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=ba>>. Acesso 17 fev. 2014.

IBGE. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira**. Rio de Janeiro: IBGE, 2012. 275 p.

JESUS, R. S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

JOHN, D. A.; LEVENTHAL, J. S. Bioavailability of metals. Em du Bray, E. A. (Ed.). **Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models**,

Denver, Colorado. 1995. U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Open-File Report. p. 10-18.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Tradução de Rualdo Menegat. Porto Alegre: Bookman, 2012. 715 p. Título original: Manual of mineral science.

LEÃO, Z. M. A. N.; DOMINGUEZ, J. M. L. Tropical Coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, n. 1-6, p. 112-122, jan.-jun. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0025326X/41/1>>. Acesso 28 jan. 2014.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-guaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. 215 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações e dos Materiais) – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

LESSA, G.; DIAS, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 1, n. 2, p. 84-97. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/abequa/issue/view/959>>. Acesso 17 abr. 2014.

LI, M.; ZHU Q.; HU, C.; CHEN L.; LIU Z.; KONG Z. Cobalt and manganese stress in the microalga *Pavlova viridis* (Prymnesiophyceae): Effects on lipid peroxidation and antioxidant enzymes. **Journal of Environment Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1330-1335, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/10010742/19/11>>. Acesso 07 mar. 2014.

LIRA, V. F.; SANTOS, G. A. P.; DERYCKE, S.; LARRAZABAL, M. E. L.; FONSÊCA-GENEVOIS, V. G.; MOENS, T. Effects of barium and cadmium on the population development of the marine nematode *Rhabditis* (*Pellioditis*) marina. **Marine Environmental Research**, v. 72, n. 4, p. 151-159, out. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01411136/72/4>>. Acesso 06 mar. 2014.

LIU, J.; WU, H.; FENG, J.; LI, Z.; LIN, G. Heavy metal contamination and ecological risk assessments in the sediments and zoobenthos of selected mangrove ecosystems, South China. **Catena**, v. 119, p. 136-142, ago. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03418162/119/supp/C>>. Acesso 21 jun. 2014.

MANSOURI, K.; CONSONNI, V.; DURJAVA, M. K.; KOLAR, B.; ÖBERG, T.; TODESCHINI, R. Assessing bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers for aquatic species by QSAR modeling. **Chemosphere**, v. 89, n. 4, p. 433-444, out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00456535/89/4>>. Acesso 27 abr. 2014.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 121 p. (Cadernos de referência ambiental, v. 7).

McMAHON, R. F.; BOGAN, A. E. Mollusca: Bivalvia. Em: THORP, J. H.; COVICH, A. P. (Ed.(s)). **Ecology and Classification of North American Freshwater Invertebrates**. San Diego: Academic Press, 2001. p. 331-429.

MERLINO, L. C. S. **Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo que recebeu lodo de esgoto por onze anos consecutivos**. 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Produção Animal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2010.

MESTRINHO, S.S.P. **Estudo do comportamento geoquímico dos metais pesados nos sedimentos da região estuarina do rio Paraguaçu – Bahia**. 1998. 158 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

MILAZZO, A. D. D. **Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

MONTEIRO, T. H.; VANNUCCHI, H. **Magnésio**. São Paulo: ILSI Brasil, 2010. 20 p. (Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes, v. 16).

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência da Mamona (*Ricinus communis*, L.) na Fitorremediação de solo contaminado por metais pesados da Plumbum Ltda., em Santo Amaro da Purificação, Bahia**. 2006. 118 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas – Meio Ambiente) - Faculdade de Tecnologia e Ciências de Salvador, FTC. Salvador, 2006.

_____. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2011. 163 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

_____. **Investigação dos possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na baía de Todos os Santos e no sul da Bahia: osa como uma ferramenta norteadora**. 2014. 207 f. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental, Hidrologia e dos Recursos Hídricos) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

MÜLLER G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. **Umschau**, v. 79, p. 778–783, 1979.

MWANAMOKI, P. M.; DEVARAJAN, N.; THEVENON, F.; BIRANE, N.; ALENCASTRO, L. F. de; GRANDJEAN, D.; MPIANA, P.T.; PRABAKAR, K.; MUBEDI, J. I.; KABELE, C. G.; WILDI, W.; POTÉ, J. Trace metals and persistent organic pollutants in sediments from river-reservoir systems in Democratic Republic of Congo (DRC): Spatial distribution and potential ecotoxicological effects. **Chemosphere**, v. 111, p. 485-492, set. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00456535/111/supp/C>>. Acesso 20 jun. 2014.

NIYOGI, S.; BRIX, K. V.; GROSELL, M. Effects of chronic waterborne nickel exposure on growth, ion homeostasis, acid-base balance, and nickel uptake in the freshwater pulmonate snail, *Lymnaea stagnalis*. **Aquatic Toxicology**, v. 150, p. 36-44, maio 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0166445X/150/supp/C>>. Acesso 07 abr. 2014.

OLIVEIRA, B. R. **Avaliação dos metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, TO**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, L. A. M.; SOUZA, A. E. Potássio. Em: DNPM. **Balanço Mineral Brasileiro**. 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361>. Acesso 07 abr. 2014.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu – Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009. Disponível em: <<http://siaiweb06.univali.br/seer/index.php/bjast/issue/view/157>>. Acesso 18 abr. 2014.

OLIVEIRA, R. C. B.; MARINS, R. V. Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, jun. 2011. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/171>>. Acesso 14 abr. 2014.

PEIXOTO, E. M. A. Potássio. **Química Nova na Escola**, v. 19, p. 47, maio 2004. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc19/>>. Acesso 08 abr. 2014.

PEREIRA, M. C. N. **Composição do Comitê da Bacia Hidrográfica do rio Paraguaçu - BA: análise da origem geográfica e do setor econômico representado por seus membros como fatores intervenientes na gestão participativa de recursos hídricos**. 2008. 203 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2008.

QINGJIE, G.; JUN, D.; YUNCHUAN, X.; QINGFEI, W.; LIQIANG, Y. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. **Journal of China University of Geosciences**, v. 19, n. 3, p. 230-241, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/10020705/19/3>>. Acesso 5 dez. 2013.

QUEIROZ, A. F. de S. **Estudos Geoquímicos e Sedimentológicos no Manguezal do Estuário do Rio Jacuípe – Camaçari – Bahia**. 1989. 227 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 1989.

QUEIROZ, A. F.; CELINO, J. J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. Em: QUEIROZ, A. F.; CELINO, J. J. (Org.(s)). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. p. 39-58.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização nos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. 239 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

QUITÉRIO, S. L.; MOREIRA, F. R.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; ARAÚJO, U. C.; MATTOS, R. C. O. C. Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 22, n. 9, p. 1817-1823, set. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_issuetoc;pid=0102-311X20060009;lng=pt;nrm=iso>. Acesso 17 fev. 2014.

RAMAKRISHNAN, S.; KOLTUN, P. Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 42, n. 1, p. 49-64, ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/09213449/42/1>>. Acesso 17 mar. 2014.

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) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 1993.

REGOLI, L.; TILBORG, W. V.; HEIJERICK, D.; STUBBLEFIELD, W.; CAREY, S. The bioconcentration and bioaccumulation factors for molybdenum in the aquatic environment from natural environmental concentrations up to the toxicity boundary. **Science of the Total Environment**, v. 435-436, p. 96-106, out. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00489697/435/supp/C>>. Acesso 27 abr. 2014.

REID, S. D. Physiological impact of acute molybdenum exposure in juvenile kokanee salmon (*Oncorhynchus nerka*). **Comparative Biochemistry and Physiology Part C**, v. 133, n. 3, p. 355-367, nov. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/15320456/133/3>>. Acesso 23 mar. 2014.

RELATÓRIO DE IMPACTO AO MEIO AMBIENTE – RIMA, Estaleiro do Paraguaçu. Salvador, 2009.

RIBEIRO, C. M. C. M. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região**. 2006. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) - Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho. Braga, 2006.

RODRIGUES, S. M. **Determinação dos teores de metais-traço: cobre, chumbo e zinco nos sedimentos superficiais de uma bacia de pequeno porte do cerrado piauiense**. 2012. 56 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Universidade Federal do Piauí. Bom Jesus, 2012.

ROSSETTI, D. F.; BEZERRA, F. H. R.; DOMINGUEZ, J. M. L. Late Oligocene–Miocene transgressions along the equatorial and eastern margins of Brazil. **Earth-Science Reviews**, v. 123, p. 87-112, ago. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00128252/123>>. Acesso 11 fev. 2014.

SALLES, R. P. **A sedimentação no Canal do Paraguaçu**. 2010. 43 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.

SAMPAIO, A. C. S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto Paraguai**. 2003. 66 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2003.

SANTANA, E. Q. **Determinação de macroelementos, oligoelementos e contaminantes metálicos em própolis, por espectrofotometria de absorção atômica em chama e em forno de grafite**. 2004. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, 2004.

SANTOS, C. 2007. **Estatística Descritiva** - Manual de Auto-aprendizagem. 2. ed. Lisboa: Edições Sílabo, 2010. 312 p.

SANTOS, E. R. **Caracterização química, microbiológica e toxicidade do lodo de esgoto da estação mangueira, Pernambuco, Brasil**. 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco. Recife, 2009.

SANTOS, L. O. **Disponibilidade de elementos químicos em apicuns e em sedimentos e folhas de manguezais do município de Madre de Deus, Bahia, Brasil**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2013.

SHERMAN, D. M. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 118, p. 85-97, out. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00167037/118/supp/C>>. Acesso 27 fev. 2014.

SHUQAIR, S. M. S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná**. 2002. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências: Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

SIGG, L. Redox Potential Measurements in Natural Waters: Significance, Concepts and Problems. Em: SCHÜRING, J.; SCHULZ, H.D.; FISCHER, W.R.; BÖTTCHER, J.; DUIJNISVELD, W.H.M. (Ed.(s)). **Redox: Fundamentals, Processes and Applications**. Berlim: Springer, 2000. p. 1-12.

SILVA, B. C. E. Chumbo. Em: DNPM. **Balanço Mineral Brasileiro**. 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361>. Acesso 05 mar. 2014.

SILVA, C. S. **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona intermareal na Baía de Todos Santos – Bahia**. 2011. 66 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

SILVA, E. S. **Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção sequencial (SIA) para a determinação de vanádio em águas**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica Ambiental) – Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto. Porto, 2008.

SILVA, L. B. **Avaliação de metais traço e de algumas características geoquímicas em sedimentos superficiais e testemunhos da baía de Vitória, ES**. 2010. 173 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2010.

SILVA, S. C. **Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã – São Paulo): histórico por meio da geocronologia do ^{210}Pb , biodisponibilidade e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos.** 2013. 166 f. Tese (Doutorado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

SNODGRASS, W. J. Distribution and behaviour of nickel in the aquatic environment. Em: NRIAGU, J. O. (Ed.). **Nickel in the Environment**. Nova York: John Wiley & Sons Inc., 1980. p. 203-274.

SONG, Y.; CHOI, M. S.; LEE, J. Y.; JANG, D. J. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 482-483, p. 80-91, jun. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00489697/482-483>>. Acesso 20 abr. 2014.

SULLIVAN, P. J.; AGARDY, F. J.; CLARK, J. J. J. **The Environmental Science of Drinking Water**. 1. ed. Burlington: Elsevier B.V, 2005. 368 p. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750678766>>. Acesso 28. fev. 2014.

SURESH, G.; SUTHARSAN, P.; RAMASAMY, V.; VENKATACHALAPATHY, R. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 84, p. 117-124, nov. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/01476513/84/supp/C>>. Acesso 24 jun. 2014.

TINÔCO, A. A. P. **Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto – MG.** 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008.

TOGNON, A. L. **Quantificação e avaliação da bioacessibilidade in vitro de micro e macroelementos em frutas, hortaliças e cereais.** 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2012.

TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.** 2003. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências Biologia Comparada) – Departamento de Biologia, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2003.

TORRES, R. F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura.** 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

TRINDADE, M. C. L. F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. 2011. 62 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

TURNLUND, J. R.; FRIBERG, L. T. Molybdenum. Em: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. (Ed.(s)). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. Burlington: Elsevier B.V, 2007. p. 731-741.

VAROL, M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 355-364, nov. 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894/195>>. Acesso 31 maio 2014.

VIEIRA, L. M. O pantanal e a contaminação por mercúrio. **Artigo de Divulgação na Mídia**, Embrapa Pantanal, Corumbá-MS, n. 73, p.1-4, dez. 2004.

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. **Chemosphere**, v. 48, n. 7, p. 645–651, ago. 2002. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00456535/48/7>>. Acesso 26 abr. 2014.

WALKER, G. M.; HANNA, J-A.; ALLEN, S. J. Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2422–2428, jun. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00431354/39/11>>. Acesso 28 jul. 2014.

WALTON, J. R. Bioavailable Aluminum: Its Effects on Human Health. Em: NRIAGU, J. O. (Ed.). **Encyclopedia of Environmental Health**. Burlington: Elsevier B.V, 2011. p. 331-342.

_____. Bioavailable Aluminum: Its Metabolism and Effects on the Environment. Em: NRIAGU, J. O. (Ed.). **Encyclopedia of Environmental Health**. Burlington: Elsevier B.V, 2011. p. 343-352.

ZAHRA, A.; HASHMI, M.Z.; MALIK, R.N.; AHMED, Z. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, p. 925-933, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00489697/470>>. Acesso 05 dez. 2013.

ZHENG, G.-H.; LIU, C.-M.; SUN, J.-M.; FENG, Z.-J.; CHENG, C. Nickel-induced oxidative stress and apoptosis in *Carassius auratus* liver by JNK pathway. **Aquatic Toxicology**, v. 147, p. 105-111, fev. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/journal/0166445X/147/supp/C>>. Acesso 07 abr. 2014.

APÊNDICES

Apêndice A - Parâmetros físico-químicos da água na área de estudo

Pontos	Hora	Parâmetros físico-químicos				
		pH	Eh (mV)	Temp. (°C)	Salinidade	OD (mg/L)
P 01 – Cachoeira/São Félix	10:42	8,08	-66,1	25,3	0	6,24
P 02 – Coqueiros	12:05	8,25	-77,6	25,1	20	8,00
P 03 – Maragogipe	13:00	8,10	-72,0	28,4	27	7,02
P 04 – São Roque	16:00	8,11	-69,0	24,0	30	6,72
P 05 – Salinas da Margarida	17:25	7,56	-38,3	25,2	35	5,44
P 06 – Salinas da Margarida	18:00	--	--	--	--	--

Apêndice B - Concentrações de metais, As e P inorgânico para amostras da região estuarina do rio Paraguaçu.

Amostras	Al	As	Ba	Ca	Pb	Co	Cu	Cr	Fe	P	Mg	Mn
RPG 1.1	5631,6157	< LDM	113,9314	2087,3040	< LDM	3,9730	9,3970	29,2977	8517,1918	438,7046	975,9636	516,4067
RPG 1.2	4713,0078	< LDM	88,8097	1591,7172	< LDM	2,9705	7,0477	23,8704	7145,6539	368,0880	826,4491	367,3938
RPG 1.3	4671,0108	< LDM	77,9935	1479,5040	< LDM	2,3404	6,7996	23,0464	7020,4327	337,3673	814,5241	281,7183
RPG 2.1	2333,1637	< LDM	15,5485	1322,6834	< LDM	< LDM	< LDM	4,4885	3513,2703	224,7680	941,0708	33,7528
RPG 2.2	2644,4389	< LDM	26,4534	1396,5137	< LDM	< LDM	< LDM	5,6163	3935,6536	266,8222	1066,0151	43,1058
RPG 2.3	2719,0149	< LDM	17,3563	1525,8517	< LDM	< LDM	< LDM	5,8096	4010,0507	266,8302	1075,0212	39,4952
RPG 3.1	3566,4938	< LDM	9,4921	1480,8588	< LDM	< LDM	2,0414	6,4035	4452,5408	251,0858	1281,9209	21,6726
RPG 3.2	4358,7855	< LDM	13,0067	2077,3874	< LDM	< LDM	2,4179	8,3608	5659,0320	429,2338	1694,5476	27,5976
RPG 3.3	4111,8561	< LDM	12,8106	2004,3843	< LDM	< LDM	3,3464	7,7561	5222,5528	413,1641	1575,5693	27,2790
RPG 4.1	667,0001	< LDM	73,8829	560,8844	< LDM	1,8391	0,3497	0,1391	1786,2464	65,7600	462,8697	1188,4964
RPG 4.2	834,4144	< LDM	72,2077	648,0167	< LDM	3,0541	3,3960	0,0574	2036,4022	71,9538	484,5394	1319,8684
RPG 4.3	558,6257	< LDM	60,1913	448,5628	< LDM	1,5533	< LDM	< LDM	1521,6294	37,2408	378,4420	1083,5208
RPG 5.1	9084,1427	< LDM	18,8454	1944,9115	4,1606	1,2913	8,1597	23,7484	12546,4576	351,7009	3131,8603	70,0368
RPG 5.2	9225,8714	< LDM	19,6970	1970,5421	5,3846	1,0179	8,1638	23,7227	12418,8508	363,1861	3007,0368	67,9621
RPG 5.3	8495,0375	< LDM	18,7074	2141,7161	4,1414	0,8681	7,5508	21,7269	11588,6978	338,0421	2982,0040	64,8407
RPG 6.1	3692,1143	< LDM	42,8301	2214,9585	0,9594	< LDM	1,9003	10,1807	6708,2756	126,6836	1165,3349	24,1887
RPG 6.2	3258,5731	< LDM	48,3679	2069,4345	< LDM	< LDM	0,6725	8,7023	5886,9387	106,5906	977,2755	19,2507
RPG 6.3	3088,8125	< LDM	37,2994	2049,7741	< LDM	< LDM	0,2444	8,1483	5213,2226	111,9497	976,4472	19,6638

Apêndice B – Continuação. Concentrações de metais, As e P inorgânico para amostras da região estuarina do rio Paraguaçu.

Amostras	Hg	Mo	Ni	K	Na	V	Zn
RPG 1.1	0,0189	< LDM	5,8236	337,2592	289,1564	17,7980	27,2737
RPG 1.2	0,0189	< LDM	4,5860	278,5193	228,9628	14,3385	22,0098
RPG 1.3	0,0189	< LDM	4,8555	283,1538	204,0629	14,1157	20,4098
RPG 2.1	0,0505	< LDM	0,4841	759,3026	3507,2400	5,4329	12,6905
RPG 2.2	0,0505	< LDM	0,9022	840,0067	4117,3317	6,0183	14,1392
RPG 2.3	0,0505	< LDM	1,0347	836,6165	3729,1003	6,3803	16,5414
RPG 3.1	< LDM	< LDM	0,9851	1114,6093	5719,6659	7,0430	15,9655
RPG 3.2	< LDM	< LDM	2,2222	1412,5400	7230,1270	9,2707	25,2067
RPG 3.3	< LDM	< LDM	1,5890	1331,3856	6821,8754	8,3621	17,6747
RPG 4.1	< LDM	< LDM	< LDM	268,9157	2722,6326	1,8649	11,9126
RPG 4.2	< LDM	< LDM	0,7263	318,9744	2808,6482	2,6150	14,1312
RPG 4.3	< LDM	< LDM	< LDM	216,3980	2287,6141	1,9034	9,3812
RPG 5.1	0,0489	< LDM	8,4128	3405,1587	12495,8264	12,6345	40,8631
RPG 5.2	0,0470	< LDM	8,3798	3329,7304	11973,0477	12,4528	41,5717
RPG 5.3	0,0349	< LDM	7,2570	3144,8286	12113,4414	11,6850	37,8774
RPG 6.1	0,2470	< LDM	0,5921	1068,3991	5490,4625	12,9047	52,9487
RPG 6.2	0,2470	< LDM	< LDM	866,8380	4584,8427	11,5362	14,7574
RPG 6.3	0,2470	< LDM	< LDM	808,7502	4972,5872	9,2970	21,0196