



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



EVOLUÇÃO DOS NÍVEIS DE ALGUNS ELEMENTOS TÓXICOS EM SEDIMENTOS E BIOTA COMESTÍVEL NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

ANGELA CRISTINA ANDRADE COSTA

ORIENTADORA: PROF.^a DRA. TANIA MASCARENHAS TAVARES

**Salvador – Bahia
2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**



EVOLUÇÃO DOS NÍVEIS DE ALGUNS ELEMENTOS TÓXICOS EM SEDIMENTOS E BIOTA COMESTÍVEL NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

ANGELA CRISTINA ANDRADE COSTA

ORIENTADORA: PROF.^a DRA. TANIA MASCARENHAS TAVARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Química Analítica.

**Salvador – Bahia
2014**

À memória dos meus pais, Noélia e José Lopes,
meus exemplos de proteção, dignidade e honestidade.
Saudades eternas...

AGRADECIMENTOS

A Deus, através de Suas Diversas Manifestações, pela minha vida, pelos desafios diários e pela certeza da Sua Presença constante.

Aos meus saudosos pais, Noélia e José Lopes, pela formação que me proporcionaram e por serem os primeiros a acreditar sempre na minha capacidade de realizar, o que quer que fosse. À minha querida sobrinha Isle Beatriz, pelo amor declarado e pela alegria constantes. Que este trabalho seja para ela mais um estímulo para continuidade de seus estudos.

À Prof.^a Dra. Tania M. Tavares, pela orientação, confiança e por ter proporcionado minha ida ao interior de São Paulo para realização das análises preliminares de metais.

Ao prof. João Herbert Viana (EMBRAPA - MG) por viabilizar as análises granulométricas das amostras de sedimento.

Ao colega Rosemário Cerqueira por viabilizar as análises de C, N e H nas amostras de sedimento.

Ao Prof. Dr. Sérgio Oliva pelo auxílio na interpretação de alguns dos resultados apresentados.

Minha eterna gratidão ao amigo querido e auxiliar de laboratório José Jorge B. Vitória pelo apoio incondicional e imprescindível em todas as coletas e preparo das amostras e materiais para análise. À amiga Milena Gouveia pelo auxílio durante as coletas. Mesmo com todo trabalho, nós três tivemos momentos muito divertidos.

Ao engenheiro químico Cristian R. Perdon, da Bruker (Atibaia/SP) por todo apoio nas análises das amostras por fluorescência de raios X e interpretação dos resultados. Ao pessoal técnico da Bruker, os engenheiros Deroaldo e Vinícius pelos momentos de descontração e ao químico Carlos Magno, pelo incentivo e atenção dispensados durante minha passagem por Atibaia.

Aos amigos queridos: Eagles Muniz, Adriana Moreno e Sonilda Teixeira, por todo apoio e estímulo constantes, mesmo à distância. Minha eterna gratidão a Eagles e a Sonilda pelas orientações em relação à análise multivariada e leitura desta tese. Sara Amoedo, Luis Sergio Nunes, Thomas Kraack, muito obrigada por todo incentivo, apoio e palavras carinhosas. Saibam que todos vocês foram importantíssimos na conclusão desta tese.

À querida amiga Débora Fér que, com suas palavras de encorajamento, florais e energia Reiki me ajudou a buscar soluções e reencontrar a energia necessária para finalização desta tese.

Aos motoristas do setor de transportes da UFBA, Osvaldo da Silva, Jairo Torquato, Carlos Barreto e Arnaldo Filho, que nos conduziram, com segurança, às localidades das estações de amostragem. Aos marisqueiros e pescadores Téo da Cruz e Daniel dos Santos (Caípe de Baixo em Madre de Deus), Lidiária e D. Déa (Mapele), Livia Paz e Lucas Almeida (São Brás), Florisvaldo e Edson (Jiribatuba) pelo apoio e boa vontade durante as coletas. A essas pessoas que, com sua simplicidade e gentileza, proporcionaram momentos ímpares.

Aos demais colegas do IQ,

A todos que de forma direta ou indireta também contribuíram para a conclusão deste trabalho,

Meu muitíssimo obrigada!

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

Albert Einstein

COSTA, Angela Cristina Andrade. *Evolução dos níveis de alguns elementos tóxicos em sedimentos e biota comestível na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil*. Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

RESUMO

A baía de Todos os Santos (BTS) e seu entorno tem sido alvo de diversos estudos desenvolvidos nas últimas três décadas, inicialmente pelo Laboratório de Química Analítica Ambiental (LAQUAM) do Instituto de Química da UFBA e na última década também por outros grupos de pesquisa, envolvendo poluentes orgânicos e inorgânicos e utilizando diferentes metodologias. Visando atualizar o mapeamento da Baía de Todos os Santos (BTS) para alguns elementos tóxicos (Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr, Se e As) e buscando traçar um panorama da evolução da presença daqueles poluentes para os quais dispunha-se de dados de concentração nessa baía, desenvolveu-se o presente estudo, a partir da escolha de treze sítios de amostragem anteriormente estudados pelo LAQUAM, onde foram coletadas amostras de sedimento do mesolitoral e de três espécies de bivalves comestíveis, *Anomalocardia brasiliiana* (papa-fumo), *Brachidontes exustus* (sururú) e *Macoma constricta* (pé-de-galinha). A quantificação dos analitos foi feita por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), uma técnica multielementar com limite de detecção em nível de partes por bilhão, mais rápida, de menor custo por análise e utilizada pela primeira vez em amostras da BTS. A qualidade das análises químicas foi comprovada determinando-se amostras padrão de referência certificadas de sedimentos e moluscos. A sistematização dos resultados obtidos, realizada a partir da elaboração de mapas de distribuição espacial e evolução temporal, sugerem que os sedimentos e os moluscos de algumas das estações estudadas continuam a ser enriquecidos com elementos tóxicos, enquanto em outras as concentrações diminuíram. Concentrações médias de cada elemento nas três espécies de bivalves comestíveis de cada sítio exibiram a seguinte ordem decrescente de frequência de número de violações aos padrões de qualidade nacionais: Ni > Cu > As > Zn. Dentre as três espécies, a *Macoma constricta* apresentou os maiores fatores de bioacumulação dos elementos estudados, com exceção apenas do Se e do Zn. Estes resultados evidenciam a característica bioacumuladora da espécie para elementos tóxicos em nível traço e sua capacidade de atuar como organismo sentinela. A análise multivariada (Análise de Componentes Principais) aplicada aos resultados encontrados para os sedimentos mostrou que dois fatores, associados a fontes antrópicas e naturais, foram suficientes para explicar 85 % dos resultados, enquanto para os bivalves três fatores explicaram 77 % dos resultados obtidos.

Palavras-chave: Elementos tóxicos, fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), sedimento marinho, moluscos comestíveis.

COSTA, Angela Cristina Andrade. Evolution of the levels of some toxic elements in sediments and edible biota in the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. Doctoral Thesis - Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

ABSTRACT

The Todos os Santos Bay (TSB) and its surroundings has been the subject of several studies conducted over the past three decades, initially by the Laboratory of Environmental Analytical Chemistry (LAQUAM) of the Institute of Chemistry of the Federal University of Bahia and in the last decade also by other research groups involving organic and inorganic pollutants, using different methodologies. Seeking to update the mapping of the TSB for some toxic elements (Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr, Se and As) and seeking to give an overview of the evolution of the presence of those pollutants for which we had the concentration data in this bay, we developed the present study, from the choice of thirteen sampling sites previously studied by LAQUAM, where were collected sediment samples from mesolittoral and three species of edible bivalves, *Anomalocardia brasiliiana* (shellfish), *Brachidontes exustus* (mussels) and *Macoma constricta* (crow's feet). The quantification of the analytes was performed by total reflection X-ray fluorescence (TXRF), a multielement technique with a detection limit at the level of parts per billion, faster, lower cost and used for analysis at the first time in samples of TSB. The quality of the chemical analysis was confirmed by determining standard reference samples of sediments and mollusks. The systematization of the results, carried out from the mapping of spatial distribution and temporal evolution, suggest that sediment and mollusks from some of the studied stations continue to be enriched with toxic elements, although in other stations the concentrations decreased. Average concentrations of each element in the three species of edible bivalves of each site exhibited the following descending order of frequency of number of violations of national quality standards: Ni > Cu > As > Zn. Among the three species, *Macoma constricta* showed the highest bioaccumulation factors of the elements studied, except only for the Se and the Zn. These results show the characteristic bioaccumulating of the specie for the toxic elements in trace level and its ability to act as sentinel organism. Multivariate analysis (Principal Component Analysis, PCA) applied to the results found for the sediments showed that two factors associated with natural and anthropogenic sources, were sufficient to explain 85 % of the results, while for bivalve three factors explained 77 % of the obtained results.

Keywords: Toxic elements, total reflection X-ray fluorescence (TXRF), marine sediment, edible mollusks.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Principais entradas de metais tóxicos no ambiente marinho	5
Figura 2 Ciclo geral dos metais no ambiente marinho	6
Figura 3 Alguns bivalves e crustáceo frequentemente encontrados na costa brasileira e utilizados como bioindicadores em vários estudos	12
Figura 4 (a) Representação simplificada da produção de raios X secundários característicos em um átomo a partir da irradiação com raios X provenientes de uma fonte (b) Subníveis de energia e seus elétrons transferidos	19
Figura 5 Representação da reflexão óptica total em uma amostra devido ao menor ângulo de incidência em relação ao disco porta-amostra	21
Figura 6 Representação esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF)	21
Figura 7 Mapa da BTS apresentando, no destaque, as treze estações de amostragem	26
Figura 8 (a) Estação Coqueiro Grande e (b) Ponte de acesso e observação do posto C-115 da RLAM - Petrobras	28
Figura 9 Estações (a) Mapele e (b) Ponta do Passé do município de Candeias	28
Figura 10 Coleta de sururú na estação São Francisco do Conde	29
Figura 11 Estação (a) Ilha das Fontes (b) Embarcações a motor nas proximidades da estação Ilha das Fontes	29
Figura 12 Estação Ilha do Paty	29
Figura 13 (a) Amostras coletadas de pé-de-galinha. (b) Estação Caípe de Baixo (Madre de Deus). Ao fundo tanques da RLAM - Petrobras	30
Figura 14 (a) Manguezal das estações Jiribatuba e (b) Ilha do Barão	30
Figura 15 Estações de coleta (a) Acupe (b) São Brás em Santo Amaro da Purificação	31
Figura 16 Coleta de pé-de-galinha em Cabuçú	31

Figura 17	Áreas de risco de contaminação química na BTS em 1994 (Tavares, 1996)	34
Figura 18	Homogeneização de amostra de sedimento coletada na estação São Francisco do Conde	38
Figura 19	Amostras das três espécies de biota comestível coletadas nas estações de amostragem	39
Figura 20	Amostras de biota comestível (pé-de-galinha) coletadas na estação Cabuçú	40
Figura 21	Aspecto de amostra de sedimento após o processo de liofilização	41
Figura 22	Medição de um indivíduo da espécie sururú	43
Figura 23	Retirada do tecido de amostra de sururú para trituração	45
Figura 24	Amostras de tecido de sururú processadas para posterior congelamento e liofilização	45
Figura 25	Disco porta-amostra de sílica sobre o suporte de teflon como guia para adição da alíquota da amostra	47
Figura 26	Suporte de teflon contendo discos de quartzo para serem descontaminados	47
Figura 27a	Carretel contendo discos porta-amostras	47
Figura 27b	Carretel contendo discos porta-amostras sendo introduzido no equipamento	47
Figura 28	Exemplo de espectro obtido através da fluorescência de raios X (TXRF), a partir do S2 PICOFOX™, com os elementos identificados após comparação com picos padrão	49
Figura 29	Correlações entre as concentrações nominais e medidas de alguns elementos através do S2 PICOFOX™	57
Figura 30	Curvas analíticas de calibração dos metais Ni, Mn, Zn e Pb obtidas através de emissão de chama por ICP-OES	57
Figura 31	Limites inferior (LI) e superior (LS), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e 90° % (nonagésimo percentil) das concentrações de metais em sedimento marinho em doze das treze estações de amostragem	66

Figura 32	Distribuição espacial e evolução temporal de As (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	69
Figura 33	Distribuição espacial e evolução temporal de Cd (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	70
Figura 34	Distribuição espacial e evolução temporal de Cu (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	71
Figura 35	Distribuição espacial e evolução temporal de Hg (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	72
Figura 36	Distribuição espacial e evolução temporal de Mn (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	73
Figura 37	Distribuição espacial e evolução temporal de Ni (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	74
Figura 38	Distribuição espacial e evolução temporal de Pb (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	75
Figura 39	Distribuição espacial e evolução temporal de Sr (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	76
Figura 40	Distribuição espacial e evolução temporal de Zn (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS	77
Figura 41	Gráfico resultante da análise de componentes principais das variáveis analisadas para sedimento em doze das treze estações de coleta	87
Figura 42	Gráfico de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais fatores 1 e 2 para amostras de sedimento	87
Figura 43	Gráfico de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais fatores 1 e 2 para amostras de sedimento, após rotação Varimax	88
Figura 44	Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais e As nas amostras de <i>Brachidontes exustus</i> (sururú) em algumas estações de amostragem	91
Figura 45	Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais em <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) em algumas estações de amostragem	92

Figura 46	Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais e As em <i>Macoma constricta</i> (pé-de-galinha) em algumas estações de amostragem	94
Figura 47	Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	98
Figura 48	Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	99
Figura 49	Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	100
Figura 50	Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	101
Figura 51	Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	102
Figura 52	Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	103
Figura 53	Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	104
Figura 54	Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS	105
Figura 55	Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	111
Figura 56	Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	112
Figura 57	Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	113
Figura 58	Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	114
Figura 59	Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	115

Figura 60	Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	116
Figura 61	Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	117
Figura 62	Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS	118
Figura 63	Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	124
Figura 64	Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	125
Figura 65	Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	126
Figura 66	Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	127
Figura 67	Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	128
Figura 68	Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	129
Figura 69	Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	130
Figura 70	Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS	131
Figura 71	Corte apresentando partes de um molusco bivalve	136
Figura 72	Gráficos resultantes da análise de componentes principais ((a) fatores 1 e 2; (b) fatores 1 e 3) dos teores de metais e As nas três espécies de moluscos	142
Figura 73	Gráficos de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais ((a) fatores 1 e 2; (b) fatores 1 e 3) para amostras de moluscos	142

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Interações entre metais tóxicos e metais essenciais em humanos	14
Tabela 2	Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações dos teores dos metais e As nos sedimentos e nos bivalves	24
Tabela 3	Potenciais contribuições antrópicas inorgânicas associadas às atividades desenvolvidas nas proximidades das estações de coleta	32
Tabela 4	Identificação das estações de amostragem, coordenadas geográficas, atividades desenvolvidas e amostras coletadas	33
Tabela 5	Quantidade e tamanho dos moluscos coletados nas estações de amostragem	44
Tabela 6	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 8/8*	54
Tabela 7	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 8/8* (réplica)	54
Tabela 8	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 7/7*	54
Tabela 9	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 7/7* (réplica)	55
Tabela 10	Valores de fração de massa certificados para diversos elementos selecionados (em base massa seca) para a amostra SRM NIST 1944	55
Tabela 11	Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por fluorescência de raios X (S2 PICOFOX™)	56
Tabela 12	Resultados da amostra SRM NIST 1944 7/7* por ICP-OES	57
Tabela 13	Resultados da amostra SRM NIST 1944 8/8* por ICP-OES	58
Tabela 14	Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por ICP-OES	58
Tabela 15	Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por fluorescência de raios X (S2 PICOFOX™) e emissão atômica (ICP-OES)	59

Tabela 16:	Teste F (teste de Fischer bilateral) para os resultados dos metais obtidos através do S2 PICOFOX™ e ICP-OES para amostra padrão de referência SRM NIST 1944	60
Tabela 17	Teste t (bilateral) para resultados de amostra padrão de referência SRM NIST 1944 por S2 PICOFOX™ e ICP-OES	60
Tabela 18	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 5/5*	61
Tabela 19	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 5/5* (réplica)	62
Tabela 20	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 6/6* ...	62
Tabela 21	Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 6/6* (réplica)	63
Tabela 22	Valores de fração de massa certificados para diversos elementos selecionados (em base massa seca) para a amostra SRM NIST 1694	63
Tabela 23	Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1694a	64
Tabela 24	Dados de média aritmética, média geométrica, mediana e limites inferior e superior dos níveis de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de sedimento marinho das treze estações de amostragem	65
Tabela 25	Gradientes previstos de toxicidade para metais em sedimento, de acordo com o NOAA	67
Tabela 26	Diretrizes de qualidade ambiental do Canadá para sedimentos	67
Tabela 27	Resultados da análise granulométrica dos sedimentos através do método da pipeta	82
Tabela 28	Resultados da análise de C, N e H nos sedimentos	82
Tabela 29	Matriz de correlação de Pearson para os resultados de As e metais, granulometria e CNH nos sedimentos de doze das treze estações de amostragem	84
Tabela 30	Cargas fatoriais das variáveis testadas para os fatores obtidos, após análise multivariada	85

Tabela 31	Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de <i>Brachidontes exustus</i> (sururú) nas estações de amostragem	90
Tabela 32	Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (papa-fumo) nas estações de amostragem ..	92
Tabela 33	Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de <i>Macoma constricta</i> (pé-de-galinha) nas estações de amostragem	93
Tabela 34	Limites máximos (em ppm) de tolerância para contaminantes inorgânicos em pescados a partir do Decreto 55.871 (26 de março de 1965 da Presidência da República), Portaria nº 685 (27 de agosto de 1998, adaptado de ANVISA), Programa Mussel Watch (NOAA), USEPA e ANZFA	96
Tabela 35	Fatores de bioacumulação para metais nas espécies <i>Macoma constricta</i> , <i>Anomalocardia brasiliiana</i> e <i>Brachidontes exustus</i> em relação ao sedimento	137
Tabela 36	Matriz de correlação de Pearson para os resultados de metais e As nas amostras de sururú, papa-fumo e pé-de-galinha coletadas em onze das treze estações de amostragem	139
Tabela 37	Cargas fatoriais das variáveis testadas para os fatores obtidos, após análise multivariada	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACU	Acupe
AET	A pparent E ffects T hreshold (Nível de efeito aparente)
ANVISA	A gência N acional de V igilância S anitária
ANZFA	Food Standard Australia New Zealand (Agência Alimentar para a Austrália e Nova Zelândia)
BAI	Baiacú
BTS	Baía de Todos os Santos
CAB	Cabuçu
CIA	Centro Industrial de Aratú
COG	Coqueiro Grande
ERL	E ffects R ange- L ow (Faixa de Baixos Efeitos - Efeito observado para concentração equivalente ao 10º percentil (10 %) dos valores testados)
ERM	E ffects R ange M edium (Faixa de Médios Efeitos - Efeito observado para concentração equivalente ao 50º percentil (50 %) dos valores testados)
GPS	Global Positioning System (Sistema de Posicionamento Global)
IDB	Ilha do Barão
IDF	Ilha das Fontes
IDP	Ilha do Paty
IQ	Instituto de Química
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
JIR	Jiribatuba
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
MAP	Mapele
MDD	Madre de Deus
MOP	Matéria Orgânica Particulada
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos)
PCA	P rincipal C omponent A nalysis (ACP, A nálise de C omponentes P rincipais)
PDP	Ponta do Passé
PEL	P robable E ffects L evel (Nível de Efeito Provável - Nível a partir do qual o efeito é observado; Risco carcinogênico)
PIB	Produto Interno Bruto
RLAM	Refinaria Landolfo Alves - Mataripe
SBR	São Brás
SFC	São Francisco do Conde
TEL	T hreshold E ffects L evel (Nível Basal de Efeito - Nível abaixo do qual não se observam efeito de toxicidade)
TEMADRE	Terminal Marítimo de Madre de Deus
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)

SUMÁRIO

	Página
1. Revisão da Literatura sobre o Tema de Estudo	1
1.1. Metais pesados: Definição	1
1.2. Metais tóxicos no ambiente aquático	2
1.3. Fontes de metais tóxicos para o ambiente marinho	3
1.4. Ciclo dos metais tóxicos no ambiente marinho	6
1.5. Metais tóxicos no sedimento marinho	7
1.6. Biodisponibilidade e bioacumulação de metais tóxicos	9
1.7. Biomonitores para metais tóxicos	10
1.7.1 Características de biomonitores para metais tóxicos	11
1.8. Toxicidade de metais para biota marinha comestível e humanos	13
1.9. Metais tóxicos no ambiente marinho no Brasil e no mundo	16
2. Princípios da Fluorescência de Raios X com Reflexão Total (TXRF)	18
2.1. Análise e quantificação	22
2.2. Parâmetros instrumentais utilizados nas determinações	24
3 Descrição da Área de Estudo	25
3.1. Localidades de amostragem e principais atividades desenvolvidas e/ou fontes potenciais de poluentes	27
3.1.1 Descrição das estações de amostragem e principais atividades desenvolvidas	27
4. Justificativa	34
5. Objetivos	36
5.1. Geral	36
5.2. Específicos	36
6. Metodologia Amostral - Localização Geográfica	37
6.1. Procedimento de amostragem de sedimento do mesolitoral	38
6.2. Procedimento de amostragem de molusco comestível	39
7. Metodologia Analítica	41
7.1 Pré-tratamento das amostras de sedimento	41
7.1.1. Liofilização e moagem	41
7.1.2. Digestão	42
7.2. Pré-tratamento das amostras de moluscos	43

7.3.	Determinação de metais nas amostras de sedimento e biota	45
7.4.	Etapas da descontaminação dos discos porta-amostras	46
7.5.	Quantificação dos metais nas amostras de sedimento e biota	48
8.	Resultados e Discussão	51
8.1.	Controle e Garantia de Qualidade	51
8.1.1.	Curvas analíticas de calibração	52
8.1.2.	Determinação dos metais nas amostras padrão de referência	53
8.1.2.1.	Determinação dos metais na amostra padrão de referência de sedimento (SRM NIST 1944 - Waterway Sediment) por fluorescência de raios X (S2 PICOFOX™)	53
8.1.2.2.	Determinação dos metais na amostra padrão de referência de sedimento (SRM NIST 1944 - Waterway Sediment) por emissão atômica através de ICP-OES	56
8.1.2.3.	Determinação dos metais na amostra padrão de referência de poeira urbana (SRM NIST 1649a - Urban Dust) por fluorescência de raios X (S2 PICOFOX™)	61
8.2.	Metais tóxicos e As no sedimento marinho das estações estudadas	65
8.2.1.	Comparação dos resultados com padrões de qualidade para metais em sedimentos	66
8.2.2.	Distribuição espacial, evolução temporal e comparação dos resultados com padrões de qualidade para metais tóxicos e As nas amostras de sedimentos	68
8.2.3.	Resultados de análise granulométrica e percentagens de C, N e H nos sedimentos	81
8.2.4.	Aplicação da análise multivariada às amostras de sedimento	83
8.3.	Metais e As na biota marinha das estações estudadas	90
8.3.1.	Metais e As nas amostras de <i>Brachidontes exustus</i> - sururú	90
8.3.2.	Metais e As nas amostras de <i>Anomalocardia brasiliiana</i> - papa-fumo	91
8.3.3.	Metais e as nas amostras de <i>Macoma constricta</i> - pé-de-galinha	93
8.3.4.	Comparação dos resultados com padrões de qualidade para metais e As em biota marinha	95
8.3.5.	Distribuição espacial, evolução temporal e comparação dos resultados com padrões de qualidade para metais e As nas amostras dos bivalves	97
8.3.5.1.	Metais e As em amostras de <i>Brachidontes exustus</i> - sururú	97
8.3.5.2.	Metais e As em mostras de <i>Anomalocardia brasiliiana</i> - papa-fumo ...	110
8.3.5.3	Metais e As nas amostras de <i>Macoma constricta</i> - pé-de-galinha	123
8.3.6.	Fatores de bioacumulação (FB)	136
8.3.7.	Aplicação da análise multivariada às amostras de biota marinha	138
9.	Considerações	144
9.1.	Metais e As nos sedimentos das estações estudadas	144
9.2.	Metais e As nos sedimentos - Visão global	146

9.3.	Análise multivariada aplicada aos resultados dos sedimentos	146
9.4.	Metais e As nos bivalves das estações estudadas	147
9.4.1.	<i>Brachidontes exustus</i> (SURURÚ)	147
9.4.2.	<i>Anomalocardia brasiliiana</i> (PAPA-FUMO)	148
9.4.3.	<i>Macoma constricta</i> (PÉ-DE-GALINHA)	149
9.5.	Análise multivariada aplicada aos resultados dos metais e As nas três espécies de bivalves	150
9.6.	Quantificação dos metais e As por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total	150
10.	Conclusões	152
10.1.	Bivalves comestíveis	152
10.2.	Aplicação da análise multivariada às amostras de sedimentos e bivalves	152
10.3.	Fluorescência de raios x por reflexão total	153
11.	Recomendações	154
12.	Referências	155
13.	Apêndices	165

1. REVISÃO DA LITERATURA SOBRE O TEMA DO TRABALHO

1.1. METAIS PESADOS: DEFINIÇÃO

Segundo Alloway & Ayres (1993), a denominação **metal pesado** é aplicada não apenas ao grupo de metais e metalóides que apresentam massas atômicas elevadas e densidades superiores a 6 g cm^{-3} , mas é principalmente decorrente do fato destes serem elementos não essenciais aos seres vivos (ou biologicamente essenciais apenas em baixas concentrações) e estarem associados à poluição e a toxicidade. Fazem parte deste grupo de elementos metais como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

Os metais pesados podem também ser, simplesmente, subdivididos em duas categorias (Kennish,1997):

1. Metais de transição que são essenciais ao metabolismo em baixas concentrações, mas que podem ser tóxicos em concentrações elevadas (por exemplo, cobalto (Co), Cu, ferro (Fe) e manganês (Mn));
2. Metalóides, que geralmente não são exigidos nas funções metabólicas, mas que são tóxicos em baixas concentrações (por exemplo arsênio (As), Cd, Pb, Hg e estanho (Sn)).

Apesar de Duffus (2002) defender que a expressão **metal pesado** deva ser abandonada por não ter qualquer base terminológica ou científica, uma vez que, segundo ele, seria necessária a classificação dos metais e seus compostos baseada em suas propriedades químicas, esta expressão é ainda muito utilizada, mesmo não tendo sido definida por um órgão oficial como a IUPAC, mas especialmente por estar associada à contaminação e à toxicidade, sendo adotada por autores como Singer (1974, apud Greaney, 2005), Connell (1984), Tam & Wong (2000) e Yuan et al. (2004).

Alguns autores como Tankéré et al. (2000), Accornero et al. (2008), Van der Geest and Paumen (2008), Laing et al. (2009) e Türkmen (2009) utilizam a expressão **metal traço**. Neste trabalho adotaremos a expressão **elementos tóxicos**, por entender que esta pode ser aplicável a todos os elementos associados à poluição e à toxicidade e também àqueles que, mesmo essenciais em baixas concentrações, podem ser tóxicos quando em concentrações elevadas.

1.2. METAIS TÓXICOS NO AMBIENTE AQUÁTICO

Características como a toxicidade, a persistência no ambiente (não podem ser degradados), a alta reatividade química (dificilmente são encontrados na natureza em estado puro) e os problemas de bioacumulação, de acordo com Tam & Wong (2000), posicionam os metais tóxicos num grupo de poluentes considerados dos mais críticos do ponto de vista ambiental. A presença de traços de metais em sistemas aquáticos naturais tem sua origem nas interações entre a água, sedimentos e atmosfera com os quais a água entra em contato.

As concentrações variam, normalmente na ordem de ng L^{-1} ou pg L^{-1} , como um resultado natural da hidrodinâmica química, em decorrência de processos como o intemperismo de rochas ou lixiviação no perfil do solo, além de fenômenos biológicos (Singer (1974) apud Greaney (2005)). Fatores como atividades industriais, a exploração de recursos naturais, o rápido crescimento populacional, o aumento da urbanização, a extensão da irrigação e outras práticas modernas agrícolas, entretanto, têm levado a um aumento da ocorrência destes metais em concentrações elevadas nestes ecossistemas (Phillips, 1995).

Os metais tóxicos são também depositados no solo ou em corpos d'água de regiões remotas devido à movimentação das massas de ar e água. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos

animais e vegetais. Desta forma, podem provocar problemas de intoxicação humana através da ingestão de alimentos contaminados, pois tendem a se acumular em diversos organismos que fazem parte da cadeia alimentar do homem. Estes poluentes podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico, uma vez que os rios deságuam no mar. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, com o tempo, nos sedimentos, o que representa um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora do ambiente aquático.

De acordo com as espécies metálicas presentes, variam as atividades dos metais e seu impacto sobre os sistemas aquáticos, principalmente considerando-se à capacidade de se associarem a outros componentes dissolvidos e em suspensão (como ocorre, de forma significativa, na interação entre metais e compostos orgânicos em água e sedimentos). E é especialmente devido à possibilidade de toxicidade direta ao homem e à vida aquática e de toxicidade indireta, através de acumulação de metais na cadeia alimentar aquática, que as concentrações destes metais em águas naturais e nos respectivos sedimentos tornaram-se um tema de preocupação para os pesquisadores (Reinfelder et al., 1998).

1.3. FONTES DE METAIS TÓXICOS PARA O AMBIENTE MARINHO

Através de fontes naturais e antrópicas, metais tóxicos são introduzidos no ambiente marinho, podendo ocorrer individualmente ou sofrer interações. Segundo Kennish (1997), grande parte dos metais em águas fluviais que alcançam os mares é originada a partir do intemperismo de rochas e da lixiviação dos solos e, portanto, depende, em parte, a ocorrência de metais e minérios de suporte de depósitos nas áreas de drenagem. Ele acrescenta ainda que a quantidade de metal seja frequentemente reforçada por fontes antrópicas como o lançamento de

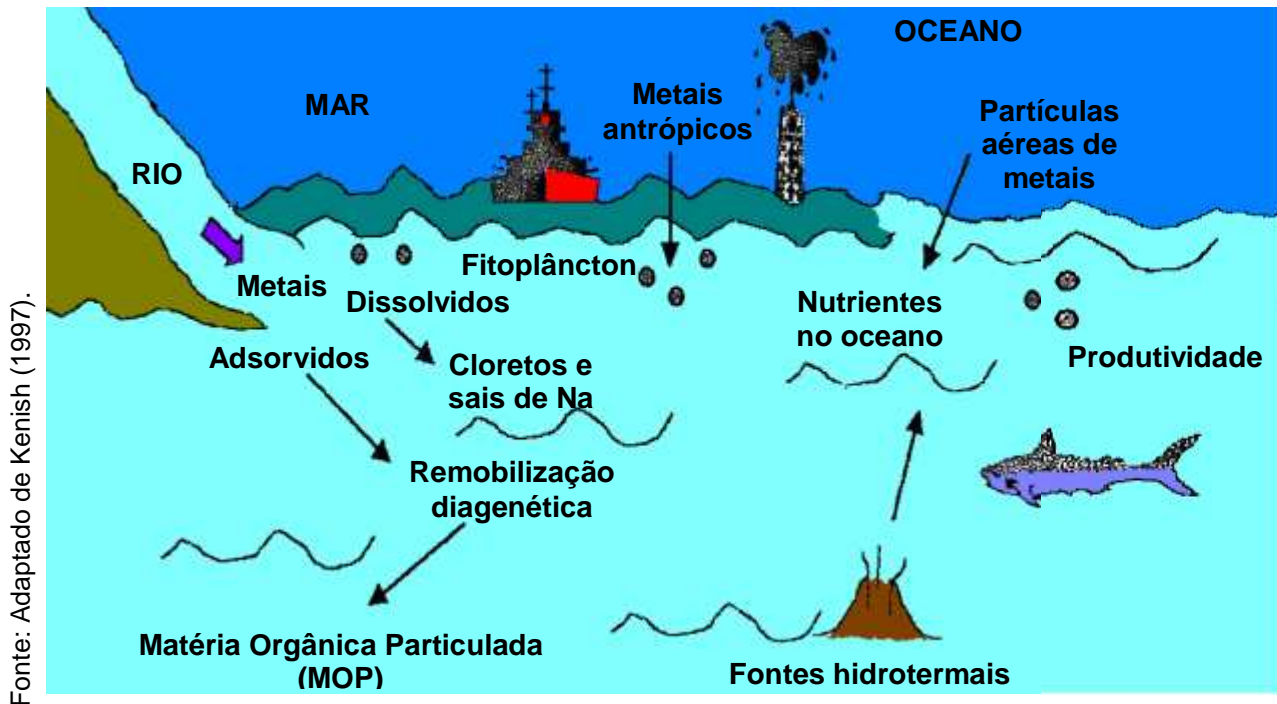
esgotos e rejeitos, através de centros urbanos ou industrializados, diretamente nos rios e no próprio oceano.

A atmosfera representa a principal via de entrada de certos metais nos mares. Metais como o Hg, liberado através da atividade vulcânica e o alumínio (Al), proveniente da poeira decorrente do desgaste de rochas, alcançam a superfície da água do mar como componentes de partículas carregadas pelos ventos, ou na forma de gases ou aerossóis, o que evidencia a importância do transporte atmosférico no enriquecimento dos teores desses metais no ambiente marinho. Assim, metais tóxicos podem atingir a superfície do mar por deposição seca ou úmida, bem como por trocas gasosas. Schindler (1991 apud Greaney (2005)), relaciona, que, além dos metais Hg e Al, o Cu e o Zn são também introduzidos nos mares através de emissões atmosféricas em até três ordens de grandeza superiores àquelas dos fluxos naturais.

Kennish (1997) enumera outras importantes fontes antrópicas de metais tóxicos para o ambiente marinho como a mineração, a fundição, o refino, a galvanoplastia e os geradores elétricos. Emissões veiculares, a eliminação de lamas de depuração em processos industriais, despojos dragados, cinzas, bem como a utilização de tintas antivegetativas marinhas em embarcações também rendem apreciáveis concentrações de metais tóxicos no mar. A maior parte destes contaminantes, nestes casos, fica retido em estuários, baías e áreas internas.

Na **Figura 1** são ilustradas algumas das principais formas de introdução de metais tóxicos na água do mar, como as descargas fluviais, a movimentação das massas de ar e água, o intemperismo de rochas, as fontes hidrotermais e atividades antrópicas.

Figura 1: Principais entradas de metais tóxicos no ambiente marinho.



De acordo com a **Figura 1**, metais são também adsorvidos em partículas de sedimento. Uma importante fração delas termina sendo ressolubilizada e esse processo é denominado remobilização diagenética. Uma vez ressolubilizados, os metais podem se difundir através da interface água-sedimento em regiões mais profundas. Esta interface água-sedimento pode ser considerada como uma zona na qual a matéria orgânica é primeiramente acumulada da coluna d'água e é inicialmente metabolizada pela comunidade heterotrófica presente nos sedimentos (Kennish, 1997).

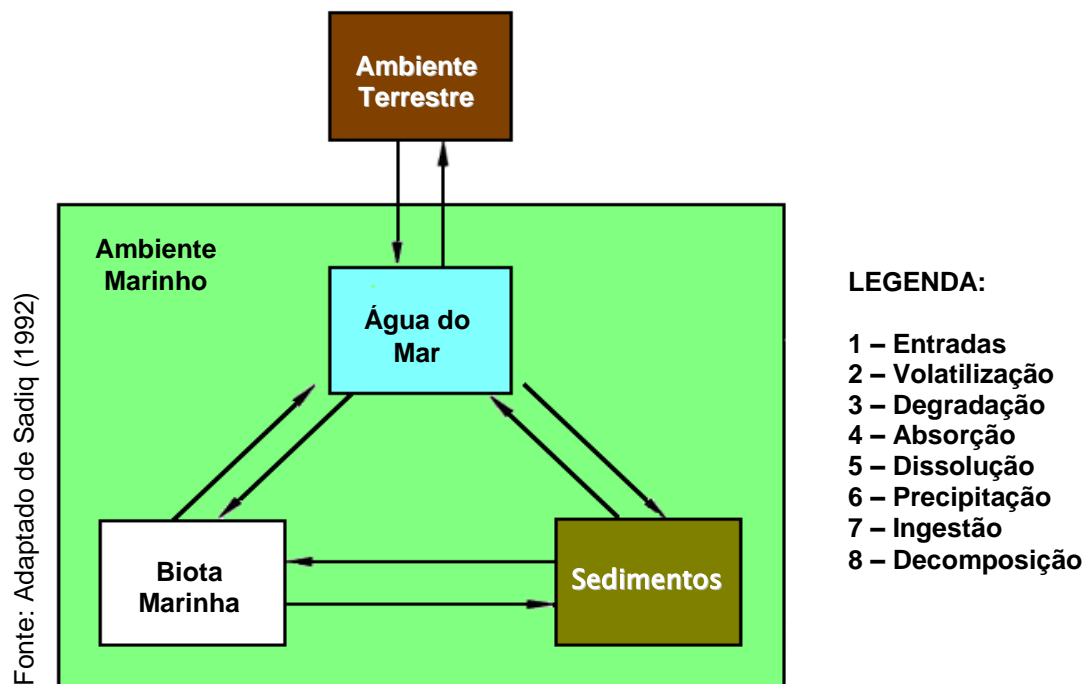
Os sedimentos ricos em matéria orgânica, como boas fontes de metais ressolubilizados, representam um enriquecimento desses elementos devido à labilidade da matéria orgânica particulada (MOP). Isso acontece por dois principais motivos: primeiro, a matéria orgânica ajuda a criar um ambiente redutor, o que leva a reações redox que solubilizam metais; segundo, a matéria orgânica é grandemente influenciada pelo plâncton remanescente, que tende a ser enriquecido de metais traço (Kennish, 1997).

Ainda segundo Kennish (1997), através de fissuras na crosta do fundo dos oceanos, as águas quentes e ricas em metais pesados, de fontes hidrotermais, podem transferi-los ao ambiente marinho. Isso acontece porque, ao entrar em contato com o magma, a água é aquecida e filtra deste uma quantidade de metais traço. O resultado desse processo é um fluido ácido e anóxico, o que explica que a maioria dos metais esteja presente na sua forma reduzida.

1.4. CICLO DOS METAIS TÓXICOS NO AMBIENTE MARINHO

A **Figura 2** ilustra o ciclo geral dos metais no ambiente marinho, proposto por Sadiq (1992), aplicável a praticamente todos os metais tóxicos. Segundo ele, estas transformações mantêm o metal deslocando-se do ambiente terrestre ao marinho.

Figura 2: Ciclo geral dos metais no ambiente marinho.



No modelo proposto na **Figura 2**, a água do mar ocupa posição de destaque, no centro do ciclo. Segundo Sadiq (1992), o metal introduzido através de emissões terrestres pode ser dissolvido na água do mar ou ser transportado diretamente aos

sedimentos marinhos. Se o limite de solubilidade crítico na água do mar for excedido, o metal pode precipitar como fase sólida ou ser adsorvido em partículas e posteriormente depositado nos sedimentos. A biota marinha pode bioacumular o metal da água do mar e lançá-lo de volta no processo de degradação da matéria detritica biogênica¹. O autor acrescenta ainda que muitos organismos marinhos podem absorver ou desprender metais diretamente dos sedimentos. Os metais podem também formar compostos voláteis (como aqueles apresentados pelo Hg e As e que, por isso, podem escapar para o ambiente terrestre), devido às atividades biológicas ou a mudanças nas condições redox na água do mar e sedimentos.

1.5. METAIS TÓXICOS NO SEDIMENTO MARINHO

Os sedimentos são considerados por diversos autores (Geyer, 1981; Sadiq, 1992; Kennish, 1997; Manahan, 2004, Amin et al. 2009, Gargouri, 2010) como reservatórios de uma variedade de poluentes químicos ou detritos biológicos, presentes nos corpos d'água e como repositórios de poluentes, como metais tóxicos e compostos orgânicos tóxicos. Segundo Geyer (1981), a grande importância dos sedimentos na distribuição de metais tóxicos torna-se mais evidente uma vez que, um metal tóxico introduzido no ambiente marinho, de forma natural ou antrópica, permanece apenas brevemente nas águas receptoras.

Manahan (2004) ressalta a preocupação com a transferência de espécies químicas dos sedimentos nas cadeias alimentares aquáticas através de organismos que passam uma parte significativa do seu ciclo de vida em contato com ou vivendo nos sedimentos. Segundo o autor, entre estes organismos destacam-se os vários tipos de crustáceos (camarão, lagosta, caranguejo) e uma variedade de vermes, insetos, anfípodos, moluscos bivalves e outros pequenos organismos que estão localizados nos elos inferiores da cadeia alimentar. O autor ressalta ainda que a transferência de poluentes dos sedimentos para organismos

¹ Fragmentos de rochas pré-existentes que têm origem na matéria orgânica.

tanto pode envolver um estado intermediário, em solução aquosa, quanto pode ser direta. Segundo ele isto é particularmente importante para poluentes organofílicos, que são pouco solúveis em água, como pesticidas organohaletos. A porção de substâncias mantidas nos sedimentos que está mais disponível aos organismos é a que está contida na água dos poros, ou seja, contida dentro dos poros microscópicos na massa dos sedimentos.

A influência direta exercida sobre os ciclos biogeoquímicos de alguns metais tóxicos é atribuída por Kennish (1997) à grande carga destes elementos nos sedimentos marinhos, uma vez que sedimentos de fundo contêm de três a cinco vezes a concentração de metais pesados encontrados em águas sobrejacentes; assim, a biodisponibilidade, mesmo considerando uma pequena fração do total da carga no sedimento, assume uma importância considerável.

Nos estuários, que são ambientes aquáticos de transição entre o rio e o mar, não apenas nutrientes são transportados, mas também metais tóxicos. Como consequência não apenas da elevada produtividade biológica, as concentrações e biodisponibilidades de metais nos sedimentos estuarinos dependem da ocorrência de diferentes processos físicos e químicos como:

1. Mobilização de metais para águas intersticiais e sua especiação química;
2. Transformação dos metais;
3. Controle exercido pelos componentes maiores nos sedimentos (por exemplo, óxidos de ferro e orgânicos), aos quais os metais estão preferencialmente vinculados;
4. Concorrência entre os metais nos sedimentos para locais de captação nos organismos;
5. Influências de bioturbação², salinidade, pH ou reações redox sobre estes processos.

² Reformulação de solos e sedimentos por animais ou plantas, levando à mudanças na textura de sedimentos (diagenética) e deslocamento de microorganismos e partículas não-vivas. Anelídeos e bivalves são exemplos de organismos bioturbadores.

Segundo Kennish (1997), durante a mistura estuarina, a remoção de metais traço é acelerada pela precipitação ou interações na superfície de partículas, floculação por coprecipitação com coloides orgânicos, ou ainda devido à afinidade dos metais Fe e/ou Mn por ânions presentes na água de mar e absorção pelos organismos. Enquanto a absorção de metais traço dissolvidos em fases sólidas já presentes em águas estuarinas é importante para a concentração total dos elementos em solução, a liberação de material particulado na solução se dá por dissolução, dessorção e processos biológicos.

O autor acrescenta ainda que metais tóxicos claramente sofrem graus variados de reciclagem nos estuários. Esta reciclagem envolve remoção de elementos da solução por coprecipitação com partículas em suspensão ou adsorção na superfície das partículas e sua posterior deposição. Alguns metais tóxicos associados às fases particuladas são dessorvidos de partículas suspensas em condições adequadas e remobilizadas no estuário. Como fases particuladas transportam por oxidação e/ou dissolução, e metais traço são regenerados, quer na coluna d'água ou nos sedimentos de fundo.

1.6. BIODISPONIBILIDADE E BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS

Organismos marinhos e estuarinos tendem a acumular metais tóxicos do ambiente e, conseqüentemente, suas concentrações nos tecidos destes organismos são muito mais elevadas. Esta **bioacumulação**, que é definida por Sadiq (1992) como a habilidade de um organismo de acumular substâncias químicas de sua vizinhança através de vários meios e rotas, incluindo a ingestão de alimentos, a sorção do material particulado suspenso contendo metais, a absorção direta de metais a partir de sedimentos de fundo ou de águas intersticiais, bem como a remoção de metais da solução.

A ingestão de água e o consumo de alimentos são as primeiras rotas de absorção de metais pelos invertebrados e peixes, segundo Kennish (1997). Nos peixes as

brânquias exercem um importante papel na entrada destes metais dissolvidos, caracterizando a absorção por esse mecanismo como direta. Metais absorvidos por bioacumulação direta, geralmente apresentam boa correlação com concentrações no meio externo (Sadiq, 1992).

Vários são os fatores que influenciam a absorção de metais traço pelos organismos estuarinos e marinhos. Fatores físico-químicos extrínsecos, especialmente a concentração de metais dissolvidos, a temperatura, a salinidade, o pH, o potencial redox, a presença ou ausência de agentes quelantes, a presença ou ausência de outros metais, a intra e a interespecificidade dos fatores intrínsecos como o estado nutricional, o estágio do ciclo de vida e a vazão de água através do fluxo osmótico, também afetado por outros fatores físico-químicos, controlam a biodisponibilidade dos metais (Kennish, 1997).

1.7. BIOMONITORES PARA METAIS TÓXICOS

Os primeiros estudos envolvendo a utilização de organismos com a finalidade de monitorar contaminantes persistentes em sistemas aquáticos datam da década de 60, segundo Phillips & Rainbow (1994). A facilidade de dosagem das concentrações acumuladas nos organismos e o fornecimento de uma medida integrada no tempo do acúmulo do metal por semanas, meses ou até anos, de acordo com a espécie analisada, são vantagens desse tipo de monitoramento (Rainbow, 1995). Segundo o autor, o metal acumulado no organismo é uma medida integrada no tempo da reserva da biodisponibilidade do metal em oposição à concentração total do metal, o que permite que a fração do metal de relevância ecotoxicológica direta possa ser medida sem ambiguidades. Nessas condições, estes organismos são considerados **biomonitores**, sendo largamente usados para estabelecer as variações geográficas e/ou temporais nas concentrações biodisponíveis dos metais em águas costeiras e estuarinas (Bryan et al., 1980, 1985 apud Rainbow, 1995; Phillips & Rainbow, 1994). Nos mais diversos estudos desenvolvidos por pesquisadores em todas as partes do mundo

(Tavares, 1996; Tavares, 1997; Delvalls et al., 1998; He & Morrison, 2001; Bervoets et al., 2005; Greaney, 2005; Maanan, 2008; Carreras et al., 2009; Martorell et al., 2009; Wu et al., 2011; de Souza, 2011; Fatoki et al., 2012), organismos como peixes e moluscos bivalves têm sido utilizados na investigação de acúmulo de metais pesados e em programas de monitoramento devido, principalmente, à sua importância na nutrição humana.

1.7.1. CARACTERÍSTICAS DE BIOMONITORES PARA METAIS TÓXICOS

Organismos biomonitores respondem diferentemente às diversas fontes de metais biodisponíveis na água ou nos sedimentos, por isso é necessária a utilização de um conjunto de biomonitores capazes de refletir as biodisponibilidades dos metais em todas as fontes disponíveis (Phillips & Rainbow, 1994). De modo ideal, as espécies escolhidas como biomonitores devem preencher vários critérios listados a seguir (Rainbow, 1995):

- Devem ser sedentários;
- Devem ser abundantes e de fácil identificação;
- Devem estar disponíveis para amostragem ao longo do ano;
- Devem ter um tempo de vida longo;
- Devem ser grandes o suficiente para fornecer tecidos para análise;
- Devem ser resistentes ao estresse causado pelos estudos laboratoriais da cinética dos metais e/ou aos transplantes de campo;
- Devem ser tolerantes às variações na exposição ambiental a parâmetros físico-químicos como salinidade;
- Devem ser acumuladores do metal em questão através de uma simples correlação entre a concentração dos metais nos tecidos e a concentração média do metal biodisponível no ambiente sobre um período de tempo recente.

Vale ressaltar que nenhuma das espécies comumente empregadas como biomonitoras atendem a todos esses critérios. Além disso, um biomonitor deve preferencialmente ser um forte acumulador de um metal, minimizando assim qualquer risco significativo de contaminação da amostra durante a manipulação laboratorial (Rainbow, 1995).

Rainbow (1995) acrescenta ainda que na escolha de um conjunto de biomonitoras devem ser consideradas as potenciais fontes dos metais para a biota. Por exemplo, algas marinhas sem contato com os sedimentos irão absorver metais apenas das fontes dissolvidas. Organismos filtrantes em suspensão absorvem metais diretamente da água do mar e das partículas suspensas coletadas durante a alimentação. Mexilhões, ostras e crustáceos são candidatos a biomonitoras porque se alimentam em suspensão e uma escolha cuidadosa irá diferenciar entre partículas suspensas de diferentes faixas de tamanho.

Alguns dos destes organismos, entre os mais utilizados e predominantes na costa nordeste brasileira, são ilustrados na **Figura 3**.

Figura 3: Alguns bivalves e crustáceo frequentemente encontrados na costa nordeste brasileira e utilizados como bioindicadores em vários estudos.



Bivalve: Família: Veneridae
Gênero: *Anomalocardia brasiliiana*
Nome popular: Papa-fumo



Bivalve Família: Mytilidae
Gênero: *Braquidontes exustus*
Nome popular: Sururú



Bivalve: Família: Tellinidae -
Gênero: *Macoma constricta* Nome popular: Pé-de-galinha



Crustáceo: Família: Ocypodidae - Gênero: *Ucides cordatus*. Nome popular: Caranguejo-uçá

1.8. TOXICIDADE DE METAIS TÓXICOS PARA BIOTA MARINHA COMESTÍVEL E HUMANOS

É difícil generalizar sobre a toxicidade dos metais tóxicos, pois a sensibilidade dos organismos varia muito com as espécies e com genótipos³ dentro de cada espécie e de outros fatores, como as formas física e química com as quais se apresentam o metal e também a forma como o mesmo foi absorvido e/ou administrado.

Existe ainda a possibilidade de que a presença de um contaminante no organismo possa inibir a bioacumulação de outro contaminante, ou seja, diferentes contaminantes podem competir pelo mesmo sítio de ligação. Phillips (1977) exemplifica ao afirmar que a absorção líquida de Cu em moluscos *Mytilus edulis* é diretamente influenciada pela concentração de Zn, Cd e Pb presentes neste organismo. Esses fatores podem alterar a resposta à dose tóxica de metais.

Alguns indivíduos, como certas espécies de bivalves (mexilhões), estão geneticamente adaptados a tolerar concentrações muito elevadas de alguns metais. Mecanismos homeostáticos em organismos frequentemente envolvem proteínas especiais, de baixa massa molar, as metalotioneínas, que se ligam aos metais pesados tornando-os relativamente inativos. O principal objetivo das metalotioneínas nas células é a regulação da homeostase do Cu e do Zn. Por essa característica, são consideradas como biomarcadores, uma vez que essas informações permitem a avaliação da contaminação com base na medida direta da alteração sofrida pelo organismo (Allen & Moore, 2004). Segundo Acker (2005), a superexposição a metais tóxicos pode levar a um excesso de metalotioneína e a um consequente dano sistêmico ao organismo, devido às maiores taxas de acúmulo às quais o organismo é então submetido.

De acordo com Kavun (2002), outras espécies da biota marinha também produzem a metalotioneína e podem ser testadas para a toxicidade de metais

³ Conjunto dos cromossomos que se situam no núcleo das células, ou seja, o conjunto dos genes de um indivíduo.

através das medidas desta proteína, mas os mexilhões e outros bivalves têm demonstrado maiores taxas de acumulação por se alimentarem por filtração e serem espécies sésseis.

Uma das principais rotas de exposição humana a metais tóxicos é a dieta, principalmente no caso de populações expostas a estes contaminantes. Embora o papel fundamental dos metais nutricionalmente essenciais seja fornecer alguns componentes vitais para reações enzimáticas ou bioquímicas, um número significativo de interações metabólicas entre metais nutricionalmente essenciais pode reduzir o risco à saúde oferecido pelo metal tóxico (Goyer, 1997 apud Castro-González and Méndez-Armenta, 2008). Apesar disso, esse fato ainda não é levado em consideração no estabelecimento de limites de tolerância.

Na **Tabela 1**, Goyer (1997) exemplifica algumas das relações mais importantes, do ponto de vista clínico, entre metais nutrientes e metais tóxicos, considerando as evidências experimentais e clínicas do impacto sobre a saúde, resultante das exposições aos metais tóxicos.

Tabela 1: Interações entre metais tóxicos e metais essenciais em humanos.

METAL TÓXICO	METAL ESSENCIAL	EFEITO NA SAÚDE
Pb	Ca/Fe/Zn	Efeitos cognitivos/comportamentais em crianças
Al	Fe/Ca/Mg/Mn	Toxicidade ao SNC* Osteodistrofia**
Cd	Zn/Fe	Nefrotoxicidade***
Hg	Se	Toxicidade ao SNC

* Sistema Nervoso Central
Adaptado de Goyer (1997)

** Tipo de deformação dos ossos

*** Toxicidade aos rins

Goyer (1997) destaca ainda que a intoxicação por Pb afeta vários sistemas de órgãos, incluindo os sistemas nervoso, hematopoiético, renal, endócrino e esquelético, dependendo da idade do indivíduo e do tamanho da dose, considerando, principalmente o quanto é crítico e motivo de grande preocupação o

comprometimento no desenvolvimento cognitivo e comportamental em lactentes e crianças pequenas.

Ainda segundo Goyer (1997), interações entre Pb e cálcio (Ca) estão entre aquelas mais estudadas que interferem na toxicidade do Pb, tanto clínica como experimentalmente. Goyer (1997) cita um experimento com ratos (Six & Goyer, 1970 apud Goyer, 1997), onde os autores comprovaram que, uma dieta pobre em Ca, contendo teores variados de Pb, resultou em níveis consideravelmente mais elevados de Pb no sangue e em tecidos macios, como rins, do que aqueles observados em ratos alimentados com uma dieta normal de Ca.

Uma combinação ambiental única de baixa ingestão de Ca e Mg, associada a elevadas concentrações de Al e Mn em água potável foi apontada como um provável fator da incidência de esclerose lateral amiotrófica (ELA) e demência de Parkinson em humanos em áreas específicas do Pacífico ocidental, segundo Pearl et al. (apud Goyer, 1977).

Interações entre Al e Fe, segundo Goyer (1977), são decorrentes do comportamento químico semelhante desses elementos em muitos sistemas biológicos e a deficiência de Fe leva a um aumento da absorção de Al em ratos. Segundo o autor, a transferrina, uma proteína de transporte de Fe e que também se liga a outros metais, é o principal ligante do Al no plasma, mas as proporções de Fe/Al em diferentes órgãos variam amplamente. Razões elevadas ocorrem no baço, fígado e rins e parecem estar relacionadas às concentrações de Fe nesses órgãos. Elevados índices no músculo cardíaco e no cérebro são devido às baixas concentrações de Al nestes tecidos, enquanto as menores taxas encontradas no intestino, pulmões, pele e os cabelos estão associadas com concentrações relativamente elevadas de Al nestes órgãos.

1.9. METAIS TÓXICOS NO AMBIENTE MARINHO NO BRASIL E NO MUNDO

Diversas são as atividades antrópicas desenvolvidas em terra, ar e água que têm contribuído para a contaminação das águas dos oceanos, bem como dos seus sedimentos e organismos com substâncias potencialmente tóxicas, especialmente metais tóxicos. E a qualidade do ambiente marinho tem sido, por isso, alvo de uma crescente atenção por parte dos pesquisadores.

Amostras de águas, materiais particulados, sedimentos e organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação. As facilidades de amostragem, estocagem e de tratamento das amostras, que muitas vezes dispensam etapas de pré-concentração, em função das concentrações mais elevadas, têm favorecido a escolha desses três últimos (materiais particulados, sedimentos e organismos aquáticos).

A utilização de organismos marinhos como biomonitores para metais tóxicos em vários estudos, entre eles moluscos e peixes, têm proporcionado uma visão mais realista da biodisponibilidade e da conseqüente toxicidade dos metais para o metabolismo desses organismos e para o meio ambiente de uma forma geral. As altas capacidades de sorção e acumulação associadas, evidenciadas pelas concentrações muitas vezes presentes em várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, favorecem o uso dos sedimentos como outro bom indicador da poluição ambiental, tanto atual como estratificada, o que possibilita ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático.

O **APÊNDICE II** ilustra alguns dos trabalhos envolvendo a determinação de metais tóxicos no ambiente aquático nos últimos anos no Brasil, destacando a BTS, e no mundo.

As concentrações destes metais nos sedimentos e especialmente na biota podem ser utilizadas para medir e avaliar os riscos ecológicos e potenciais efeitos subletais. Mesmo que num primeiro momento tais concentrações forneçam uma indicação aparentemente “simplista” dos efeitos tóxicos, permitem estimar sobre o risco potencial que pode ser utilizado para avaliar tendências temporais e espaciais na saúde dos ecossistemas aquáticos.

A maior parte dos trabalhos listados no **APÊNDICE II** destaca as determinações de metais tóxicos nos sedimentos e na biota como importantes ferramentas para o acompanhamento da evolução das concentrações químicas nos locais estudados. Considerando o caso específico da Baía de Todos os Santos (BTS), os estudos realizados anteriormente pelo LAQUAM (Tavares, 1994) e pelo CRA (2004) são bons exemplos da importância dessas determinações e pontos de partida na busca do levantamento de informações para traçar o perfil atual da contaminação de sedimentos e biota na BTS por metais pesados. Esta é uma das propostas deste trabalho e, juntamente com os resultados anteriores registrados pelo LAQUAM (Tavares, 1994) será possível avaliar a evolução temporal e espacial destes contaminantes, buscando também traçar cenários futuros para a contaminação dos sedimentos e biota.

Espera-se que os resultados obtidos possam também fornecer informações importantes para subsidiar o gerenciamento das fontes poluidoras por parte dos órgãos governamentais, visando a melhoria da qualidade ambiental da BTS.

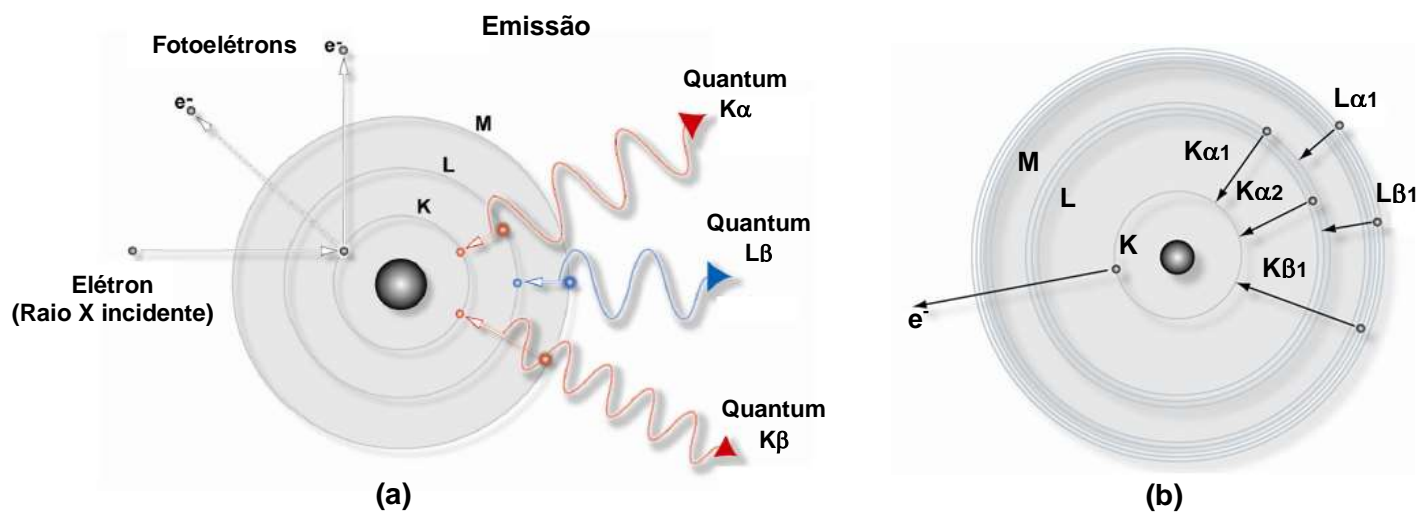
2. PRINCÍPIOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

A determinação do teor dos elementos tóxicos nos sedimentos e bivalves foi feita através da Fluorescência de Raios X com Reflexão Total (TXRF), uma variante da Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva (EDXRF). Este método permite análises traço e ultra traço em amostras de diferentes matrizes, além de apresentar vantagens em relação a outros métodos analíticos, como a detecção de vários elementos inorgânicos ao mesmo tempo e a utilização de um pequeno volume da amostra, possibilitando ainda a realização das medidas sem a necessidade de separação química prévia dos constituintes da amostra (Nascimento Filho, 1999).

Raios X constituem parte do espectro eletromagnético, estando situados entre as radiações ultravioleta e gama, sendo, portanto, altamente energéticos e capazes de ejetar elétrons de orbitais atômicos mais internos. Considerando que a energia de ligação dos elétrons mais internos em um átomo é da mesma ordem de grandeza da energia dos fótons dos raios X, estes podem, por isso, interagir com os elétrons dos níveis energéticos mais internos do átomo. Esta interação pode resultar na absorção fotoelétrica, que é a dominante e que promove a geração dos raios X característicos na amostra, ou no espalhamento de fótons, responsável pela maior parte do contínuo observado nos espectros, devido à dispersão de parte da radiação de excitação pela amostra alcançar o sistema detector (Kellner et al., 2004).

O princípio básico da fluorescência de raios X é, portanto, a irradiação de raios X, a partir de uma fonte, na superfície de uma amostra cujos átomos serão excitados e irão emitir raios X secundários característicos, que serão posteriormente analisados. A **Figura 4 (a)** ilustra a emissão de raios X característicos de um átomo a partir da irradiação de raios X provenientes de uma fonte, além dos subníveis de energia e elétrons transferidos **(b)**.

Figura 4: (a) Representação simplificada da produção de raios X secundários característicos em um átomo a partir da irradiação com raios X provenientes de uma fonte (b) Subníveis de energia e seus elétrons transferidos.



Fonte: S2 PICOFOX™ User Manual (2011).

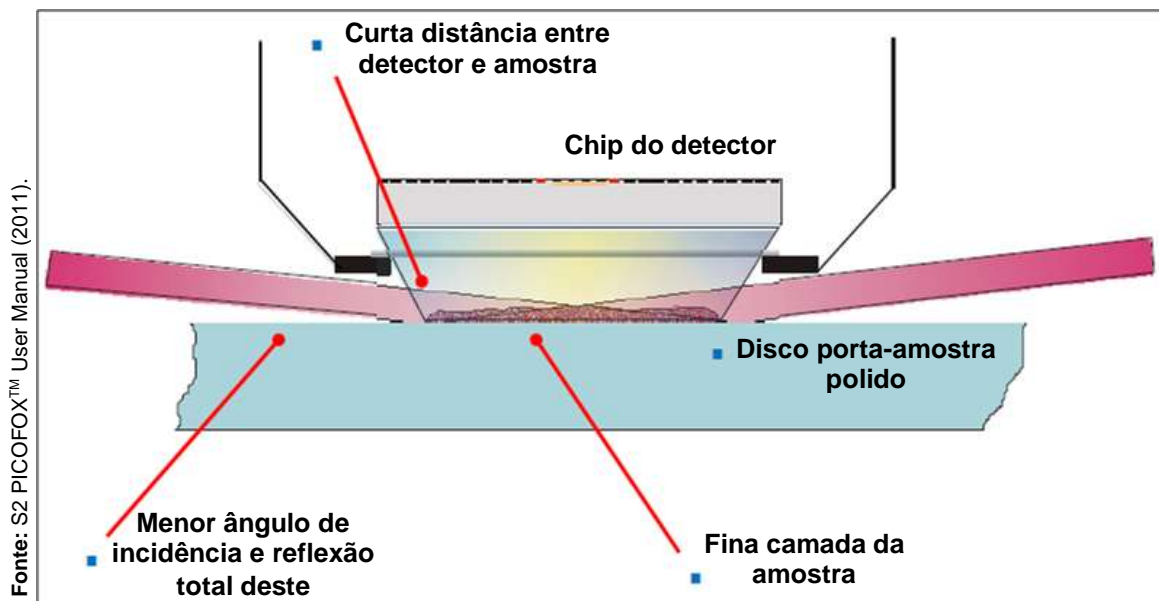
Para que haja a produção de raios X característicos, é necessária a retirada de elétrons localizados em níveis energéticos mais internos dos átomos, como elétrons das camadas K e L (considerando o modelo atômico de Bohr) e, para que esse processo ocorra, a energia mínima necessária deve ser superior à energia de ligação do elétron (ou energia de ligação eletrônica) nesse nível energético.

Um elétron mais externo é então deslocado para ocupar a vacância e assim ocorre a emissão dos raios X de energia característica. A energia desses raios X característicos é diferente para cada elemento e é esse fato que forma a base da análise qualitativa. O número de raios X característicos de um dado elemento é proporcional à sua concentração, o que permite a análise quantitativa.

O principal princípio físico da EDXRF também é aplicado para a análise TXRF, no entanto, existem importantes diferenças em relação à geometria de excitação e detecção, assim como a preparação da amostra em comparação com a análise convencional de fluorescência de raios-X. Nas análises quantitativas a EDXRF apresenta a desvantagem da necessidade da utilização de métodos para corrigir o efeito de matriz, como absorção e reforço dos raios X característicos, devido às possíveis interações entre os elementos componentes da amostra. Na TXRF esses efeitos não são observados devido a fatores como: (S2 PICOFOX™, 2011)

- O uso de uma pequena quantidade da amostra ($< 10 \mu\text{L}$ de amostras líquidas e evaporados ou $< 10 \mu\text{g}$ de amostras sólidas), que é depositada como uma fina camada, não superior a 0,5 mm de espessura, sobre a superfície plana e altamente polida do disco porta-amostra de quartzo.
- A utilização de uma radiação monocromática e a reflexão deste feixe de excitação na superfície do disco porta-amostra, que, devido ao menor ângulo de incidência, leva à reflexão óptica total (**Figura 5**), pois a irradiação da amostra com um feixe totalmente refletido leva a uma menor dispersão da radiação que é detectada no espectro de medida.
- A grande redução do ruído background, que conseqüentemente permite sensibilidades muito mais elevadas e uma redução significativa do efeito de matriz.
- A proximidade do detector em relação ao disco porta-amostra, que promove uma maior eficiência na detecção da fluorescência dos raios X provenientes da amostra.

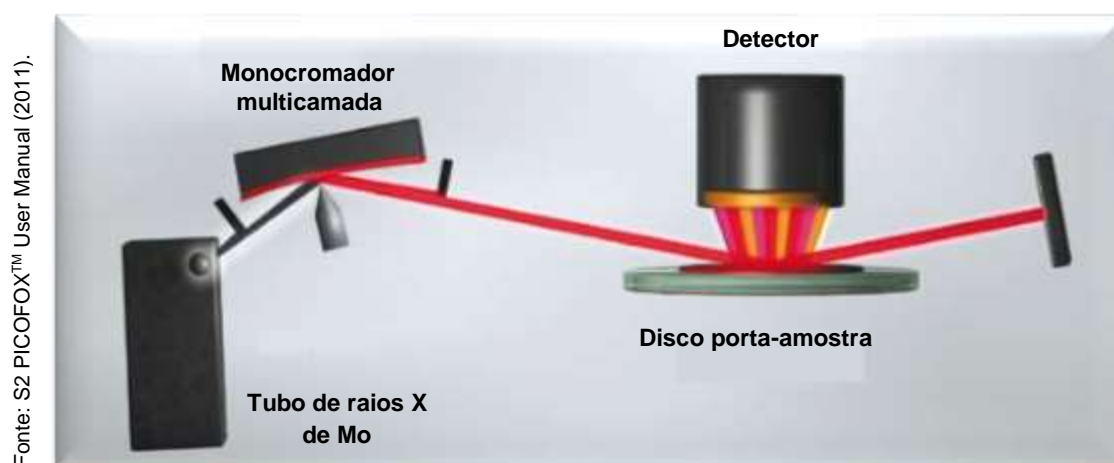
Figura 5: Representação da reflexão óptica total em uma amostra devido ao menor ângulo de incidência em relação ao disco porta-amostra.



Como pode ser visto na **Figura 5**, a amostra é irradiada duas vezes, devido ao pequeno ângulo de incidência da radiação monocromática e a consequente reflexão total deste, o que confere a elevada sensibilidade do método.

A representação esquemática da TXRF, através do equipamento utilizado neste trabalho (S2 PICOFOX™ - Bruker) é mostrada na **Figura 6**:

Figura 6: Representação esquemática de um espectrômetro de fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF).



Neste equipamento, o tubo de raios X é constituído de molibdênio (Mo) e o feixe de raios X gerado é refletido em um monocromador **multicamada**, resultando em um feixe de raios X monocromático. Neste tipo de monocromador são modificadas a geometria e a distribuição espectral da radiação proveniente do tubo de raios X através das multicamadas, que são feitas de camadas alternadas de elementos leves e pesados (como, por exemplo, camadas alternadas de carbono (C) e níquel (Ni) com intervalos de 2,88 nm) ou de seus compostos.

Estas multicamadas produzem um feixe de radiação monocromático em forma de viga, de cerca de $7 \times 0,1 \text{ mm}^2$, que colide com o disco porta-amostra com o pequeno ângulo ($< 0,1^\circ$), o que provoca a reflexão total do feixe, irradiando toda a área da amostra.

A radiação fluorescente característica emitida pela amostra é detectada por um detector de energia dispersiva e a intensidade é medida por meio de um amplificador acoplado a um analisador multicanal (S2 PICOFOX™, 2011).

2.1. ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO

A quantificação a partir da fluorescência de raios X é feita em função de dois principais fatores:

- 1) O comprimento de onda (λ) e a energia da radiação fluorescente são específicos para cada elemento;
- 2) A concentração de cada elemento pode ser calculada utilizando a intensidade da radiação fluorescente.

Com exceção do nióbio (Nb) e do tecnécio (Tc), geralmente todos os elementos entre o sódio (Na) e o urânio (U) podem ser determinados pela TXRF. As análises são baseadas na padronização interna, sendo que, para fins

de quantificação, é adicionado à amostra um elemento que não esteja presente na mesma. O processo completo de análise e quantificação pode ser definido pelas seguintes etapas:

- **Medida do espectro completo:** Todos os elementos detectáveis são medidos simultaneamente.
- **Avaliação do espectro medido:** Todos os elementos identificados são marcados para futura quantificação, a qual pode ser feita manualmente ou automaticamente pelo software.
- **Deconvolução⁴ do espectro.** Com base nos elementos escolhidos, o software executa a deconvolução do espectro. A intensidade líquida dos picos do elemento são calculadas em relação às correções das sobreposições de linhas, fatores background e correções de picos.
- **Cálculo das concentrações.** A concentração do elemento é calculada pela seguinte fórmula simples:

$$C_x = \frac{N_x / S_x}{N_{is} / S_{is}} \cdot C_{is}$$

Onde:

N é a intensidade líquida, **S** a sensibilidade relativa e **C** a concentração calculada - tanto para o analito (**X**) quanto para o padrão interno (IS, Internal **S**tandard), como indicado.

⁴ Complexo processo matemático que separa o espectro em linhas individuais do elemento, a partir do ajuste das corretas intensidades, resultando em áreas de pico (intensidades) de fluorescência não sobrepostos (S2 PICOFOX™ User Manual, 2011).

2.2. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS UTILIZADOS NAS DETERMINAÇÕES

A partir de irradiações realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, fabricado pela Bruker Nano GmbH, modelo S2 PICOFOX™, equipado com um tubo de raios X de molibdênio (Mo), foram feitas as determinações dos teores dos metais e As nas amostras de sedimento e biota.

Os parâmetros instrumentais utilizados durante as determinações estão listados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais utilizados com o S2 PICOFOX™ nas determinações dos teores dos metais e As nos sedimentos e nos bivalves.

PARÂMETROS INSTRUMENTAIS UTILIZADOS COM O S2 PICOFOX™	
Tensão do tubo gerador de alta voltagem	50 KV
Fonte de raios X	Tubo metal-cerâmico de Mo
Corrente máxima no tubo de Mo	750 μ A
Tempo real de integração	1000 s
Monocromador	Monocromador multicamada (17,5 KeV)
Detector	Silicon-Drift™
Parâmetros de medida	Correção do ganho com padrão de As (1 μ g) e uso de padrão interno de gálio (Ga)
Software utilizado para aquisição e avaliação dos picos	Spectra 7

3. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

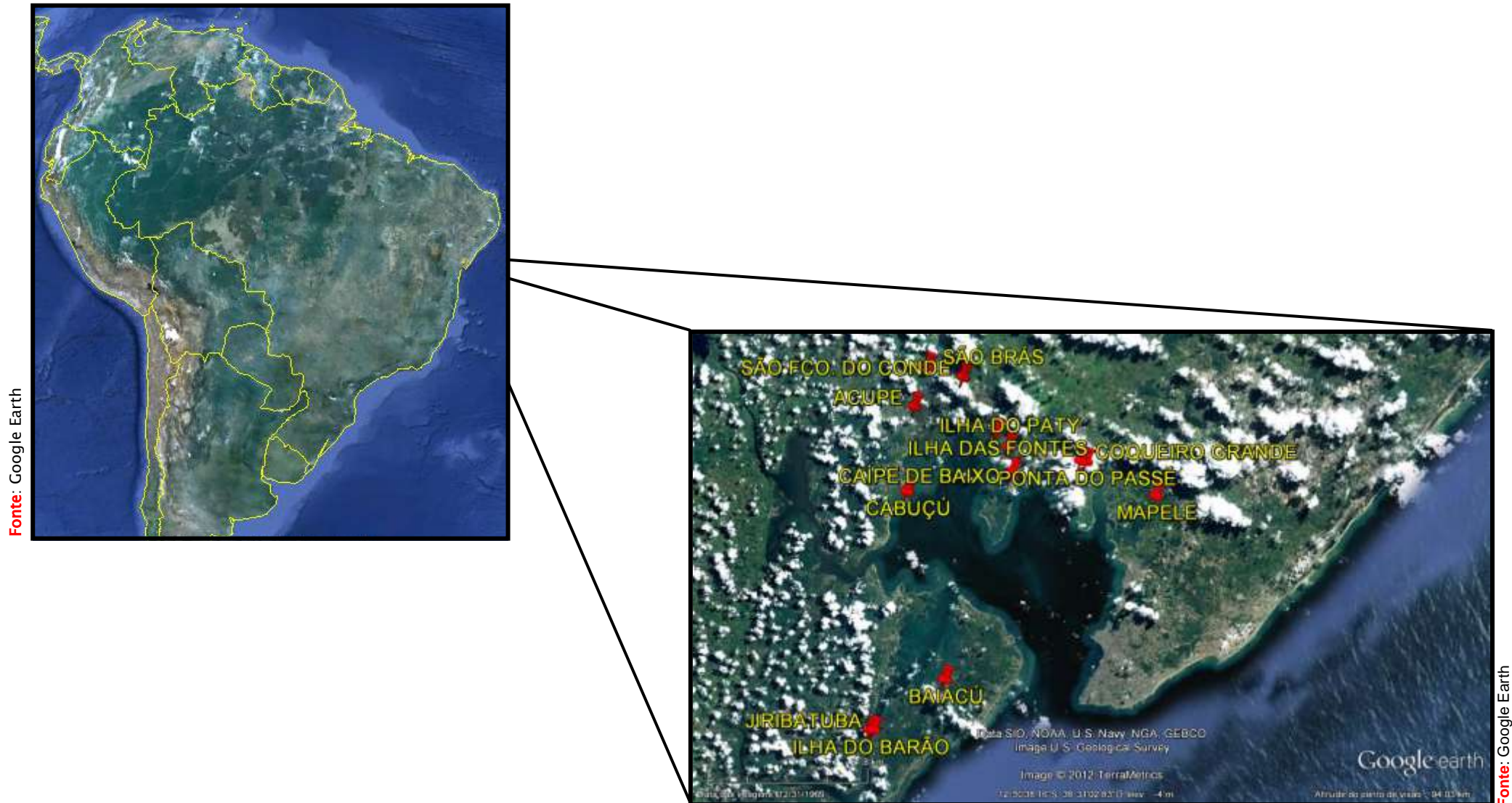
A Baía de Todos os Santos (BTS), a segunda maior baía costeira do Brasil, com área máxima de 1223 km² e profundidade média de 9,8 m (Cirano & Lessa, 2007) e a segunda maior em extensão territorial do mundo, é considerada área núcleo da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica.

A sua diversidade de ecossistemas e riquíssima biodiversidade, aliada às intensas atividades portuária (decorrente da presença dos dez terminais portuários de grande porte), industrial, que inclui o maior pólo industrial do hemisfério sul, e devido à densidade demográfica no seu entorno, com mais de três milhões de habitantes, tem transformado essa baía num importante cenário de diversas pesquisas na área ambiental.

Segundo Da Rocha et al. (2012), a maior parte das indústrias instaladas no Recôncavo Baiano estão localizadas nas regiões nordeste, noroeste e norte da BTS, correspondendo aos municípios de Simões Filho, Feira de Santana e Candeias, respectivamente.

O LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental) vem realizando, há quase duas décadas, estudos sistemáticos na BTS e no seu entorno, envolvendo analitos orgânicos e inorgânicos em compartimentos ambientais como ar, sedimento e biota. Intencionando primeiramente atualizar o mapeamento da BTS para metais pesados e buscar traçar um panorama da evolução da presença destes poluentes no Recôncavo baiano, escolhemos, neste estudo, treze localidades anteriormente pesquisadas no LAQUAM em 1994, onde já haviam sido consideradas características geográficas, bem como as fontes potenciais de poluentes químicos. O mapa indicando as estações de amostragem pode ser visto na **Figura 7**.

Figura 7: Mapa da BTS apresentando, no destaque, as treze estações de amostragem.



3.1. LOCALIDADES DE AMOSTRAGEM E PRINCIPAIS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS E/OU FONTES POTENCIAIS DE POLUENTES

A descrição das estações de amostragem, bem como das potenciais fontes de poluentes, identificadas a partir das principais atividades desenvolvidas nos municípios onde se encontram as estações, são descritas nas próximas páginas. Em seguida é apresentada a **Tabela 3**, onde estão sumarizadas as potenciais contribuições antrópicas inorgânicas associadas a tais atividades.

As coordenadas geográficas e as respectivas amostras coletadas em cada estação foram registradas nas fichas de amostragem, no momento da coleta, sendo utilizada uma para cada estação, cujo modelo é apresentado no **APÊNDICE I**. Na **Tabela 4** estão contidas as informações obtidas após cada coleta.

3.1.1. DESCRIÇÃO DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM E PRINCIPAIS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

No município de Candeias situam-se as localidades de **Coqueiro Grande (Figura 8)**, **Mapele** e **Ponta do Passé (Figura 9)**. Apresentando o sexto maior PIB do estado da Bahia, as atividades econômicas mais importantes desse município giram em torno do parque industrial, do Porto de Aratu, um dos mais importantes do Brasil, responsável por 60 % do escoamento de toda carga por via marítima da Bahia, além de fazer parte do Centro Industrial de Aratu (CIA) e localizar-se próximo à Refinaria Landolfo Alves - Mataripe (RLAM). Na estação Coqueiro Grande não foram encontradas amostras de bivalves, apesar do manguezal. Foi também possível verificar o pequeno número de marisqueiros na região, a certa distância, que afirmaram ser necessário buscar mariscos em pontos cada vez mais distantes. Na estação Mapele ouvimos a mesma observação feita pelos marisqueiros locais sobre a escassez dos bivalves. Em Ponta do Passé, uma típica vila de pescadores, foi possível coletar, além do sedimento, amostras de sururú.

Figura 8: (a) Estação Coqueiro Grande e (b) Ponte de acesso e observação do posto C115 da RLAM - Petrobras.



Foto: Angela Costa

(a)



Foto: Angela Costa

(b)

Figura 9: Estações (a) Mapele e (b) Ponta do Passé do município de Candeias



Foto: Angela Costa

(a)



Foto: Angela Costa

(b)

As localidades **São Francisco do Conde (Figura 10)**, **Ilha das Fontes (Figura 11)** e **Ilha do Paty (Figura 12)** estão situadas no município de São Francisco do Conde, cuja principal atividade econômica está ligada à produção e refino de petróleo através da Refinaria Landolfo Alves - Mataripe (RLAM) e, apesar da grande arrecadação municipal, até o ano de 2003, não existia tratamento de esgotos no município e o acesso à água encanada chegava para apenas cerca de metade da população (PNUD, 2003). Na estação São Francisco do Conde, apesar da aparente urbanização da cidade, observamos disposição irregular de esgoto doméstico, perceptível devido ao mau cheiro.



Foto: Angela Costa

Figura 10: Coleta de sururú na estação São Francisco do Conde

Foi possível observar embarcações a motor durante o trajeto da estação Ilha do Paty à estação Ilha das Fontes. O barco que nos conduziu era também movido a óleo e o cheiro do óleo queimado e o rastro deixado no mar puderam ser percebidos durante todo o percurso.



Foto: Angela Costa

(a)



Foto: Angela Costa

(b)

Figura 11: Estações (a) Ilha das Fontes e (b) Embarcações à motor nas proximidades da estação Ilha das Fontes.



Foto: Angela Costa

Figura 12: Estação Ilha do Paty.

No município de **Madre de Deus** está a localidade Caípe de Baixo e, além das atividades decorrentes do terminal marítimo da Petrobras (TEMADRE - Terminal Marítimo de Madre de Deus), a pesca artesanal e o turismo, devido à praia mais próxima, são atividades também importantes da região. Os tanques da Refinaria Landulfo Alves - Mataripe (RLAM), da Petrobras podem ser vistos nas proximidades do ponto de coleta na **Figura 13 (b)**.



Figura 13: (a) Amostras coletadas de pé-de-galinha. (b) Estação Caípe de Baixo (Madre de Deus). Ao fundo tanques da RLAM - Petrobras.

Na Ilha de Itaparica encontram-se as localidades de **Jiribatuba, Baiacú e Ilha do Barão (Figura 14)**. Como principal atividade da ilha e suas localidades destaca-se o turismo, por suas praias, além da mariscagem e da pesca artesanal. A circulação de embarcações movidas a óleo e a movimentação veicular, com carros de passeio e ônibus, principalmente no período de dezembro a abril, são fontes também importantes que impactam o ambiente com metais traço.



Figura 14: (a) Manguezal da estação Jiribatuba e (b) Ilha do Barão

No município de Santo Amaro da Purificação, distante 79 km de Salvador, estão as localidades de **Acupe** e **São Brás (Figura 15)**. Uma fundição primária de Pb, a PLUMBUM, operou durante 33 anos na região e foi desativada em 1993. Seu passivo ambiental, especialmente a escória depositada a céu aberto, ainda afeta a população local, e certamente é a principal fonte de Pb e não menos de Cd e Zn, na região, para a BTS.



(a)



(b)

Figura 15: Estações de coleta (a) Acupe (b) São Brás em Santo Amaro da Purificação.

No município de Saubara, que localiza-se entre os municípios de Salinas da Margarida e Santo Amaro da Purificação, temos a localidade de **Cabuçú (Figura 16)**, com suas praias de águas mornas e belo manguezal, apresentando, entre as principais atividades, atualmente, a pesca, a mariscagem e o turismo. Atividades industriais dos municípios próximos influenciam também na qualidade ambiental da localidade.



Figura 16: Coleta de pé-de-galinha em Cabuçú.

Tabela 3: Potenciais contribuições antrópicas inorgânicas associadas às atividades desenvolvidas nas proximidades das estações de coleta.

MUNICÍPIO	LOCALIDADE/ESTAÇÃO DE COLETA	PRINCIPAIS ATIVIDADES/FONTES POTENCIAIS DE POLUENTES	POTENCIAIS CONTRIBUIÇÕES ANTRÓPICAS INORGÂNICAS
Madre de Deus	Madre de Deus (Caípe de Baixo)	Fábrica de asfalto, atividades da RLAM, atividades urbanas, atividades portuárias, evaporação de derrames (inclusive portuários).	As, Cu, Fe, Zn, Ni, Mn
Santo Amaro	Acupe São Brás	Passivo ambiental da PLUMBUM (antiga fundição primária de Pb, desativada desde 1993)	Pb, Cd, Zn, As, Ni
Ilha de Itaparica	Baiacú	Atividades turísticas, principalmente de dezembro a abril, com movimentação de carros e preparo de alimentos na praia (particularmente com uso de carvão e lenha), passagem de embarcações movidas a óleo e eventual descarte de óleo usado de motores de embarcações locais, eventual descarte de baterias usadas. No passado houve prospecção de petróleo em Jiribatuba e havia lançamento de restos de petróleo contidos nas águas de lastro de petroleiros.	Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Pb
	Ilha do Barão		
	Jiribatuba		
Saubara	Cabuçú	Proximidade de Santo Amaro. Proximidade do estuário do rio Subaé e antiga fundição de chumbo (PLUMBUM).	Pb, Cd, Zn, As, Ni
São Francisco do Conde	Ilha das Fontes	Atividades da RLAM, fábrica asfalto e atividades produtivas e industriais em Candeias (transportada via aérea)	As, Cu, Fe, Zn, Ni
	São Francisco do Conde		
	Ilha do Paty		
Candeias	Coqueiro Grande	Atividades do Centro Industrial de Aratu (CIA); atividades da Petrobras; atividades de metalurgia, inclusive uma de produção de liga Fe-Mn; Refinaria Landolfo Alves - Mataripe (RLAM); em menor escala Pólo Petroquímico de Camaçari (vento leste), atividades do porto de Aratu, da Tequimar e do porto da Ford. Planta de carbonos coloidais	Al, As, Cu, Fe, Zn, Ni, Mn
	Mapele		
	Ponta do Passé		

Adaptado de Tavares (1996), ATSDR (2003), ATSDR (2004), ATSDR (2005), ATSDR (2008), de JESUS (2011), da ROCHA et al. (2012)

Tabela 4: Identificação das estações de amostragem, coordenadas geográficas, atividades desenvolvidas e amostras coletadas.

ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM (CÓDIGO)	COORDENADAS GEOGRÁFICAS		CLASSES DE ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	AMOSTRAS COLETADAS	OBSERVAÇÕES
	LATITUDE	LONGITUDE			
Acupe (ACU)	12°39'33,60" S	38°44'39,00" W	PES/MAR	Sedimento/Sururú	Povoado, esgoto a céu aberto e vegetação característica de manguezal
Baiacú (BAI)	12°59'36,00" S	38°42'22,20" W	PES/MAR/EMB	Sedimento/Papa-fumo/Sururú	Povoado, esgoto a céu aberto e vegetação característica de manguezal
Cabuçú (CAB)	12°45'47,40" S	38°45'13,20" W	PES/LAZ	Sedimento/Pé-de-galinha	Vegetação característica de manguezal
Coqueiro Grande (COG)	12°42'33,60" S	38°32'09,60" W	IND/MAR	Sedimento	Vegetação característica de manguezal
Ilha das Fontes (IDF)	12°41'22,80" S	38°38'31,20" W	PES/MAR	Sedimento/Sururú	Vegetação característica de manguezal
Ilha do Barão (IDB)	13°03'19,80" S	38°48'03,00" W	PES/MAR	Sedimento/Papa-fumo/Sururú	Vegetação característica de manguezal
Ilha do Paty (IDP)	12°42'32,00" S	38°37'36,00" W	PES/MAR/EMB	Sedimento/ Pé-de-galinha/ Lambreta	Vegetação característica de manguezal
Jiribatuba (JIR)	13°03'18,00" S	38°47'45,60" W	PES/LAZ	Sedimento/Sururú	Vegetação característica de manguezal
Caípe de Baixo (Madre de Deus (MDD))	12°44'20,60" S	38°37'17,00" W	MAR/IND	Sedimento/Papa-fumo/Pé-de-galinha	Povoado, esgoto a céu aberto, próximo à rodovia e vegetação característica de manguezal
Mapele (MAP)	12°46'05,58" S	38°26'30,12" W	PES/IND	Sedimento/Sururú	Vegetação característica de manguezal
Ponta do Passé (PDP)	12°43'35,40" S	38°31'45,60" W	PES	Sedimento	Povoado e vegetação característica de manguezal
São Brás (SBR)	12°36'36,00" S	38°43'39,00" W	PES/MAR	Sedimento/Sururú	Povoado e vegetação característica de manguezal
São Francisco do Conde (SFC)	12°37'23,40" S	38°41'01,20" W	PES/EMB	Sedimento/Sururú	Povoado, esgoto a céu aberto e vegetação característica de manguezal

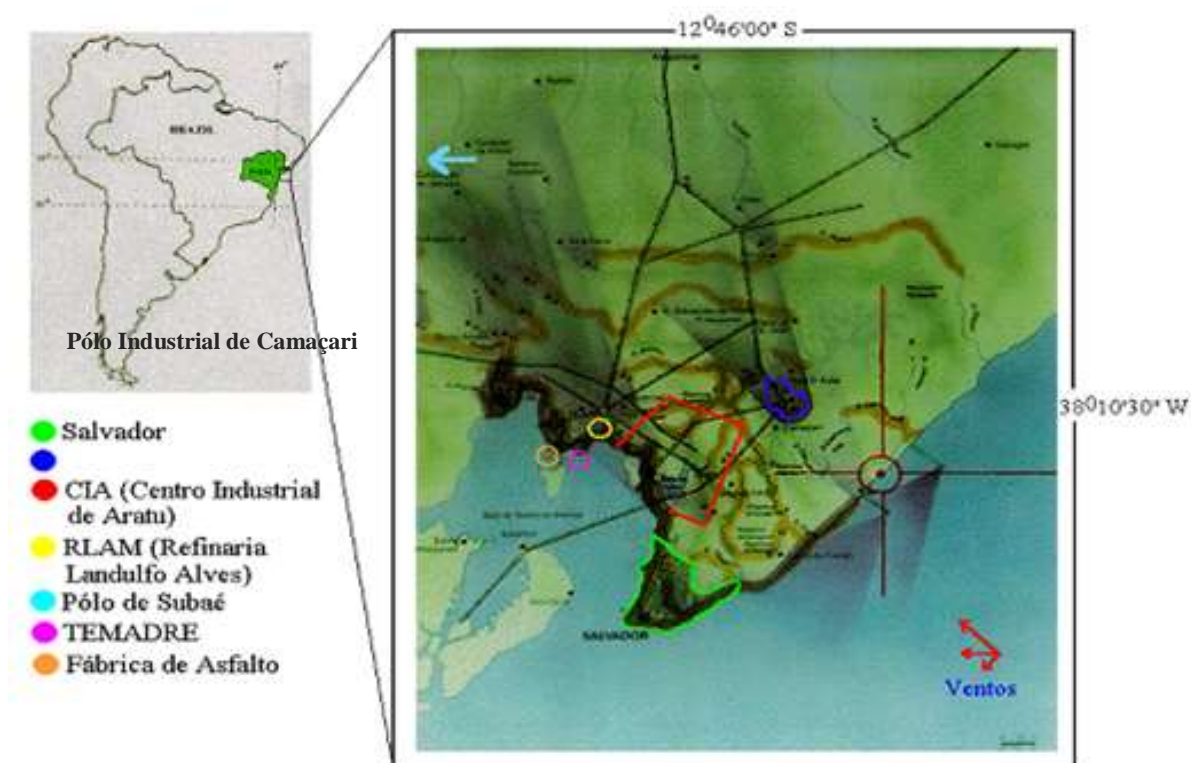
Legenda: PES - PESQUEIRA; MAR - MARISQUEIRA; LAZ - LAZER; IND - INDUSTRIAL; EMB - EMBARCAÇÕES A MOTOR

4. JUSTIFICATIVA

O LAQUAM - Laboratório de Química Analítica Ambiental - vem desenvolvendo estudos sistemáticos da qualidade ambiental da BTS, considerada área núcleo da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica e do seu entorno, visando fornecer subsídios para fins de gerenciamento ambiental por parte do Governo e de empresas como a PETROBRAS, que no passado financiou alguns destes estudos.

Em 1994 a PETROBRAS contratou a Universidade Federal da Bahia (UFBA) para conceber e executar o **Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos**, cujos principais objetivos eram avaliar os ecossistemas, do ponto de vista ambiental, ao norte da BTS e implantar um programa para seu monitoramento. O Instituto de Química, através do LAQUAM, executou o Projeto 8 do programa, que consistiu da caracterização de poluentes químicos, em amostras de sedimentos e fauna comestível da região de meso e infralitoral da BTS e da qualidade do ar, na área de maior influência da Refinaria Landulfo Alves (RLAM), considerando outras possíveis fontes (**Figura 17**).

Figura 17: Áreas de risco de contaminação química na BTS, 1994 (Tavares, 1996).



Os resultados deste estudo mostraram a contaminação da BTS por metais como Pb e Cu, sendo deste as maiores concentrações entre marés encontradas na área de influência da RLAM.

No caso do Pb, a contaminação não se restringia ao norte, sendo que as maiores fontes (anteriores ou recentes) situavam-se no Subaé, na área vizinha a Coqueiro Grande e em Baiacu. Mais de 90 % dos moluscos analisados encontravam-se impróprios para o consumo regular semanal de 50 μg de Pb por kg de massa corporal em adultos, enquanto que 61 % deles apresentaram concentrações de Cd superiores ao limite de ingestão máxima semanal de 7 μg de Cd por kg de massa corporal (FAO/WHO, 1990 apud Tavares, 1996).

Observou-se um enriquecimento de elementos como Cr, Mn, As e Cd nas amostras de sedimento, embora não caracterizando contaminação em nenhuma das estações estudadas.

Estudos posteriores realizados na região (CRA, 2004) apontaram para níveis acima dos limites recomendados da bioacumulação na fauna comestível (moluscos e crustáceos) coletados em diversos pontos da BTS, considerando-se critérios da legislação brasileira, especialmente para Cu, Zn, Cd, Pb e As, e, além de uma distribuição diversificada dos metais, a existência de problemas localizados de contaminação por Cd, Cu, As, Zn, Mn, Pb e Hg em amostras de sedimentos, o que, segundo os autores, requeriam a intervenção das áreas afetadas, visando à redução das fontes de poluição.

Os dados anteriores gerados pelo LAQUAM e os estudos realizados pelo CRA, nos levaram a propor o presente estudo, buscando traçar cenários futuros para a contaminação dos sedimentos e biota, visando fornecer subsídios para o gerenciamento das fontes por órgãos competentes.

5. OBJETIVOS

5.1. GERAL

Atualizar o mapeamento da BTS para elementos tóxicos, iniciado pelo LAQUAM há quase duas décadas, através de análises multielementares em amostras de sedimentos e biota comestível (bivalves), buscando traçar um panorama da evolução destes poluentes no Recôncavo baiano.

5.2. ESPECÍFICOS

- Proceder a uma avaliação temporal dos níveis de elementos tóxicos em amostras de sedimento e biota comestível, considerando os estudos realizados pelo LAQUAM em 1994, bem como a introdução das modificações previstas pela PETROBRAS no seu complexo ao norte da BTS;
- Otimizar a metodologia de análise química de metais tóxicos em sedimento e biota comestível visando a melhoria do desempenho analítico e a redução dos rejeitos provenientes do pré-tratamento da amostra através da utilização de técnicas de análise não destrutivas como a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF).

6. METODOLOGIA AMOSTRAL - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA

Inicialmente o desenho amostral deste trabalho incluía dois períodos de amostragem, inverno e verão, além de coletas de sedimento do infralitoral, o que nos possibilitaria inferir sobre a dispersão e o transporte de As e dos metais determinados, mas, por questões logísticas e financeiras, tivemos que restringir as amostragens a um único período. Apesar desta dificuldade, este modelo de amostragem, realizada em um único período, é também válido, fornecendo um registro instantâneo do ambiente avaliado.

Fizeram parte deste estudo amostras de sedimento marinho e amostras de biota marinha comestível. Amostras de sedimento do mesolitoral e amostras de biota comestível (moluscos) predominantes na BTS foram coletadas nas treze estações de coleta no período de 18 de janeiro a 24 de março de 2011, pela manhã ou à tarde, na baixa-mar, de acordo com a tábua de marés do período (**APÊNDICE III**). Um sistema de localização por satélite (Magellan GPS 2000 Satellite Navigator), foi utilizado para a identificação das coordenadas geográficas, que permitiram a localização exata das estações de amostragem.

6.1. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO DO MESOLITORAL

Amostras dos primeiros quatro centímetros de sedimento superficial foram coletadas manualmente, através da utilização de pás e bacias plásticas, o que permitiu uma prévia homogeneização das amostras de sedimento no próprio local de amostragem (**Figura 18**). Todo material utilizado na amostragem foi previamente descontaminado com solução de HNO_3 10 % e posteriormente lavado com água deionizada. Logo após a homogeneização, as amostras foram transferidas para sacos plásticos com fechamento tipo zíper e devidamente identificadas. Etiquetas contendo informações como nome da estação de coleta, código, coordenadas geográficas, tipo de amostra (sedimento do mesolitoral) e data da coleta foram afixadas em cada embalagem e as amostras prontamente acondicionadas numa caixa térmica, até que fossem guardadas num freezer no laboratório. É importante ressaltar que todo o sedimento coletado, nas estações onde também foram coletadas amostras de moluscos, correspondeu àquele circunvizinho às amostras de molusco.

FIGURA 18: Homogeneização de amostra de sedimento coletada na estação São Francisco do Conde.



Foto: Angela Costa

6.2. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM DE MOLUSCO COMESTÍVEL

Amostras dos moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliiana*, *Macoma constricta* e *Brachidontes exustus*, popularmente conhecidos como papa-fumo (ou chumbinho), pé-de-galinha e sururú, respectivamente (**Figura 19**), foram também coletadas manualmente (**Figura 20**) e seu acondicionamento e rotulagem seguiu o mesmo procedimento adotado para as amostras de sedimento. Excepcionalmente foi coletada na estação Ilha do Paty amostras de lambreta (*Lucina pectinata*), mas como foi encontrada apenas nesta estação, não foi discutida neste estudo. A quantidade de indivíduos coletada variou em cada estação, de acordo com a disponibilidade dos mesmos. Uma vez no laboratório, as amostras foram mantidas em freezer até que fosse iniciada a etapa de pré-tratamento.

FIGURA 19: Amostras das três espécies de biota comestível coletadas nas estações de amostragem.



Foto: Angela Costa

Anomalocardia brasiliiana
(Papa-fumo ou chumbinho)



Foto: Angela Costa

Macoma constricta
(Pé-de-galinha)



Foto: Angela Costa

Brachidontes exustus (Sururú)

FIGURA 20: Amostras de biota comestível (pé-de-galinha) coletadas na estação Cabuçú.



Foto: Angela Costa

Em duas das estações de amostragem, Coqueiro Grande e Ponta do Passé, não foram encontradas amostras de biota. Mesmo nas estações onde estas foram coletadas, foram constantes os comentários dos marisqueiros ou moradores das localidades sobre a dificuldade na obtenção destes moluscos comestíveis e como estava sendo mais frequente a mariscagem em locais cada vez mais distantes. Quando questionados sobre o motivo para tal observação, todos os marisqueiros foram unânimes em atribuir à "poluição".

7. METODOLOGIA ANALÍTICA

7.1. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

7.1.1. LIOFILIZAÇÃO E MOAGEM

Após ser retirada do freezer e alcançar a temperatura ambiente, cada amostra de sedimento foi novamente homogeneizada, subdividida em porções e colocada em placas de Petri devidamente identificadas, cobertas com filme plástico e novamente levadas ao freezer. Após um período mínimo de 24 h num freezer, as amostras foram liofilizadas por \cong 18 h (CHRIST, modelo ALPHA 1-2), entre $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seguida, as amostras secas foram colocadas em frascos de polietileno previamente descontaminados e rotulados. O aspecto das amostras após o processo de liofilização pode ser visto na **Figura 21**.

Figura 21: Aspecto de uma amostra de sedimento após o processo de liofilização.



Foto: Angela Costa

A etapa de moagem das amostras de sedimento, utilizando-se um gral de cerâmica e um pistilo (previamente descontaminados), ocorreu em seguida. Não houve a necessidade de uma separação prévia de pequenos fragmentos

de folhas, galhos ou carapaças de moluscos, pois seria feita a peneiração das amostras utilizando-se peneiras de aço inox (com vibração mecânica e previamente descontaminados) de 0,08 a 0,105 mm (equivalentes à 185 a 141 mesh, respectivamente), sendo essa faixa granulométrica, correspondente à fração fina do sedimento que seria utilizada na análise. Após a peneiração, as frações das amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e sacos com fecho tipo zíper previamente rotulados.

7.1.2. DIGESTÃO

Massas de 0,3 a 0,5⁶ g do sedimento peneirado foram obtidas, com precisão (0,0001 g), diretamente nos copos de teflon pesados e identificados (previamente descontaminados com Isodert neutro 5 % e HCl 10 %,) utilizando-se uma balança analítica Mettler AE200. Foram efetuadas pesagens em duplicata de cada amostra. A mineralização das amostras foi feita com a adição de 1,00 mL de água deionizada (Milli Q™ Water System Millipore), seguidos de 6,00 mL de HNO₃ concentrado (inicialmente JTBaker e depois Merck, ambos grau P.A.). Vale destacar que o objetivo desta digestão foi determinar os metais potencialmente mobilizáveis e biodisponíveis e não os metais totais, ou seja, aqueles incluídos nas estruturas dos silicatos. Os copos de teflon, após serem levemente agitados com movimentos circulares, foram cobertos com a tampa de teflon e então colocados nas bombas de aço e estas fechadas com a tampa de aço, sendo o conjunto levado à estufa à 110° - 115°C por 12 a 15h.

Após alcançarem temperatura ambiente e depois de abertos em capela para evolução dos gases formados, os copos de teflon contendo as soluções foram levados a uma balança para serem completados a volume com água deionizada até uma massa de aproximadamente 50 g, pesados com precisão (0,0001 g). Esse procedimento evitou a utilização de balões volumétricos e

⁶ Considerando as amostras padrão de referência, inicialmente uma pequena porção de cada amostra foi transferida para pesa-filtros devidamente identificados e posteriormente foram levadas ao aquecimento em estufa, seguindo orientações contidas do certificado de cada uma delas. Massas de aproximadamente 0,3 g da amostra seca do sedimento e de 0,1 g da amostra seca da poeira urbana foram pesadas, com precisão de 0,0001 g.

uma maior manipulação das soluções das amostras. A homogeneização de cada uma das soluções foi feita utilizando-se colheres plásticas previamente descontaminadas que, após o uso, foram descartadas. As soluções constituídas foram cuidadosamente transferidas para frascos de polietileno previamente descontaminados, evitando-se que o resíduo resultante do processo da digestão fosse adicionado à solução, e vedados até o momento da determinação dos metais no S2 PICOFOX™.

7.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE MOLUSCOS

Assim como as amostras de sedimento, as amostras de moluscos foram retiradas do freezer e, após alcançarem a temperatura ambiente, foi feita a contagem do número de indivíduos e a medição (do comprimento das conchas), utilizando-se uma régua (**Figura 22**), o que permitiu estimar uma faixa de tamanho dos mesmos. Vale ressaltar que esse procedimento visava o agrupamento indivíduos de mesma espécie e da mesma estação com tamanhos semelhantes. Na **Tabela 5** estão relacionados dados das amostras coletadas em cada estação.

Figura 22: Medição de um indivíduo da espécie sururu.



Tabela 5: Quantidade e tamanho dos moluscos coletados nas estações de amostragem.

ESTAÇÃO	MOLUSCO/CÓDIGO	FAIXA DE TAMANHO	QUANTIDADE DE INDIVÍDUOS
Acupe (ACU)	Sururú (BIOSURACU)	2,5 a 5,0 cm	66
Baiaçú (BAI)	Sururú (BIOSURBAI)	3,4 a 5,1 cm	13
	Papa-fumo (BIOPPFBAI)	1,7 a 3,0 cm	122
Cabuçu (CAB)	Pé-de-galinha (BIOPDGCAB)	2,7 a 5,0 cm	16
Coqueiro Grande (COG)	-	-	-
Ilha das Fontes (IDF)	Sururú (BIOSURIDF)	2,6 a 5,0 cm	66
Ilha do Barão (IDB)	Sururú (BIOSURIDB)	2,5 a 5,0 cm	20
	Papa-fumo (BIOIDBPPF)	1,6 a 1,9 cm	10
Ilha do Paty (IDP)	Pé-de-galinha (BIOPDGIDP)	2,6 a 4,5 cm	30
	Lambreta (BIOLAMIDP)	2,7 a 4,0 cm	15
Jiribatuba (JIR)	Sururú (BIOSURIJIR)	2,6 a 5,0 cm	23
Caípe de Baixo (Madre de Deus (MDD))	Papa-fumo (BIOPPFMDD)	1,5 a 2,8	87
	Pé-de-galinha (BIOPDGMDD)	3,8 a 4,6 cm	44
Mapele (MAP)	Sururú (BIOSURMAP)	2,7 a 5,0 cm	46
Ponta do Passé (PDP)	-	-	-
São Brás (SBR)	Sururú (BIOSURSBR)	3,7 a 4,8 cm	27
São Francisco do Conde (SFC)	Sururú (BIOSURSFC)	3,0 a 5,1 cm	50

A retirada dos tecidos dos moluscos das conchas foi feita através da utilização de colheres plásticas, e os mesmos foram triturados em um mini processador, ambos previamente descontaminados com HCl 10 % (**Figura 23**). O material resultante foi colocado em placa de Petri devidamente identificada e levado novamente ao freezer por um mínimo de 24 h até que pudesse ser liofilizado (**Figura 24**).

FIGURA 23: Retirada do tecido de amostra de sururú para trituração.

Foto: J.J.Vitório



FIGURA 24: Amostras de tecido de sururú processadas para posterior congelamento e liofilização.

Foto: I.I.Vitório



Após o processo de liofilização, o material resultante das amostras de molusco foi também colocado em frascos de polietileno devidamente identificados. A metodologia de digestão das amostras de molusco foi a mesma adotada para os sedimentos.

7.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E BIOTA

Após os testes iniciais, foi estabelecido que seria utilizada uma alíquota de 500 μL da solução sobrenadante de cada amostra digerida. Esta foi transferida para um tubo tipo Eppendorf de 1,5 mL devidamente identificado, seguida da adição da alíquota do padrão interno de Ga, sendo a concentração deste estabelecida previamente e então feita a diluição para 1000 μL com água deionizada. As soluções então constituídas foram homogeneizadas através de um agitador Vortex e uma alíquota de 10 μL foi tomada e adicionada exatamente no centro do disco porta-amostras, utilizando-se um suporte de teflon como guia para introdução da amostra (**Figura 25**).

FIGURA 25: Disco porta-amostra de sílica sobre o suporte de teflon como guia para adição da alíquota da amostra.



7.4. ETAPAS DA DESCONTAMINAÇÃO DOS DISCOS PORTA-AMOSTRAS

Antes e após ser utilizado com amostras ou padrões, cada disco porta-amostras deve ter a sua superfície utilizável limpa com algodão de boa qualidade ou lenço de papel fino e acetona P.A., sendo posteriormente colocado no suporte de teflon (**Figura 26**) para, em seguida, ser descontaminado de acordo com a seguinte sequência:

- 1) Imersão em solução de Extran 5 % (ou similar) em béquer de 1 L e aquecimento por 3 minutos em forno de micro-ondas em potência alta (pode ser também utilizado aquecimento em placa de por 30 minutos, sem deixar ferver);
- 2) Enxágue com água deionizada recente;
- 3) Imersão em solução de HNO₃ 50 % em béquer de 1 L por 3 minutos em forno de micro-ondas em potência alta;
- 4) Enxágue cuidadoso de cada disco com água deionizada recente utilizando um piscete previamente descontaminado;
- 5) Secagem em estufa por 10 minutos à 80 °C.

FIGURA 26: Suporte de teflon contendo discos de quartzo para serem descontaminados.



Após retirados da estufa e alcançarem a temperatura ambiente, os discos foram identificados e colocados no carretel, que comporta em posições numeradas até 25 discos, para introdução no equipamento (**Figuras 27a e 27b**) e foi então acionada a programação para a verificação da qualidade da descontaminação dos mesmos, onde foram submetidos aos raios X por 150 s cada um. Caso fosse detectado algum traço de metal ou outro elemento indesejado nos espectros obtidos para cada disco, seria necessária a repetição de todo o processo de limpeza descrito anteriormente.

FIGURA 27a: Carretel contendo discos porta-amostras.

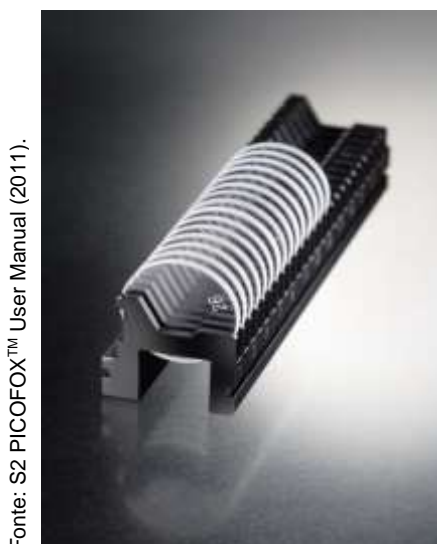


FIGURA 27b: Carretel contendo discos porta-amostras sendo introduzido no equipamento.



7.5. QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E BIOTA

Após confirmada a descontaminação, era executada a siliconização da superfície utilizável de cada disco através da adição de uma alíquota de 10 μL de uma solução de silicone em isopropanol (solução SERVA™) no centro de cada um. A siliconização é necessária para impedir o espalhamento da amostra na superfície do disco, uma vez que este possível espalhamento poderia levar a uma secagem não homogênea, levando a diferentes concentrações dos analitos na região irradiada, podendo afetar consideravelmente as concentrações finais obtidas (Pataca, 2005). A alíquota adicionada deveria se espalhar e ocupar uma área de aproximadamente 2 cm^2 . Os discos eram então novamente levados à estufa por 20 minutos à 80 °C ou diretamente submetidos à radiação infravermelha até completa secagem, ficando assim prontos para serem utilizados.

Cada disco possui um número gravado na sua superfície, o que permite a identificação correta de cada um e, conseqüentemente, da amostra a ser utilizada. Após a adição da alíquota de 10 μL de cada amostra ou padrão, os discos foram submetidos à radiação de uma lâmpada de infravermelho, para completa evaporação da solução ácida, resultando em uma fina camada da amostra, que deveria ser inferior a 0,5 mm, para preservar a janela do detector. Alternativamente poderia ter sido utilizado um dessecador evacuado para que fosse feita a secagem dos discos, especialmente em se tratando da quantificação de elementos que formem compostos mais voláteis.

Uma vez identificados, os discos com as respectivas amostras/padrões foram colocados no carretel e introduzidos no equipamento. Após a seleção de um novo projeto, utilizando o software do equipamento, puderam ser introduzidas numa nova planilha, informações como o n° do disco porta-amostras, sua posição no carretel, a concentração do padrão interno de Ga que foi utilizada, a unidade de concentração medida (g L^{-1} , mg L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$, etc.) e o tempo de corrida adotado (1000 s por amostra). A posição inicial do carretel era sempre

ocupada por um disco contendo 1 μg de As, utilizado como padrão para ajuste do ganho do equipamento.

Após o preenchimento da planilha, a mesma era salva e era iniciada a leitura no equipamento. Era também possível verificar, em modo off-line, os espectros obtidos para cada amostra, após o tempo de corrida estabelecido de 1000 s. À medida que cada leitura era finalizada, era possível ouvir um sinal sonoro. Após as leituras era necessário identificar cada pico do espectro obtido (**Figura 28**), o que poderia ser feito automaticamente ou através da comparação com picos padrão constantes numa biblioteca do equipamento e que era acessível através do ícone da tabela periódica, para que fosse feita a posterior quantificação.

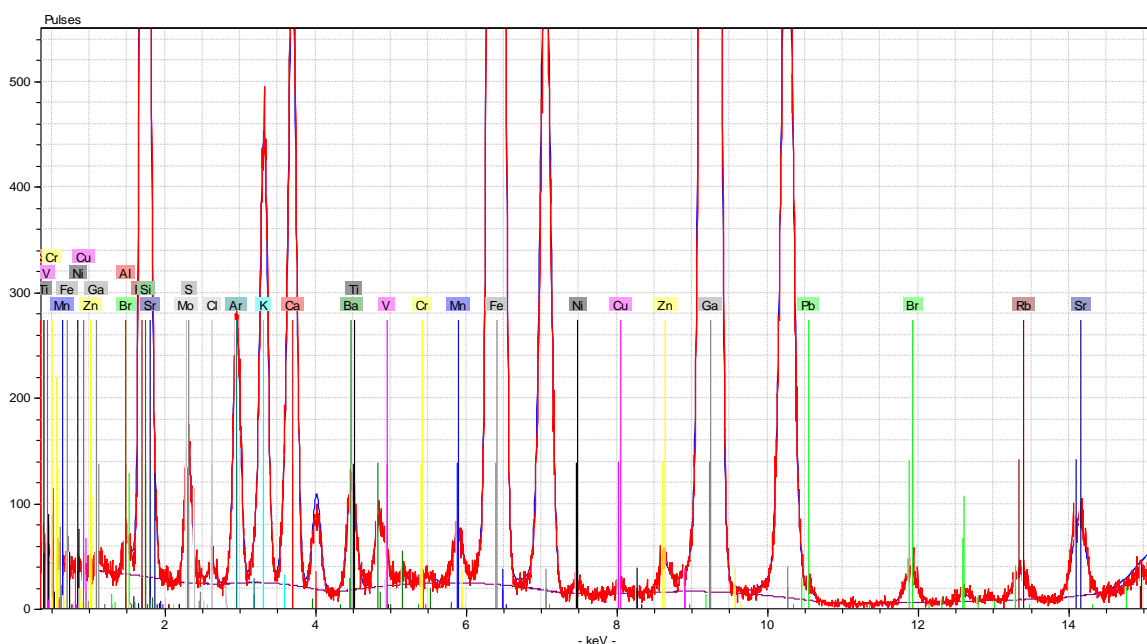


FIGURA 28: Exemplo de espectro obtido através da fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), a partir do S2 PICOFOXTM, com os elementos identificados após comparação com picos padrão.

A cada pico selecionado, passando-se o cursor do mouse sobre o mesmo, apareciam os possíveis elementos e as respectivas energias. A escolha do elemento correto associado a cada pico levava ao aparecimento de uma linha azul que contornava todo o espectro, demonstrando que foi feita a correta deconvolução do mesmo. Picos de silício (Si), decorrente do material

constituente dos discos porta-amostras, e de molibdênio (Mo), do próprio tubo de raios X, podiam ser prontamente identificados no início e no final de cada espectro obtido, respectivamente. Em seguida era obtido um relatório (report) com os resultados das concentrações dos elementos quantificados.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. CONTROLE E GARANTIA DE QUALIDADE

Amostras biológicas e ambientais apresentam, normalmente, baixos teores de metais traço, o que torna o controle de qualidade e a validação do método utilizado ferramentas imprescindíveis na sua determinação.

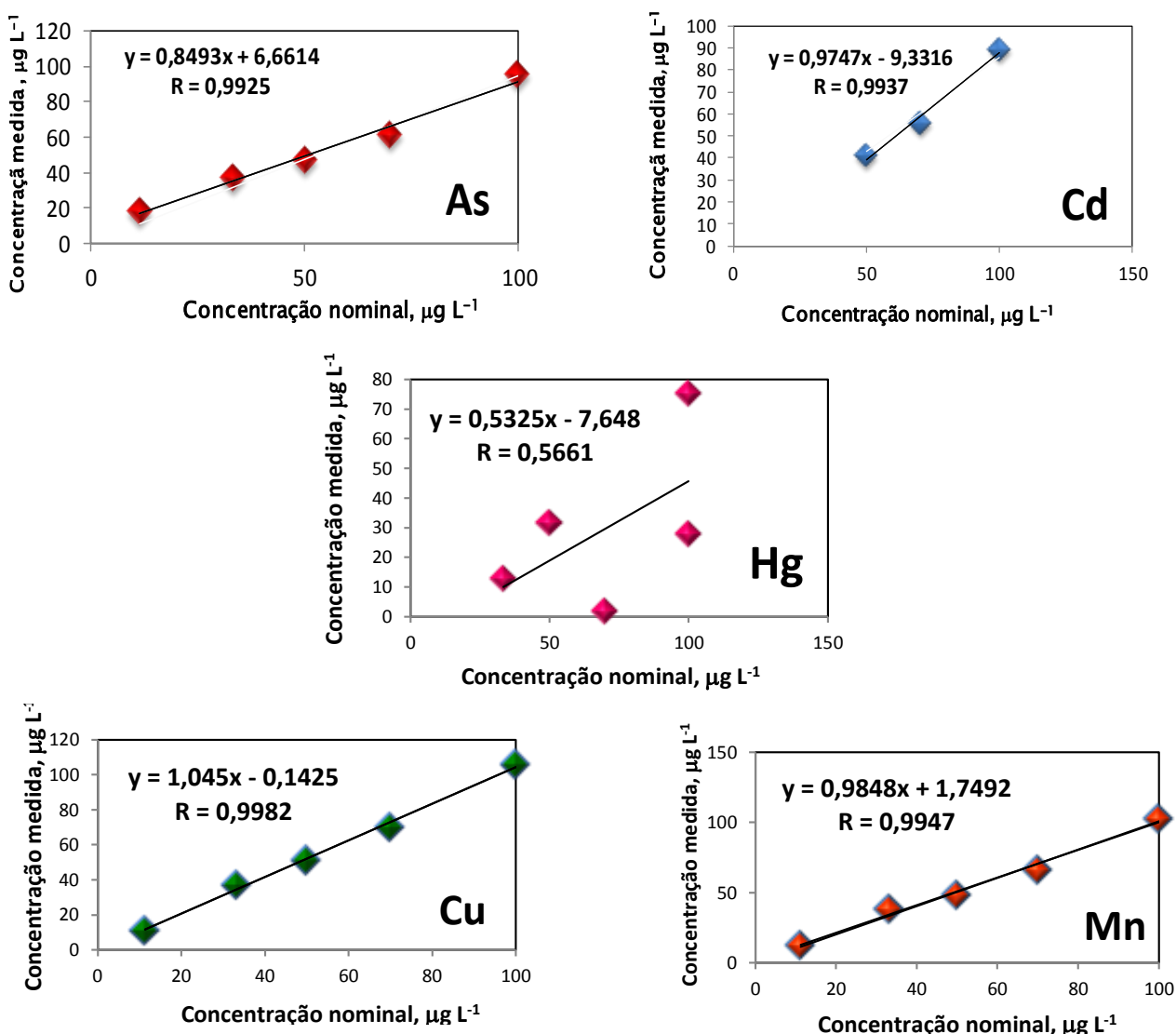
A garantia de qualidade de uma metodologia, de acordo com Friberg (1980), compreende as etapas do processo analítico desde a amostragem, o manuseio e a estocagem, o tratamento da amostra, até a quantificação e a interpretação dos resultados, que devem ser seguidas de forma a garantir que os dados gerados possam ser confiáveis. Já o controle de qualidade está diretamente relacionado à qualidade dos resultados obtidos no laboratório, o que pode ser feito de forma intra ou interlaboratorial.

Neste trabalho, além dos cuidados relativos às etapas iniciais do processo analítico, descritas nos itens 6 (Metodologia Amostral) e 7 (Metodologia Analítica), todas as amostras foram preparadas em duplicata, onde cada uma delas foi medida duas vezes, sendo então obtidas, no mínimo, quatro medidas para cada amostra. Além disso, foram utilizadas amostras padrão de referência de sedimento (SRM NIST 1944 - Waterway Sediment) e de poeira urbana (SRM NIST 1694a - Urban Dust). A segunda, apesar de não assegurar a exatidão do protocolo analítico, uma vez que é uma matriz diferente daquelas estudadas (sedimento e biota marinha), serviu como mais um instrumento de controle das condições gerais de descontaminação dos materiais utilizados no nosso laboratório, além da pureza dos reagentes e do desempenho da determinação de As e dos elementos metálicos no S2 PICOFOX™, uma vez que, à época, não dispúnhamos de uma amostra padrão de biota marinha. Além disso, alternativamente foi feita a comparação dos resultados obtidos para a amostra padrão de referência de sedimento por fluorescência de raios X por reflexão total, através do S2 PICOFOX™ e por espectrometria de emissão por plasma, através do ICP-OES Varian.

8.1.1. CURVAS ANALÍTICAS DE CALIBRAÇÃO

Foram preparadas curvas analíticas de calibração de padrões mistos e individuais de alguns dos elementos como As, Cd, Cu, Hg e Mn, com concentrações variando entre 10 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, a partir de diluições das respectivas soluções⁷ 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água deionizada recente e verificou-se a correlação entre as concentrações nominais e as concentrações medidas no S2 PICOFOX™, buscando verificar a existência ou não de sobreposição de picos de metais cujas energias tivessem valores próximos. Alguns dos resultados obtidos são mostrados na **Figura 29** seguir:

Figura 29: Correlações entre as concentrações nominais e medidas de alguns elementos através do S2 PICOFOX™.



⁷ Soluções padrão monoelementares Qhemis High Purity 1000 mg L^{-1} , matriz HNO_3 5 % em água, grau HPLC, com certificado de rastreabilidade NIST.

Vale ressaltar que em todas as soluções de padrões mistos e individuais foram acrescentados volumes pré-determinados do padrão interno de Ga⁸, de forma a constituir soluções nas mesmas concentrações dos demais metais.

Os resultados apresentados mostraram correlação forte e significativa entre as concentrações medidas e as concentrações nominais para os elementos Cu, Mn, seguido do As. Observa-se que o Cd e o Hg, especialmente, apresentaram fraca correlação. Uma possível explicação para esses resultados seria a metodologia utilizada para eliminação do solvente, a evaporação com lâmpada UV, que poderia favorecer a volatilização de certos compostos desses elementos. Uma possibilidade seria executar a evaporação do solvente utilizando um dessecador evacuado.

8.1.2. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS PADRÃO DE REFERÊNCIA

8.1.2.1. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NA AMOSTRA PADRÃO DE REFERÊNCIA DE SEDIMENTO (SRM NIST 1944 - WATERWAY SEDIMENT) POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (S2 PICOFOX™)

As planilhas a seguir apresentam os resultados dos teores de metais nas amostras de padrão de referência de sedimento, SRM NIST 1944 - WATERWAY SEDIMENT. Foram feitas aberturas em duplicata, conforme procedimento descrito no item 7.1.2 (**DIGESTÃO**), e cada réplica foi medida também em duplicata, o que resultou em uma média final de quatro resultados. Para cada réplica foram utilizados 200 µL da solução da amostra, 190 µL de água deionizada recente e 10 µL da solução padrão de Ga de 100 mg L⁻¹, perfazendo 400 µL de solução, sendo 2 o fator de diluição da amostra e 2,5 mg L⁻¹ a concentração do padrão interno de Ga na solução. Após homogeneização, das soluções constituídas foram tomadas alíquotas de 10 µL e, após o procedimento descrito no item 7.3 (**DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E BIOTA**), foram obtidos os resultados apresentados nas **Tabelas 6 a 9**.

⁸ O elemento a ser definido como padrão interno não deve estar presente na amostra ou não deve ser um elemento de interesse a ser quantificado. Além disso, deve ser um elemento cujas linhas de fluorescência não interfiram nas linhas dos elementos de interesse e sua concentração deve estar na concentração média dos elementos na amostra.

Tabela 6: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 8/8*.

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	26,933	2	53,866	0,3179	50,8335	8613	16,2
Fe	87,439	2	174,9	0,3179	50,8335	27964	79,2
As	0,058	2	0,116	0,3179	50,8335	18,5	98,1
Cd	-	-	-	0,3179	50,8335	-	-
Cr	0,663	2	1,326	0,3179	50,8335	212,0	79,7
Pb	1,004	2	2,008	0,3179	50,8335	321,1	97,3
Mn	1,032	2	2,064	0,3179	50,8335	330,0	65,4
Ni	0,178	2	0,356	0,3179	50,8335	56,9	74,8
Zn	1,852	2	3,704	0,3179	50,8335	592,3	90,3

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 7: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 8/8* (réplica).

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	32,46	2	64,92	0,3179	50,8335	10381	19,5
Fe	86,462	2	172,9	0,3179	50,8335	27651	78,3
As	0,063	2	0,126	0,3179	50,8335	20,15	93,4
Cd	-	-	-	0,3179	50,8335	-	-
Cr	0,686	2	1,372	0,3179	50,8335	219,4	82,5
Pb	1,032	2	2,064	0,3179	50,8335	330,0	100,0
Mn	1,031	2	2,062	0,3179	50,8335	329,7	65,3
Ni	0,192	2	0,384	0,3179	50,8335	61,40	80,7
Zn	1,970	2	3,940	0,3179	50,8335	630,0	96,0

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 8: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 7/7*.

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	30,00	2	60	0,3023	45,2814	8987	16,9
Fe	91,665	2	183,33	0,3023	45,2814	27461	77,8
As	0,059	2	0,118	0,3023	45,2814	17,7	93,5
Cd	-	-	-	0,3023	45,2814	-	-
Cr	0,727	2	1,454	0,3023	45,2814	217,8	81,9
Pb	1,050	2	2,1	0,3023	45,2814	314,6	95,3
Mn	1,164	2	2,328	0,3023	45,2814	348,7	69,1
Ni	0,185	2	0,37	0,3023	45,2814	55,4	72,8
Zn	1,929	2	3,858	0,3023	45,2814	577,9	88,1

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 9: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1944 7/7* (réplica).

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	27,85	2	55,7	0,3023	45,2814	8343	15,7
Fe	92,333	2	184,666	0,3023	45,2814	27661	78,4
As	0,049	2	0,098	0,3023	45,2814	14,7	77,7
Cd	-	-	-	0,3023	45,2814	-	-
Cr	0,695	2	1,39	0,3023	45,2814	208,2	78,3
Pb	1,048	2	2,096	0,3023	45,2814	314,0	95,1
Mn	1,149	2	2,298	0,3023	45,2814	344,2	68,2
Ni	0,186	2	0,372	0,3023	45,2814	55,7	73,2
Zn	1,947	2	3,894	0,3023	45,2814	583,3	88,9

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Os valores de fração de massa certificados para a amostra SRM NIST 1944 estão listados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Valores de fração de massa e concentração certificados para diversos elementos selecionados (em base massa seca) para a amostra SRM NIST 1944.

Elemento (Símbolo)	Fração mássica (%)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Elemento (Símbolo)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Concentração (mg kg ⁻¹)
Al	5,33 ± 0,49	53300	As	18,9 ± 2,8	18,9
Fe	3,53 ± 0,16	35300	Cd	8,8 ± 1,4	8,8
			Cr	266 ± 24	266
			Pb	330 ± 48	330
			Mn	505 ± 25	505
			Ni	76,1 ± 5,6	76,1
			Zn	656 ± 75	656

Os resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944, considerando cada elemento quantificado de acordo com as **Tabelas 6 a 9**, estão registrados na **Tabela 11**, considerando os valores certificados apresentados na **Tabela 10**:

Tabela 11: Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por fluorescência de raios X com reflexão total (S2 PICOFOX™).

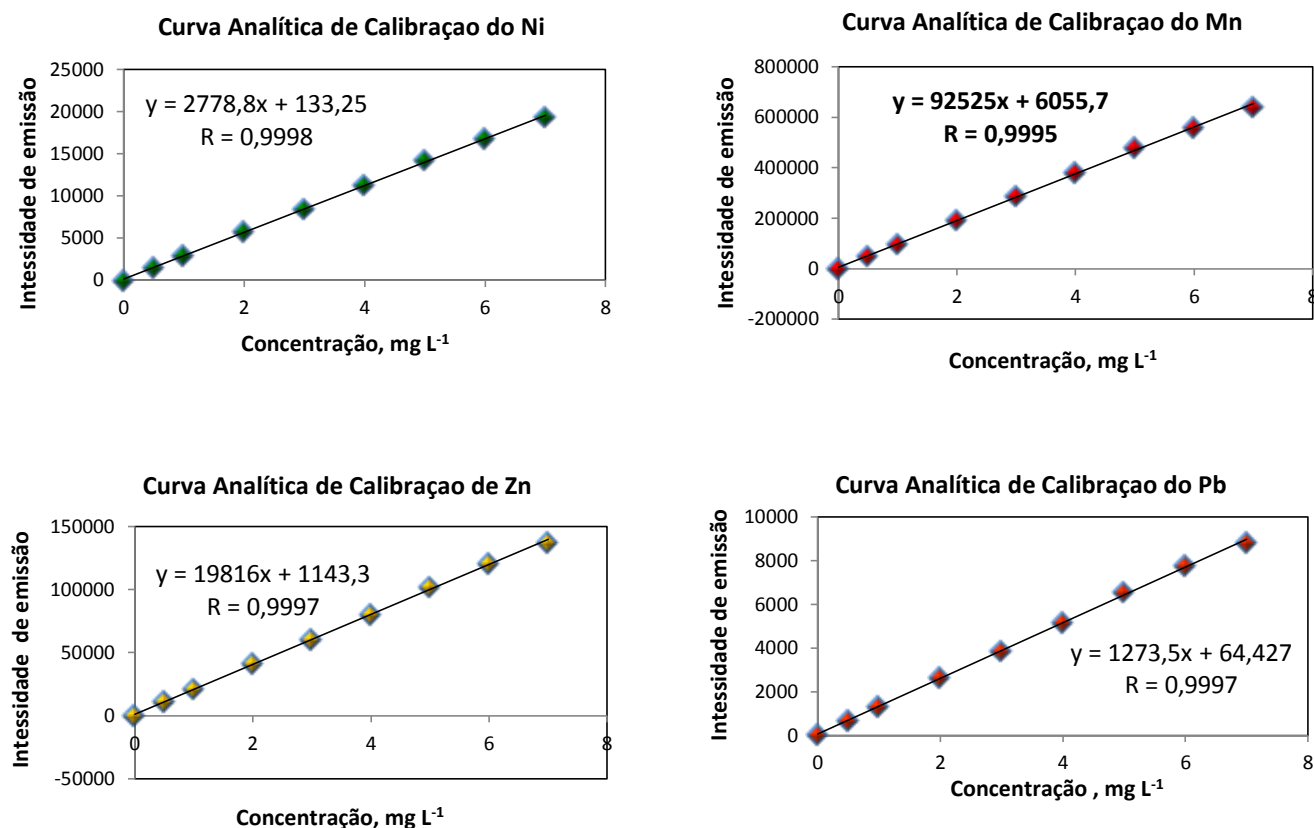
Elemento (Símbolo)	Concentração média encontrada (mg kg ⁻¹)	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	9081	53300	17,0
Fe	27684	35300	78,4
As	17,8	18,9	94,0
Cd	-	8,8	-
Cr	214,4	266	80,6
Pb	319,9	330	96,9
Mn	338,2	505	67,0
Ni	57,4	76,1	75,4
Zn	595,9	656	90,8

Os resultados médios de exatidão apresentados na **Tabela 11** variaram de 78,4 a 96,9 %, excetuando aqueles inferiores a 70 %, como para o Al (17 %) e o Mn (67,0 %). Segundo De Jesus et al. (2004), fatores de recuperação entre 75 a 110 % são considerados satisfatórios, uma vez que a metodologia adotada não incluía a digestão dos silicatos.

8.1.2.2. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NA AMOSTRA PADRÃO DE REFERÊNCIA DE SEDIMENTO (SRM NIST 1944 - WATERWAY SEDIMENT) POR EMISSÃO ATÔMICA ATRAVÉS DE ICP-OES

As replicatas da amostra SRM NIST 1944 foram também quantificadas por emissão por plasma, através de ICP-OES, a partir de diluições 1:1, com água deionizada, de cada réplica. Para obtenção das curvas analíticas de calibração foram preparadas soluções padrões, em água deionizada, de concentrações variando de 0 a 7 mg L⁻¹. Os elementos Al e As não puderam ser quantificados pois, à época, os padrões destes não estavam disponíveis. Já o elemento Fe apresentou concentração bastante elevada, ficando muito acima da faixa linear da curva analítica de calibração. As curvas analíticas de calibração obtidas são apresentadas na **Figura 30** a seguir.

Figura 30: Curvas analíticas de calibração dos metais Ni, Mn, Zn e Pb obtidas através de emissão por plasma por ICP-OES.



Os resultados obtidos para as réplicas da amostra de referência foram listados nas **Tabelas 12 e 13**:

Tabela 12: Resultados da amostra SRM NIST 1944 7/7* por ICP-OES.

Elemento (Símbolo)	Concentração (mg L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ¹)	EXATIDÃO (%)
Cr	1,0868	0,3023	45,2814	162,8	61,2
Pb	1,5443	0,3023	45,2814	230,6	70,1
Mn	1,8063	0,3023	45,2814	273,7	53,6
Ni	0,2771	0,3023	45,2814	41,51	54,5
Zn	3,1254	0,3023	45,2814	468,2	71,4

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 13: Resultados da amostra SRM NIST 1944 8/8* por ICP-OES.

Elemento (Símbolo)	Concentração (mg L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ¹)	EXATIDÃO (%)
Cr	1,869	0,3179	50,8335	298,9	112,4
Pb	1,5443	0,3179	50,8335	246,9	74,8
Mn	1,8063	0,3179	50,8335	288,8	57,2
Ni	0,2771	0,3179	50,8335	44,3	58,2
Zn	3,1254	0,3179	50,8335	499,8	76,2

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Na **Tabela 14** estão organizados os resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 através do ICP-OES, considerando cada elemento quantificado de acordo com as **Tabelas 12 e 13**, em relação aos valores certificados apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 14: Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por ICP-OES.

Elemento (Símbolo)	Concentração média encontrada (mg kg ¹)	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	-	53300	-
Fe	-	35300	-
As	-	18,9	-
Cd	-	8,8	-
Cr	230,8	266	86,8
Pb	239,1	330	72,5
Mn	297,7	505	55,4
Ni	42,9	76,1	56,4
Zn	484,0	656	73,8

Na **Tabela 15** estão relacionados os valores médios de exatidão obtidos para a amostra SRM NIST 1944 utilizando as técnicas da fluorescência de raios X, através do S2 PICOFOX™ e da emissão atômica, através do ICP-OES.

Tabela 15: Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1944 por fluorescência de raios X (S2 PICOFOX™) e emissão atômica (ICP-OES).

Elemento (Símbolo)	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	Concentração média encontrada com S2 PICOFOX (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)	Concentração média encontrada com ICP-OES (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Al	53300	9081	17,0	-	-
Fe	35300	27684	78,4	-	-
As	18,9	17,8	94,0	-	-
Cd	8,8	-	-	-	-
Cr	266	214,4	80,6	230,8	86,8
Pb	330	319,9	96,9	239,1	72,5
Mn	505	338,2	67,0	297,7	55,4
Ni	76,1	57,4	75,4	42,9	56,4
Zn	656	595,9	90,8	484,0	73,8

Os valores apresentados na **Tabela 15**, resultantes dos testes comparativos envolvendo as técnicas da fluorescência de raios X por reflexão total e emissão atômica, sugeriram, numa avaliação preliminar, ser a primeira mais sensível, resultando em valores de exatidão entre 75,4 e 96,9 % contra 72,5 e 86,8 %, considerando os elementos quantificados e descartando os valores abaixo de 70 % de exatidão em ambos os casos.

Paralelamente foram utilizados testes de significância no intuito de verificar a existência ou não de diferenças significativas entre os resultados de metais obtidos para a amostra SRM NIST 1944 quantificados através do S2 PICOFOX e do ICP-OES. Foram considerados apenas os resultados dos metais Ni, Cr, Pb, Mn e Zn. Primeiramente foi efetuado o teste **F** para verificar se havia ou não diferenças entre as variâncias. Os resultados são apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16: Teste F (teste de Fischer bilateral) para os resultados dos metais obtidos através do S2 PICOFOX™ e ICP-OES para amostra padrão de referência SRM NIST 1944.

Teste F de Fisher / Teste bilateral:	
Intervalo de confiança de 95 % para a razão das variâncias:	
[0,162; 14,929]	
Razão	1,554
F (Valor observado)	1,554
F (Valor crítico)	9,605
GL1	4
GL2	4
p-valor (bilateral)	0,680
alfa	0,05

A hipótese nula de que as variâncias são iguais não pode ser rejeitada, pois, como o $F_{\text{calculado}}$ (1,554) foi menor que o $F_{\text{crítico}}$ (9,605), as variâncias não diferem significativamente, ao nível de 95 % de confiança e, portanto, deverá ser aplicado o teste t considerando as variâncias iguais entre os métodos. Além disso, o p-valor calculado (0,680) é maior que o nível de significância alfa (0,05). Foi possível proceder ao teste t comparando os resultados obtidos a partir de cada técnica com os teores certificados apresentados na **Tabela 10**. O resultado dessa comparação pode ser verificado na **Tabela 17**.

Tabela 17: Teste t (bilateral) para resultados de amostra padrão de referência SRM NIST 1944 por S2 PICOFOX™ e ICP-OES.

PARÂMETROS	S2 PICOFOX	ICP-OES
Média	305,16	258,9
Observações	5	5
Hipótese da diferença de média	0	0
Diferença entre valor médio tabelado e observado	61,46	107,72
GL	4	4
$t_{\text{calculado}}$	0,461819380780964	0,881338439774931
$t_{\text{crítico}}$	2,30600411421728	2,3060041142172

Na tabela são apresentados os valores de $t_{\text{calculado}}$ para as duas técnicas em comparação com o $t_{\text{crítico}}$, após comparação dos resultados obtidos com cada uma delas em relação aos valores certificados da amostra de referência,

mostrando que ambas são estatisticamente semelhantes ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$) em termos de exatidão dos resultados apresentados. Apesar disso, a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) apresenta vantagens em relação ao reduzido volume de soluções de amostras e padrões utilizados, o que leva a uma importante redução dos resíduos gerados, além da não necessidade do uso de gases, o que a torna economicamente muito mais viável.

8.1.2.3. DETERMINAÇÃO DOS METAIS NA AMOSTRA PADRÃO DE REFERÊNCIA DE POEIRA URBANA (SRM NIST 1649a - URBAN DUST) POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (S2 PICOFOX™)

As **Tabelas 18** a **21** apresentam os resultados encontrados para a amostra de referência SRM NIST 1649a - URBAN DUST. A amostra foi digerida em duplicata, de acordo com o procedimento descrito no item 7.1.2 (**DIGESTÃO**). Cada réplica foi preparada conforme procedimento adotado no preparo das réplicas da amostra padrão de referência de sedimento e alíquotas de 10 μL da solução constituída (200 μL amostra + 190 μL H_2O deionizada + 10 μL Ga 100 mg L^{-1}) foram utilizadas na quantificação dos elementos no S2 PICOFOX.

Tabela 18: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 5/5*.

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L^{-1})	FD	Concentração (g L^{-1})	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg^{-1})	EXATIDÃO (%)
Pb	11,32	2	22,64	0,0886	50,3464	12865	103,8
Fe	22,137	2	44,274	0,0886	50,3464	25158	84,4
Zn	1,4356	2	2,8712	0,0886	50,3464	1632	97,1
As	0,0632	2	0,1264	0,0886	50,3464	71,8	107,2
V	0,3049	2	0,6098	0,0886	50,3464	346,5	100,4
Cr	0,1049	2	0,2098	0,0886	50,3464	119,2	56,5
Mn	0,2115	2	0,423	0,0886	50,3464	240,4	101,4
Ni	0,1176	2	0,2352	0,0886	50,3464	133,7	80,5
Ba	0,32645	2	0,6529	0,0886	50,3464	371,0	65,2
Cu	0,19	2	0,38	0,0886	50,3464	215,9	96,8

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 19: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 5/5* (réplica).

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Pb	11,309	2	22,618	0,0886	50,3464	12853	103,6
Fe	21,983	2	43,966	0,0886	50,3464	24983	83,8
Zn	1,4173	2	2,8346	0,0886	50,3464	1611	95,9
As	0,06566	2	0,13132	0,0886	50,3464	74,6	88,6
V	0,243	2	0,486	0,0886	50,3464	276,2	80,0
Cr	0,103	2	0,206	0,0886	50,3464	117,1	55,5
Mn	0,209	2	0,418	0,0886	50,3464	237,5	100,2
Ni	0,114	2	0,228	0,0886	50,3464	129,6	78,0
Ba	0,253	2	0,506	0,0886	50,3464	287,5	50,5
Cu	0,1867	2	0,3734	0,0886	50,3464	212,2	95,1

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 20: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 6/6*.

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Pb	15,88	2	31,76	0,1166	47,7781	13014	105,0
Fe	30,024	2	60,048	0,1166	47,7781	24605	82,6
Zn	1,987	2	3,974	0,1166	47,7781	1628	96,9
As	0,0727	2	0,1454	0,1166	47,7781	59,58	88,9
V	0,3049	2	0,6098	0,1166	47,7781	249,9	72,4
Cr	0,1369	2	0,2738	0,1166	47,7781	112,2	53,2
Mn	0,2834	2	0,5668	0,1166	47,7781	232,3	98,0
Ni	0,1589	2	0,3178	0,1166	47,7781	130,2	78,4
Ba	0,4470	2	0,894	0,1166	47,7781	366,3	64,4
Cu	0,2685	2	0,537	0,1166	47,7781	220,0	98,7

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Tabela 21: Resultados da amostra padrão de referência SRM NIST 1694a 6/6* (réplica).

Elemento (Símbolo)	Concentração (g L ⁻¹)	FD	Concentração (g L ⁻¹)	Massa da amostra (g)	Massa da solução (g)	Concentração (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Pb	15,717	2	31,434	0,1166	47,7781	12880	103,9
Fe	30,277	2	60,554	0,1166	47,7781	24813	83,3
Zn	1,992	2	3,984	0,1166	47,7781	1632	97,2
As	0,07462	2	0,14924	0,1166	47,7781	61,2	91,3
V	0,3049	2	0,6098	0,1166	47,7781	249,9	72,4
Cr	0,1419	2	0,2838	0,1166	47,7781	116,3	55,1
Mn	0,285	2	0,5700	0,1166	47,7781	233,6	98,6
Ni	0,1589	2	0,3178	0,1166	47,7781	130,2	78,4
Ba	0,411	2	0,8220	0,1166	47,7781	336,8	59,2
Cu	0,27	2	0,5400	0,1166	47,7781	221,3	99,2

* Números da bomba e do copo de aço utilizado para digestão da amostra.

Os valores de fração mássica certificados para a amostra SRM NIST 1694a estão listados na **Tabela 22** abaixo:

Tabela 22: Valores de fração de massa certificados para diversos elementos selecionados (em base massa seca) para a amostra SRM NIST 1694a.

Elemento (Símbolo)	Fração mássica (%)	Concentração (mg kg ⁻¹)	Elemento (Símbolo)	Concentração (mg kg ⁻¹)
Pb	1,24	12400	As	67
Fe	2,98 ± 0,16	29800	V	345
Zn	0,168	1680	Ni	166
			Ba	569
			Cu	223
			Cr	211
			Mn	237

Os resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1694a, de acordo com as **Tabelas 18 a 21**, estão registrados na **Tabela 23**, considerando os valores certificados apresentados na **Tabela 22**:

Tabela 23: Resultados médios de exatidão encontrados para a amostra SRM NIST 1694a.

Elemento (Símbolo)	Concentração média encontrada (mg kg ⁻¹)	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	EXATIDÃO (%)
Pb	12903	12400	104,1
Fe	24890	29800	83,5
Zn	1626	1680	96,8
As	66,79	67	99,7
V	280,6	345	81,3
Cr	116,2	211	55,1
Mn	235,9	237	99,5
Ni	130,9	166	78,9
Ba	340,4	569	59,8
Cu	217,4	223	97,5

Os resultados de exatidão apresentados variaram de 78,9 a 104,1 %, excetuando aqueles inferiores a 70 %, para os elementos Cr (55,1 %) e Ba (59,8 %).

8.2. METAIS TÓXICOS E As NO SEDIMENTO MARINHO DAS ESTAÇÕES ESTUDADAS

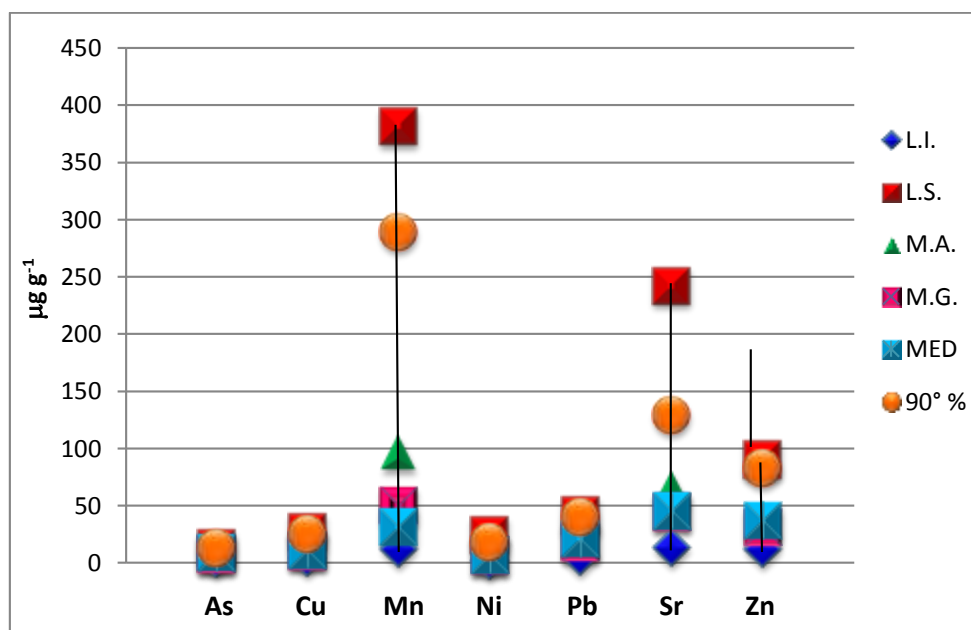
Na **Tabela 24** foram relacionados os dados de estatística descritiva para os resultados dos metais e As em doze das treze estações de amostragem a partir dos resultados originais constantes no **APÊNDICE IV**. Foram excluídos os elementos Cd, Hg e Se, cujos valores encontravam-se abaixo dos limites de detecção (LD) para todas as estações.

Tabela 24: Dados de limites inferior (LI) e superior (LS), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e 90° % (nonagésimo percentil) dos níveis de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de sedimento marinho das treze estações de amostragem.

NÍVEIS DE METAIS E As ($\mu\text{g g}^{-1}$) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO MARINHO							
	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
N	12	12	12	12	12	12	12
L.I.	4,136	1,015	12,46	1,416	0,4270	13,25	1,193
L.S.	12,98	26,85	381,3	23,78	41,13	242,3	90,13
M. A.	3,204	11,28	96,91	8,234	15,35	65,70	36,03
M. G.	1,103	7,121	50,23	5,842	5,146	44,39	23,70
MED	0,4130	6,869	31,61	5,838	10,17	45,23	27,87
*90° %	11,48	24,75	288,5	18,10	38,86	129,0	79,28

Os destaques em verde e laranja correspondem aos teores de metais e As para as estações Cabuçú e São Brás, respectivamente. A estação Cabuçú apresentou os menores valores ($< \text{LD}$) para As e os metais Cu, Ni, Pb e Zn, enquanto na estação São Brás foram encontrados os mais elevados teores para os metais Cu, Ni, Pb e Zn, provavelmente devido ao passivo ambiental da PLUMBUM, em Santo Amaro da Purificação. Além disso, como pode ser visto na **Figura 31** e de acordo com o **APÊNDICE IV**, os teores mais elevados de Mn, Sr e As corresponderam à estação Mapele. Esta estação encontra-se no município de Candeias.

Figura 31: Limites inferior (LI) e superior (LS), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e 90° % (nonagésimo percentil) das concentrações de metais em sedimento marinho em doze das treze estações de amostragem.



8.2.1. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM PADRÕES DE QUALIDADE PARA METAIS EM SEDIMENTOS

A legislação brasileira ainda não estabelece padrões de qualidade para metais em sedimentos, assim, se faz necessária a comparação dos resultados encontrados com padrões de qualidade recomendados por organismos internacionais, através de suas diretrizes de qualidade nos sedimentos. As **Tabelas 25 e 26** relacionam, respectivamente, os gradientes de toxicidade para metais em sedimento, de acordo com o recomendado pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) e as diretrizes de qualidade ambiental do Canadá para sedimentos. Os gradientes de toxicidade da NOAA são estabelecidos desde o nível abaixo do qual espera-se que raramente seja observado algum efeito adverso (**Threshold Effects Level, TEL**) até o nível de efeito aparente (**Apparent Effects Threshold, AET**). Já os recomendados pela agência ambiental do Canadá, a Environment Canada, apresentam, além do TEL e dos níveis de efeitos prováveis (PEL, peso seco), a percentagem de incidência de efeitos biológicos adversos em faixas de concentração definidos pelos valores tabelados.

Tabela 25: Gradientes previstos de toxicidade para metais em sedimento, de acordo com a NOAA.

METAL	NOAA ^a (ppm, peso seco)				
	GRADIENTE PREVISTO DE TOXICIDADE				
	THRESHOLD EFFECTS LEVEL (TEL)	EFFECTS RANGE-LOW (ERL)	PROBABLE EFFECTS LEVEL (PEL)	EFFECTS RANGE MEDIUM (ERM)	APPARENT ¹ EFFECTS THRESHOLD (AET)
Cd	0,676	1,200	4,210	9,600	3,000 N
Pb	30,240	46,700	112,180	218,000	400,000 N
Cu	18,700	34,000	108,200	270,000	390,000 MO
Mn	-	-	-	-	260,000 N
Cr	53,200	81,000	160,400	370,000	62,000 N
As	7,240	8,200	41,600	70,000	35,000 B
Fe	-	-	-	-	22 % N
Zn	124,000	150,000	271,000	410,000	410,000 I
Hg	130	150	696	710	410 M
Al	-	-	-	-	1,8 % N

1 - A entrada é de valores mais baixos entre os níveis de AET: I - impactos na comunidade de fauna, B - bivalves; M - Microtox; larvas de Ostra; L - Larval_{max}; N - bioensaios Neanthes

THRESHOLD EFFECTS LEVEL (TEL): Nível abaixo do qual não se observa efeito;
 EFFECTS RANGE-LOW (ERL): Efeito observado para concentração equivalente ao percentil 10 dos valores testados;
 PROBABLE EFFECTS LEVEL (PEL): Nível a partir do qual o efeito é observado; Risco carcinogênico;
 EFFECTS RANGE MEDIUM (ERM): Efeito observado para concentração equivalente ao percentil 50 dos valores testados (Long et al., 1995).
 APPARENT EFFECTS THRESHOLD (AET): Nível aparente de efeito. ^a Adaptado de Buchman (2008).

Tabela 26: Diretrizes de Qualidade Ambiental do Canadá para sedimentos.

METAL	Canadian Environmental Quality Guidelines - CEQG ^b (µg g ⁻¹ , peso seco)				
	ISQG/TEL (Interim Sediment Quality Guideline - Diretriz Interina para Qualidade de Sedimento)	PEL (Probable Effects Level - Nível de Efeito Provável)	Incidência (% ISQG)	Incidência (ISQG < % < PEL)	Incidência (% PEL)
Cd	0,700	4,200	6	20	71
Pb	30,200	112,000	6	26	58
Cu	18,700	108,000	9	22	56
Cr	52,300	160,000	4	15	53
As	7,240	41,600	3	13	47
Zn	124,000	271,000	4	27	65
Hg	0,130	0,700	8	24	37

^b Adaptado de CEQG - Canadian Environmental Quality Guidelines - 2002

8.2.2. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, EVOLUÇÃO TEMPORAL E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM PADRÕES DE QUALIDADE PARA METAIS E As NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS.

Nas figuras seguintes são comparados os resultados de metais em sedimento do mesolitoral a outros dados da literatura na BTS, a partir de dados listados no **APÊNDICE IV**, com os gradientes de toxicidade previstos pela NOAA constantes na **Tabela 25**.

Segundo Pompéia et al. (2003), o uso dos gradientes previstos pela NOAA são mais apropriadas para a avaliação do sedimento em águas brasileiras que as diretrizes de qualidade ambiental do Canadá pois, entre outras justificativas, está a formação do banco de dados que gerou as diretrizes do NOAA, que reuniu trabalhos onde foram apresentadas as concentrações mais baixas relacionadas a algum efeito adverso, enquanto o banco de dados utilizado para geração das diretrizes do Canadá não apresentou trabalhos onde as concentrações não estão relacionadas a efeitos.

Figura 32: Distribuição espacial e evolução temporal de As (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS

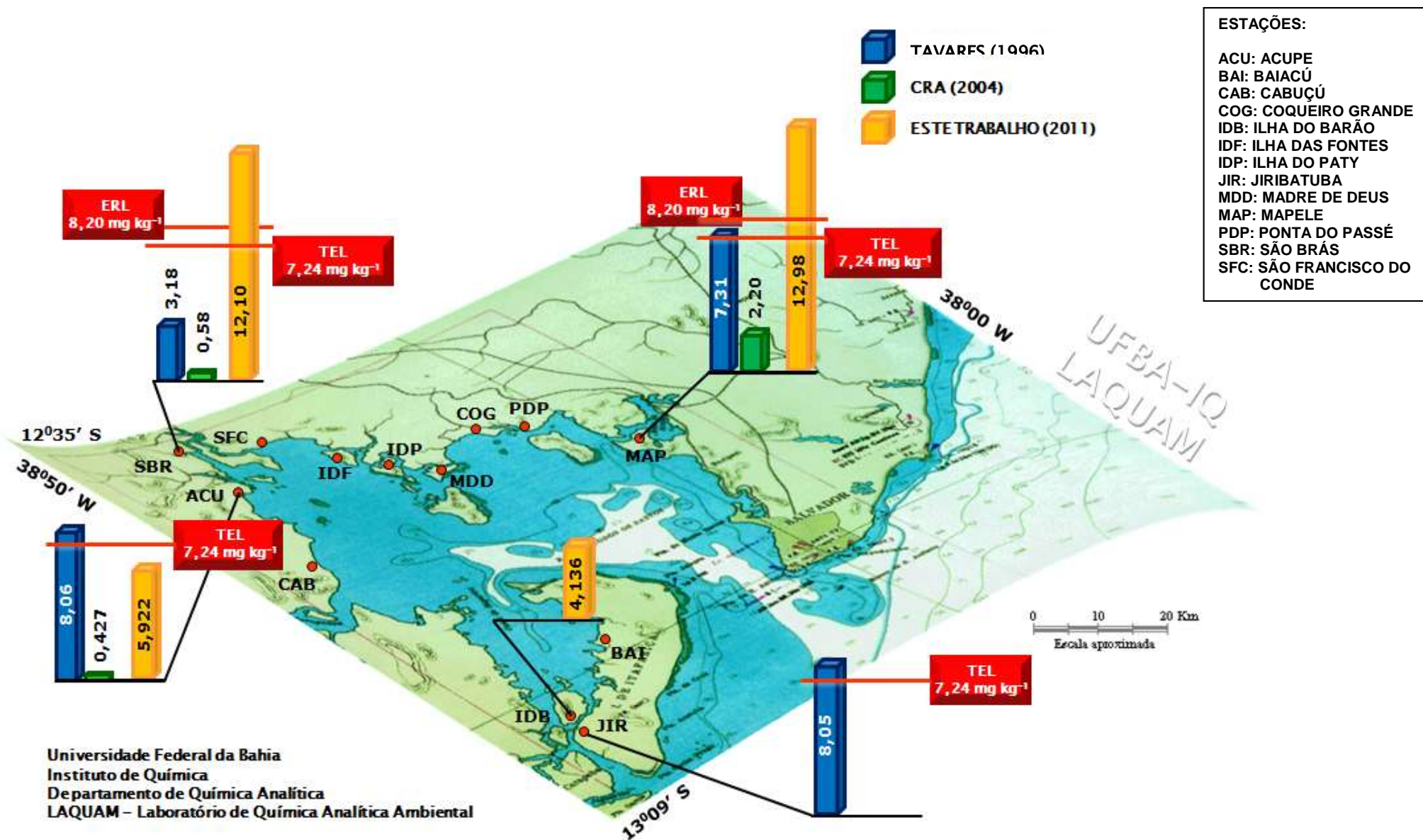


Figura 33: Distribuição espacial e evolução temporal de Cd (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS

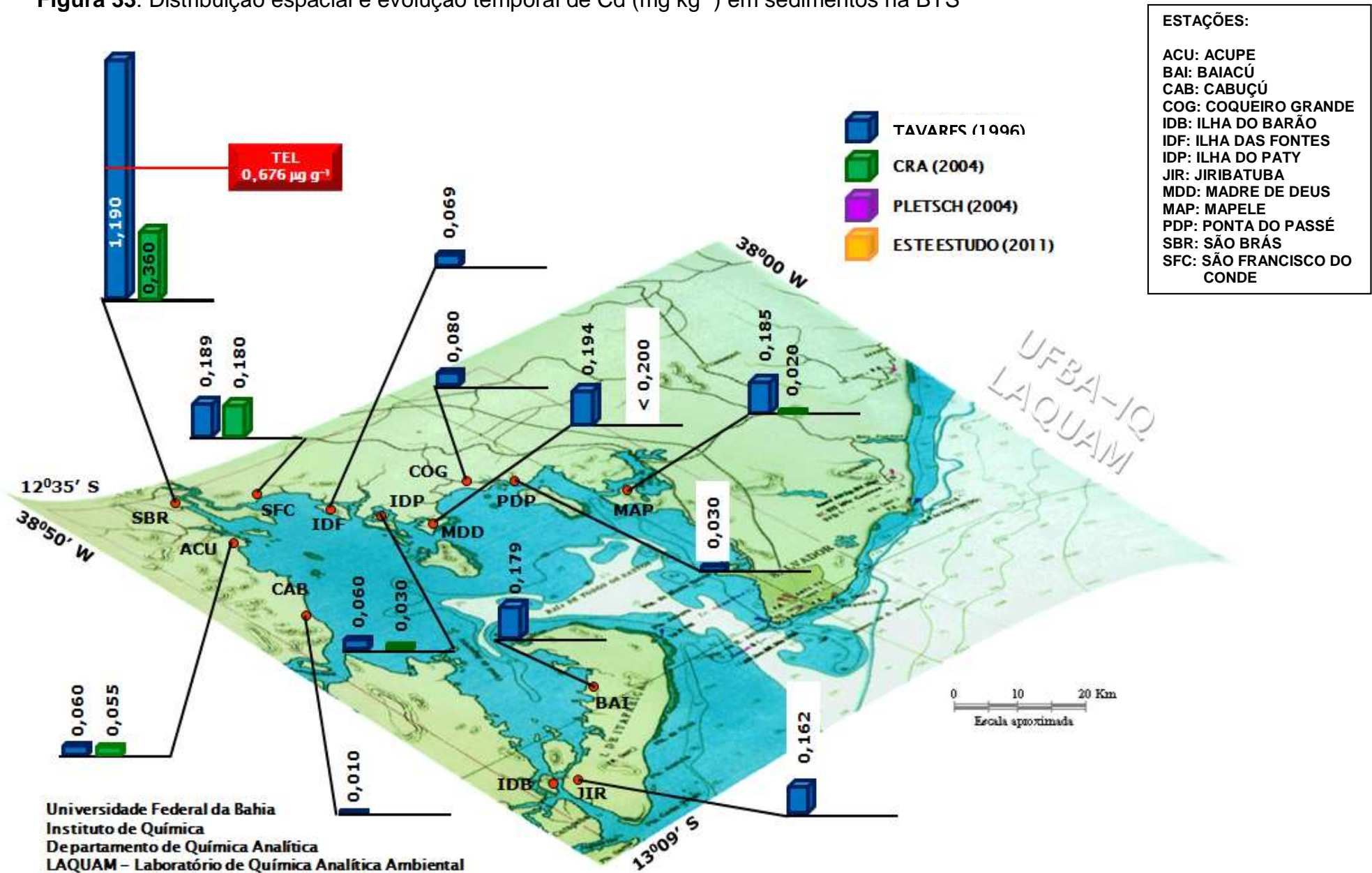


Figura 34: Distribuição espacial e evolução temporal de Cu (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

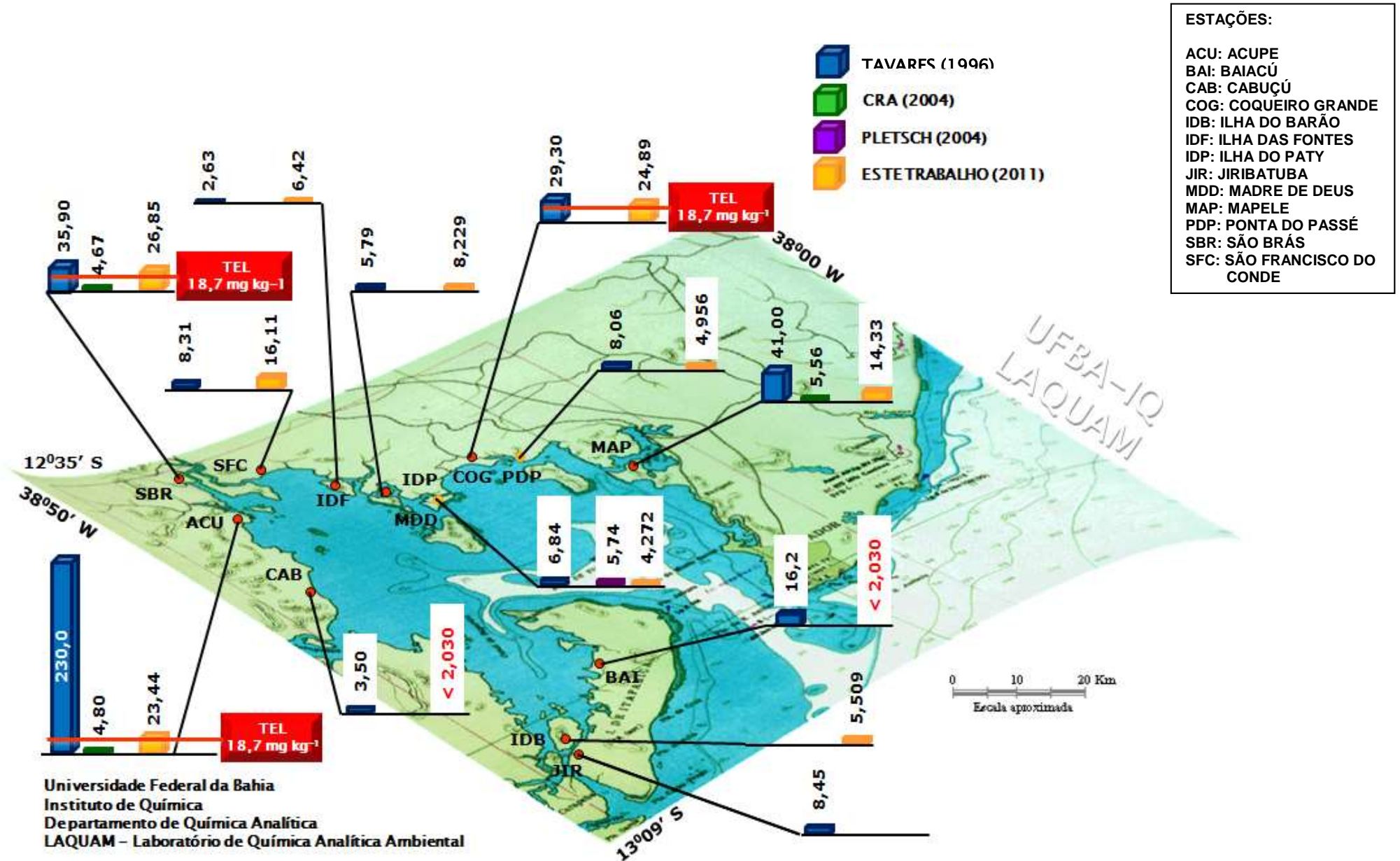


Figura 35: Distribuição espacial e evolução temporal de Hg (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

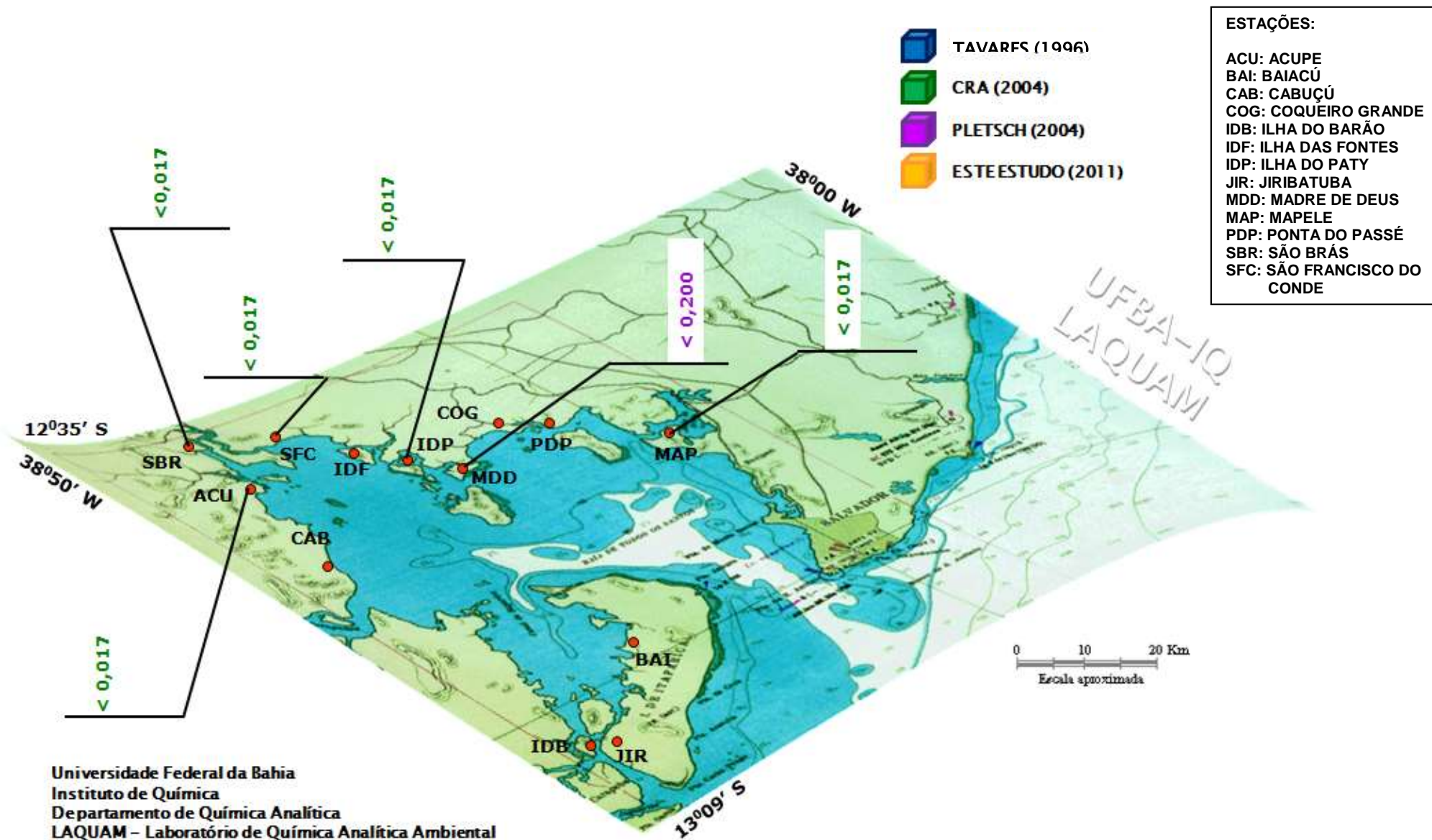


Figura 36: Distribuição espacial e evolução temporal de Mn (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

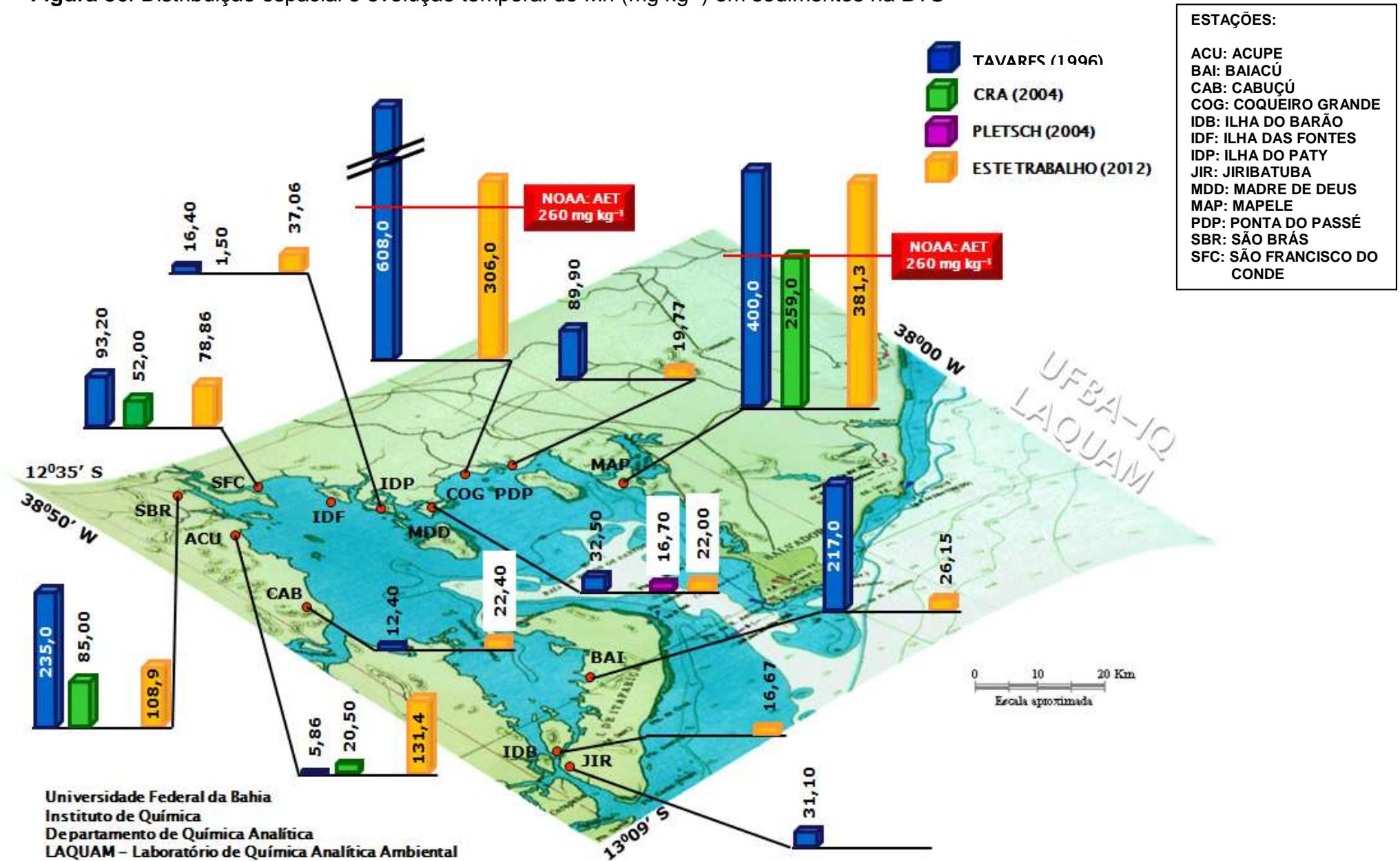


Figura 37: Distribuição espacial e evolução temporal de Ni (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

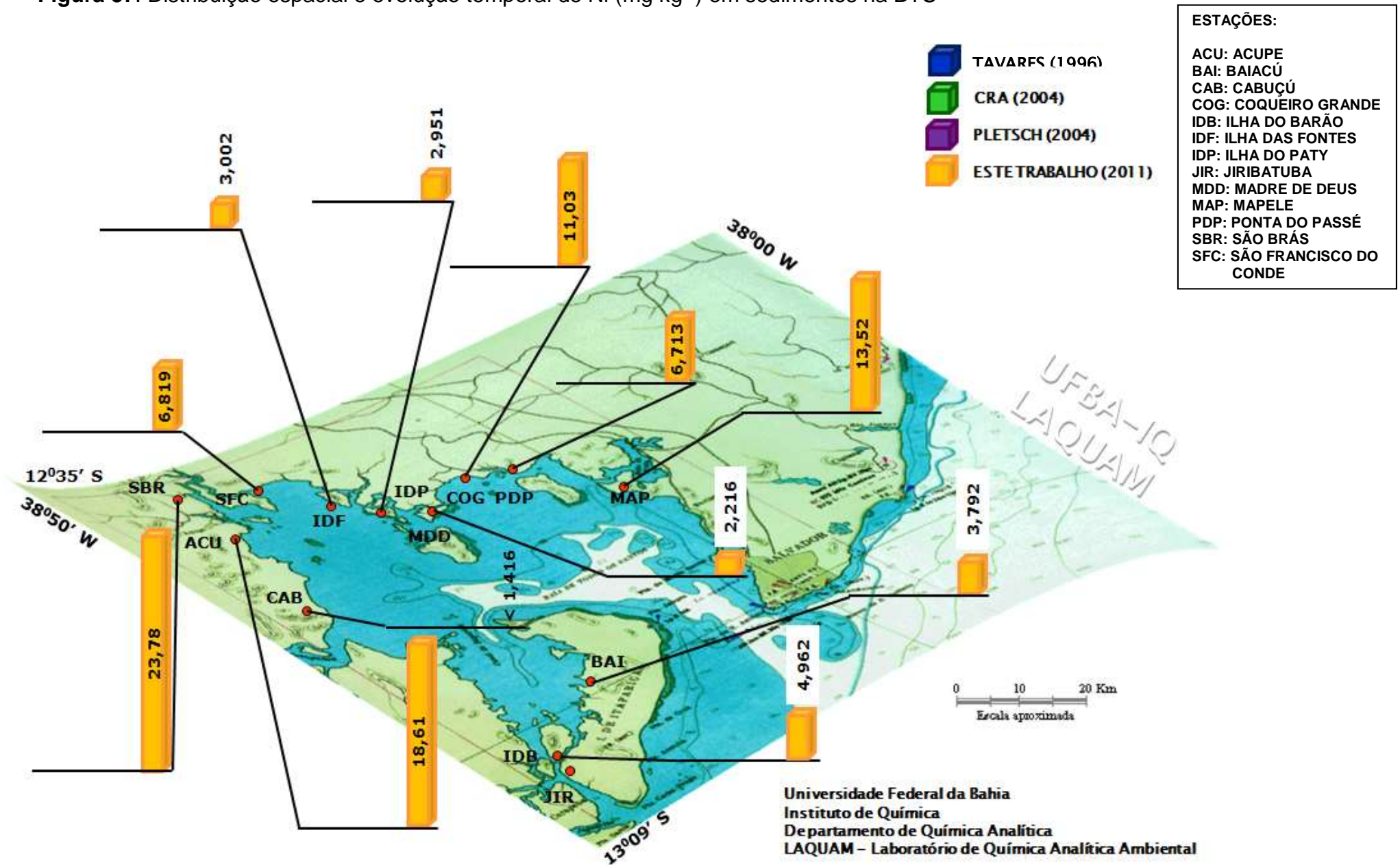


Figura 38: Distribuição espacial e evolução temporal de Pb (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

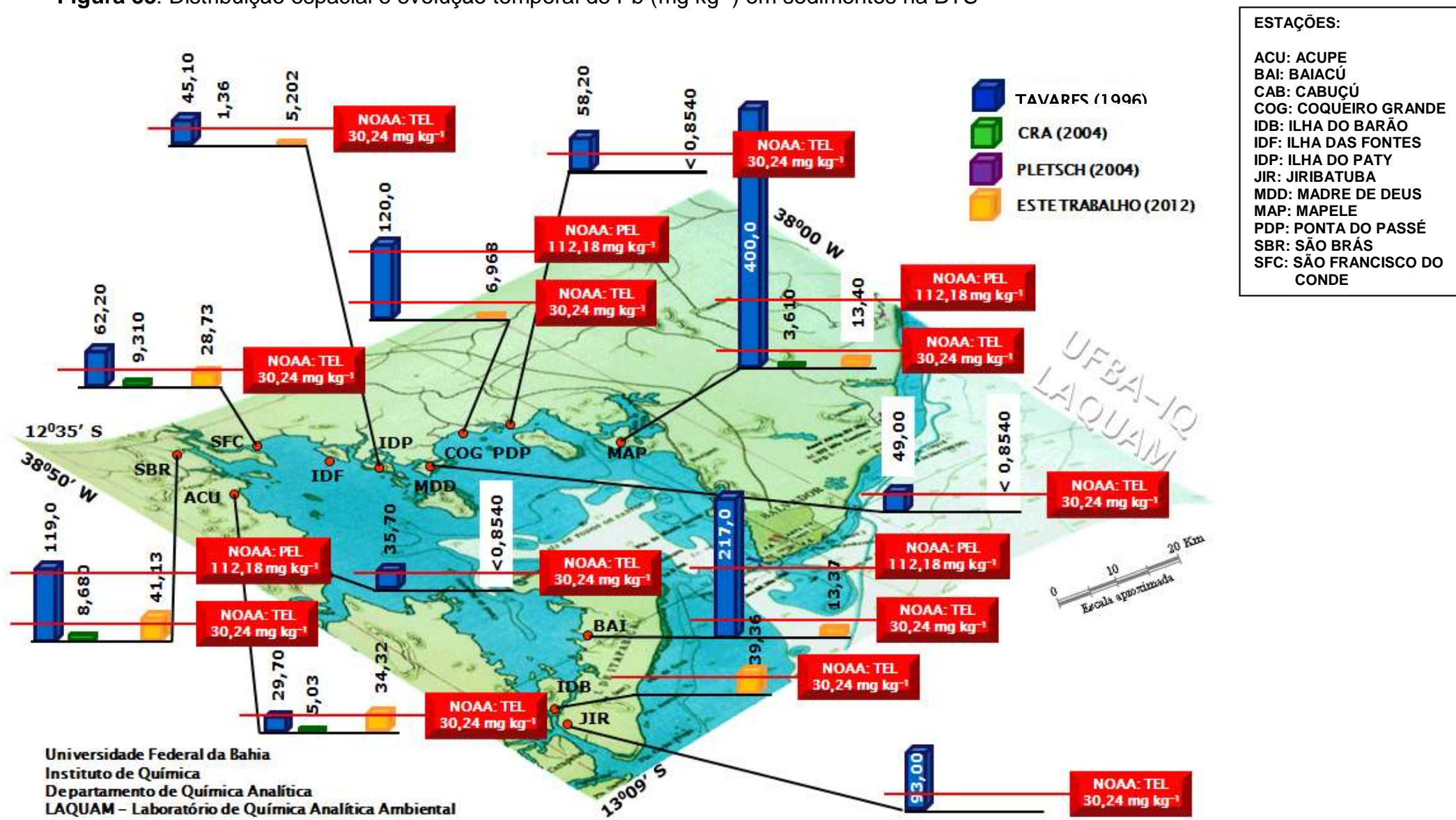


Figura 39: Distribuição espacial e evolução temporal de Sr (mg kg^{-1}) em sedimentos na BTS

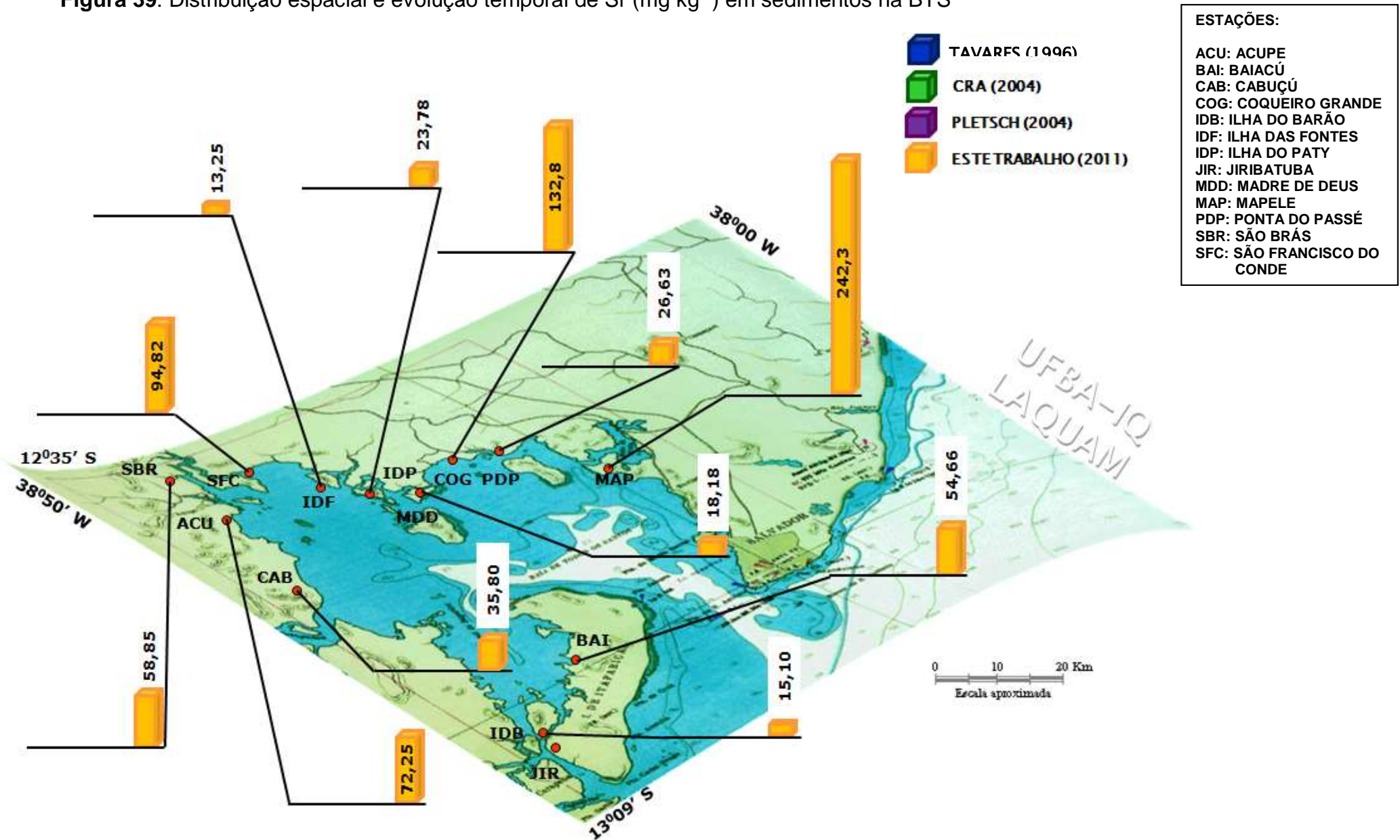


Figura 40: Distribuição espacial e evolução temporal de Zn (mg kg⁻¹) em sedimentos na BTS

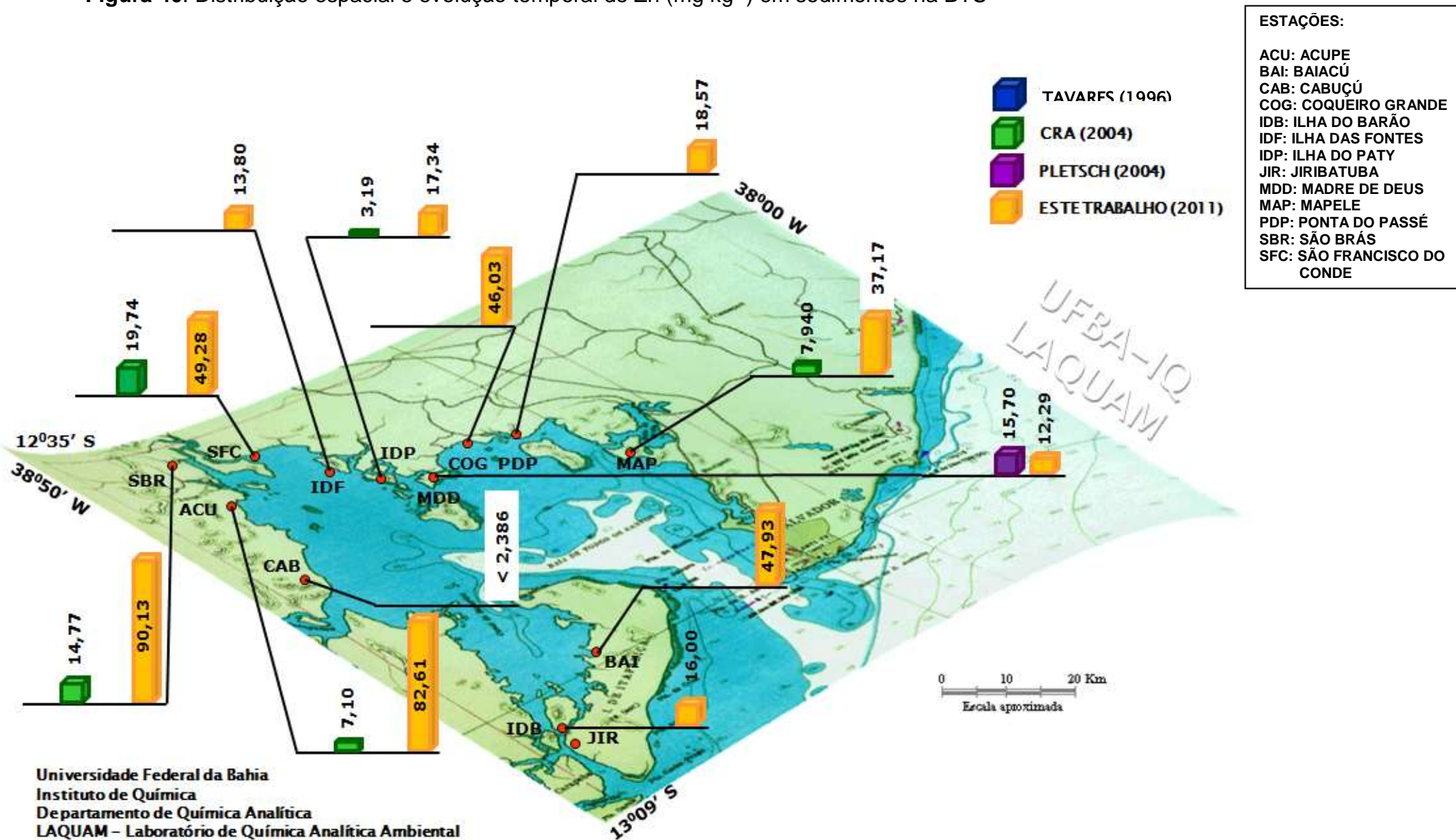


FIGURA 32 - Arsênio (As):

Com exceção de São Brás e Mapele, ambas apresentando sedimentos com concentrações de As superiores ao TEL e ao PEL, como também registrado por Tavares (1996) para as mesmas estações, as demais apresentaram valores inferiores a este parâmetro. O enriquecimento de As ao norte da BTS, bem como no estuário do rio Subaé e no Porto de Aratu foi sinalizado por Tavares (1996) e também observado em doze outras estações, no estudo do CRA (2004). Esse enriquecimento pôde ser também verificado nas estações Mapele e São Brás, de 1994 a 2011 e também na Ilha do Barão. Nas estações Baiacú, Cabuçú, Coqueiro Grande, Ilha das Fontes, Ilha do Paty, Madre de Deus, Ponta do Passé e São Francisco do Conde os teores apresentaram-se abaixo do LD ($0,8260 \text{ mg kg}^{-1}$).

FIGURA 33 - Cádmio (Cd):

Apesar de o Cd não ter sido detectado neste estudo, é um elemento de toxicidade elevada, com baixos limites de tolerância e por isso tem recebido atenção nos trabalhos desenvolvidos na BTS e apresentados neste mapa. Os resultados apresentados por Tavares (1996) variaram entre $0,030$ e $1,190 \text{ mg kg}^{-1}$, onde este limite superior correspondeu à estação São Brás, superando em 76 % o TEL, de acordo com a NOAA. Na época Tavares (1996) já sinalizava um enriquecimento de Cd no sedimento ao norte da BTS, mas não caracterizando contaminação. Tavares (1996) acrescentou ainda que os valores baixos encontrados nos sedimentos eram decorrentes da complexação do Cd com íons cloreto, que o solubilizava. Dessa forma, mesmo o Cd não estando presente no sedimento e somente na forma solúvel, era assimilado pelos moluscos, o que levava à ocorrência de níveis altos nesses organismos e conseqüente risco em relação ao consumo. O CRA (2004) destacou que, apesar de o Cd estar presente em baixas concentrações na maioria das estações, foi o metal que apresentou o maior fator de enriquecimento praticamente em todas as áreas avaliadas na segunda etapa (inverno).

FIGURA 34 - Cobre (Cu):

O limite TEL preconizado pela NOAA para o Cu foi superado, neste estudo, em 25 % das estações. As estações São Brás, Coqueiro Grande e Acupe apresentaram sedimentos com teores de Cu acima do TEL, assim como na década de 90, de acordo com Tavares (1996). CRA (2004) verificou, em outras estações da BTS não apresentadas na **Figura 34**, que os teores de Cu no sedimento do mesolitoral variaram bastante, destacando aqueles encontrados nas proximidades do porto e da Baía de Aratu, conforme também destacado por Tavares (1996). Os resultados apresentados, considerando o período de 1994 a 2011, apontam para um enriquecimento de Cu nas estações Ilha das Fontes, São Francisco do Conde e Ilha do Paty, sob influência de atividades da RLAM, enquanto apenas no período de 2004 a 2011 esse enriquecimento é observado nas estações São Brás, Acupe e Mapele, as duas primeiras associadas ao passivo ambiental da PLUMBUM e a terceira sob influência das atividades do porto de Aratu, como descarregamento de minérios de Cu. Em contrapartida, considerando o período de 1994 a 2011, foi observada uma redução de 15 a 90 % nos teores de Cu nas estações Coqueiro Grande, São Brás, Madre de Deus, Ponta do Passé, Mapele e Acupe.

FIGURA 35 - Mercúrio (Hg):

O mercúrio (Hg), outro elemento não quantificado neste trabalho, está também aqui apresentado através dos resultados obtidos no estudo do CRA (2004). Em todas as estações estudadas, os teores estiveram abaixo do LD, assim como o registrado por Pletsch (2004) na estação Madre de Deus e em outras 14 estações na BTS e duas no Litoral Norte.

FIGURA 36 - Manganês (Mn):

Os sedimentos das estações Mapele e Coqueiro Grande superaram o limite AET preconizado pela NOAA para o Mn, neste estudo, assim como foi observado por Tavares (1996), quando sinalizou um enriquecimento de Mn na região mais ao norte da BTS. Nas estações Baiacú, Ponta do Passé, São Brás, Madre de Deus, São Francisco do Conde, e Baiacú, observa-se uma redução nos teores de Mn nos sedimentos entre os estudos de Tavares (1996) e este trabalho, apesar de se

verificar um enriquecimento entre 2004 e 2011 nas estações São Brás, Mapele, São Francisco do Conde, Acupe e Ilha do Paty.

FIGURA 37 - Níquel (Ni):

A distribuição espacial dos níveis de Ni é apresentada na **Figura 37**. Com teores variando entre 2,216 mg kg⁻¹ em Madre de Deus e 23,78 mg kg⁻¹ em São Brás, os resultados de Ni encontrados neste estudo não puderam ser comparados a valores de referência ou gradientes de toxicidade prevista devido à inexistência destes. Não foram encontrados registros de concentrações de Ni em sedimentos do mesolitoral para efeitos de evolução temporal.

FIGURA 38 - Chumbo (Pb):

Os resultados das estações São Brás, Acupe e Ilha do Barão para o Pb encontram-se acima do TEL, nível abaixo do qual não se observa efeito, segundo a NOAA. Este enriquecimento, provavelmente, é devido à influência do passivo ambiental em Santo Amaro da Purificação, especialmente em São Brás e Acupe. Os resultados obtidos por Tavares (1996) encontraram-se acima deste limite em 100 % das estações estudadas e também acima do PEL (nível a partir do qual o efeito é observado, havendo risco carcinogênico) em quatro delas. Considerando os resultados obtidos nos estudos do período de 2004 a 2011, pode ser observado um enriquecimento de Pb nas estações Acupe, São Brás, Mapele e São Francisco do Conde.

FIGURA 39 - Estrôncio (Sr) :

A distribuição espacial dos teores de Sr nas estações estudadas na BTS é apresentada na **Figura 39** e, assim como para o Ni, não estão disponíveis valores de referência para Sr em sedimentos nem mesmo foram encontrados estudos anteriores com dados deste elemento na região da BTS.

FIGURA 40 - Zinco (Zn):

Nenhuma das amostras de sedimentos apresentou teor acima do TEL para o Zn. Tavares (1996) não reportou resultados para o Zn. Os resultados apresentados entre 2004 e 2011 nas estações São Brás, Acupe, São Francisco do Conde, Mapele e Ilha do Paty apontam para um enriquecimento nos teores de Zn nos sedimentos, especialmente nas três primeiras, provavelmente devido à influência da antiga PLUMBUM. O CRA (2004) reportou ainda que em sete das estações de coleta (quatro na baía de Itapagipe, duas na baía de Aratu e uma na foz do Subaé) apresentaram teores de Zn no sedimento (infralitoral) superiores ao TEL ($124,0 \text{ mg kg}^{-1}$).

8.2.3. RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E PERCENTAGENS DE C, N E H NOS SEDIMENTOS

Segundo Lemes et al. (2003, *apud* Betemps & Sanches Filho, 2012), o tamanho das partículas influencia na sorção e na retenção de contaminantes na superfície das partículas do sedimento. Através de processos de adsorção e complexação, elementos tóxicos podem ser incorporados aos sedimentos marinhos, apresentando uma maior capacidade de acumulação na fração fina e rica em matéria orgânica. Assim, se faz necessária a classificação granulométrica deste compartimento ambiental.

Na **Tabela 27** são apresentados os resultados da análise granulométrica das amostras de sedimento coletadas nas estações de amostragem e na **Tabela 28** os resultados das análises de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) nos mesmos sedimentos. Os códigos utilizados na identificação das amostras levam em consideração o tipo de amostra (SED = sedimento), a origem (MESO = mesolitoral) e a sigla da localidade (por exemplo, ACU = Acupe).

Tabela 27: Resultados da análise granulométrica dos sedimentos através do método da pipeta.

IDENTIFICAÇÃO	dag kg ⁻¹ (%)			
	AREIA GROSSA (> 200 µm)	AREIA FINA (20 - 200 µm)	SILTE (2 - 20 µm)	ARGILA (< 2 µm)
SEDMESOSFC	84	0	6	10
SEDMESOMDD	94	0	2	4
SEDMESOSBR	27	0	37	36
SEDMESOPDP	94	0	4	2
SEDMESOMAP	66	0	21	13
SEDMESOJIR	96	0	1	3
SEDMESOCAB	97	0	1	2
SEDMESOACU	50	0	10	40
SEDMESOCOG	21	0	35	44
SEDMESOBAl	93	0	2	5
SEDMESOIDB	99	0	0	1
SEDMESOIDF	97	0	1	2
SEDMESOIDP	94	0	3	3

O método da pipeta, um dos mais comumente empregados na separação do silte e da argila, é baseado na velocidade de sedimentação das partículas do sedimento em um meio líquido, onde uma pipeta é utilizada para retirar uma alíquota à profundidade e tempo determinados (EMBRAPA, 1997).

Os resultados da análise granulométrica mostraram um predomínio de areia grossa em 100 % das estações, nenhum teor de areia fina e uma distribuição menos uniforme nas frações mais finas de silte e argila nas estações estudadas. Buscando elucidar as relações entre o teor dos metais e as frações granulométricas dos sedimentos, foi utilizada a análise multivariada.

Tabela 28: Resultados da análise de C, N e H nos sedimentos.

IDENTIFICAÇÃO	MASSA (g)	% C	% N	% H
SEDMESOSFC	0,1007	2,6754	0,23086	0,54770
SEDMESOMDD	0,1075	4,2009	5,09500	0,63771
SEDMESOSBR	0,1010	4,4957	0,41474	1,57050
SEDMESOPDP	0,1048	3,7760	5,23860	0,70310
SEDMESOMAP	0,1018	4,5831	5,45430	0,79277
SEDMESOJIR	0,1010	4,0478	5,34430	0,48623
SEDMESOCAB	0,1021	2,5995	0,22016	0,38406
SEDMESOACU	0,1020	5,3225	0,46198	1,95280
SEDMESOCOG	0,1026	3,9891	0,27303	0,95471
SEDMESOBAl	0,1017	8,7345	5,27870	0,28582
SEDMESOIDB	0,1079	2,2437	0,18919	0,32284
SEDMESOIDF	0,1084	3,1137	4,97940	0,54414
SEDMESOIDP	0,1014	2,6751	0,22979	0,50211

Equipamento: Trus Pec (Leco) - Método: Uréia 1

Segundo Horowitz (1991), as concentrações de matéria orgânica aquática, indicadas por medidas como carbono orgânico total e nitrogênio orgânico total, tendem a mostrar uma forte correlação positiva com a diminuição do tamanho das partículas do sedimento.

8.2.4. APLICAÇÃO DA ANÁLISE MULTIVARIADA ÀS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Utilizamos o software **XLSTAT** (2012.6.06 - Addinsoft) para proceder a análise multivariada das concentrações de As e metais, frações granulométricas e frações de C, N e H nas amostras de sedimento das estações de coleta apresentados no **APÊNDICE IV**.

Através do uso de ferramentas da análise multivariada, como a **Análise de Componentes Principais (ACP, do inglês Principal Component Analysis, PCA)**, um conjunto de dados pode ser reduzido, conservando ainda a maior parte das informações estatísticas importantes contidas nos dados originais, e, a partir do novo conjunto formado com menor número de componentes, as **componentes principais**, busca-se obter possíveis relações entre elas.

O teste de esfericidade de Barlett ($p < 0,0001$) e a medida da adequação da amostragem de Kaiser-Meyer-Olkin KMO (0,591) mostraram-se satisfatórios à execução da análise multivariada.

Foram excluídas do tratamento as concentrações de Cd, Hg e Se, por terem se apresentado abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as estações. Para os casos onde apenas alguns valores estiveram abaixo do limite de detecção, foi utilizada a metade deste valor para que a análise pudesse ser realizada.

Os resultados da análise multivariada são apresentados a partir da **Tabela 29**, com a matriz de correlação de Pearson.

Tabela 29: Matriz de correlação de Pearson para os resultados de As e metais, granulometria e CNH nos sedimentos de doze das treze estações de amostragem.

Variáveis	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	% N	% C	% H	AREIA GROSSA	SILTE	ARGILA
As	1	0,538	0,566	0,792	0,563	0,576	0,563	-0,013	0,139	0,552	-0,518	0,592	0,417
Cu		1	0,619	0,876	0,558	0,480	0,824	-0,475	0,026	0,818	-0,931	0,845	0,926
Mn			1	0,527	0,086	0,943	0,364	0,000	0,129	0,362	-0,681	0,722	0,592
Ni				1	0,651	0,442	0,889	-0,256	0,227	0,888	-0,844	0,787	0,822
Pb					1	0,101	0,701	-0,513	0,050	0,483	-0,396	0,311	0,433
Sr						1	0,332	0,106	0,193	0,225	-0,502	0,570	0,407
Zn							1	-0,278	0,465	0,808	-0,771	0,651	0,807
% N								1	0,452	-0,270	0,357	-0,247	-0,418
% C									1	0,187	-0,193	0,131	0,228
% H										1	-0,764	0,595	0,839
AREIA GROSSA											1	-0,945	-0,964
SILTE												1	0,826
ARGILA													1

Os valores em negrito são diferentes de zero com um nível de significância $\alpha=0,05$ (95 % de confiança). O Ni foi o metal que apresentou suas concentrações mais fortemente correlacionadas com a de outros metais como Zn (0,889), Cu (0,876), Pb (0,651), além do As (0,792), seguido do Cu, que correlacionou positivamente com Zn (0,824) e Mn (0,619). Consultando o **APÊNDICE IV**, verifica-se na estação São Brás as mais elevadas concentrações de Zn ($90,13 \mu\text{g g}^{-1}$), Pb ($41,13 \mu\text{g g}^{-1}$), As ($12,10 \mu\text{g g}^{-1}$) e Cu ($28,85 \mu\text{g g}^{-1}$) entre todas as estações estudadas.

Observa-se uma correlação forte e positiva entre argila e silte (0,826) e negativa (-0,964) entre os teores de areia grossa e argila e entre areia grossa e silte (-0,945). Verificam-se também fortes correlações positivas entre o teor de argila e concentrações de Cu (0,926), Ni (0,822) e Zn (0,807). De acordo com o **APÊNDICE IV**, verifica-se que as estações Coqueiro Grande (44 %), Acupe (40 %) e São Brás (36 %) apresentaram os teores de argila e dos citados metais mais elevados entre as doze estações consideradas.

Foram encontradas correlações negativas entre teores de areia grossa e concentrações de Cu (-0,931), Ni (-0,844) e Zn (-0,771), além de silte (-0,945). Na estação São Brás, onde foram encontradas as concentrações mais elevadas destes elementos, o sedimento apresentou maior teor de silte e o menor teor de areia grossa.

Na **Tabela 30** são apresentados os resultados das cargas fatoriais após a análise multivariada.

Tabela 30: Cargas fatoriais das variáveis testadas para os fatores obtidos, após análise multivariada.

	F1	F2
As	0,823	0,045
Cu	0,890	-0,094
Mn	0,720	0,673
Ni	0,944	-0,208
Pb	0,659	-0,599
Sr	0,672	0,697
Zn	0,854	-0,369
% N	-0,263	0,390
% C	0,223	-0,016
% H	0,766	-0,285
AREIA GROSSA	-0,845	-0,032
SILTE	0,812	0,162
ARGILA	0,805	-0,077
Autovalor	4,493	1,489
Variabilidade (%)	64,184	21,266
% Acumulada	64,184	85,450

Os resultados que correspondem às variáveis adicionais são mostrados na segunda parte da tabela

O primeiro autovalor (4,493) revela que o primeiro componente principal (F1) explica a maior parte da variação dos dados, correspondendo a 64,18 % da variabilidade e o segundo (1,489) explica 21,27 % da variação. Somados, os dois explicam, portanto, 85,45 % do total da variabilidade dos dados originais.

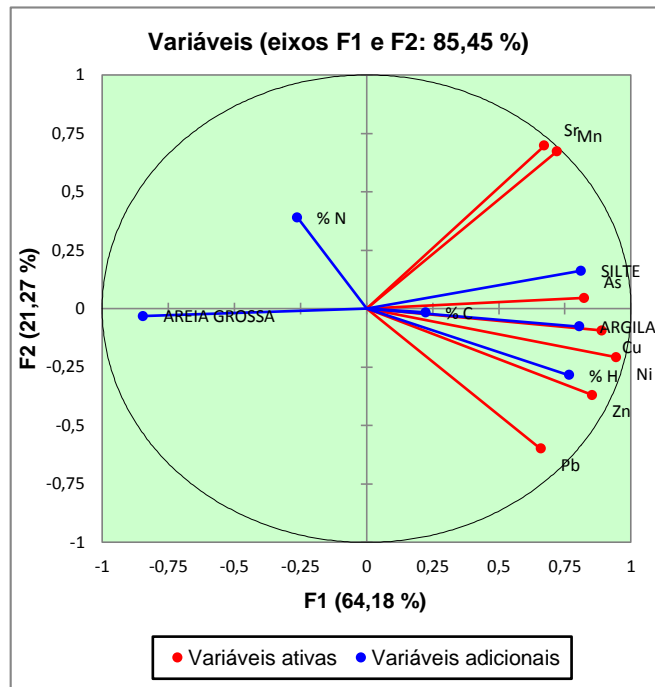
A partir da análise das cargas fatoriais, é possível verificar que o primeiro componente principal está positivamente correlacionado com as concentrações de todos os elementos quantificados, com a % H e os teores de silte e argila, além de estar negativamente correlacionado com o teor de areia grossa. De acordo com a **Tabela 29**, verificam-se correlações positivas entre Mn, Sr e Cu, entre Cu, Ni e Zn, entre Ni, As e Pb e entre Pb e Zn, sugerindo que estes elementos possam estar associados nos ambientes estudados. São observadas também correlações positivas entre as concentrações de Cu, Ni e Zn e % H, além de correlações negativas entre os teores de areia grossa, silte e argila.

Estas relações puderam ser verificadas, principalmente, a partir dos teores, entre os mais elevados, de Mn e Sr encontrados nas estações Mapele e Coqueiro Grande, além de Cu, Ni, Zn, % H, Pb e As encontrados no sedimento da estação São Brás. Tais teores provavelmente são decorrentes, respectivamente, de atividades de uma metalurgia de liga de ferro-manganês e do passivo ambiental da PLUMBUM, em Santo Amaro da Purificação.

O segundo componente principal (fator 2) correlaciona-se positivamente apenas com as concentrações de Sr (0,697) e Mn (0,673). Estas correlações possivelmente estão relacionadas às estações Mapele e Coqueiro Grande, onde foram encontradas as mais elevadas concentrações destes elementos nos sedimentos. O Mn é um elemento de ocorrência natural no ambiente marinho, mas estas estações recebem também grande influência de uma metalurgia de liga de ferro-manganês.

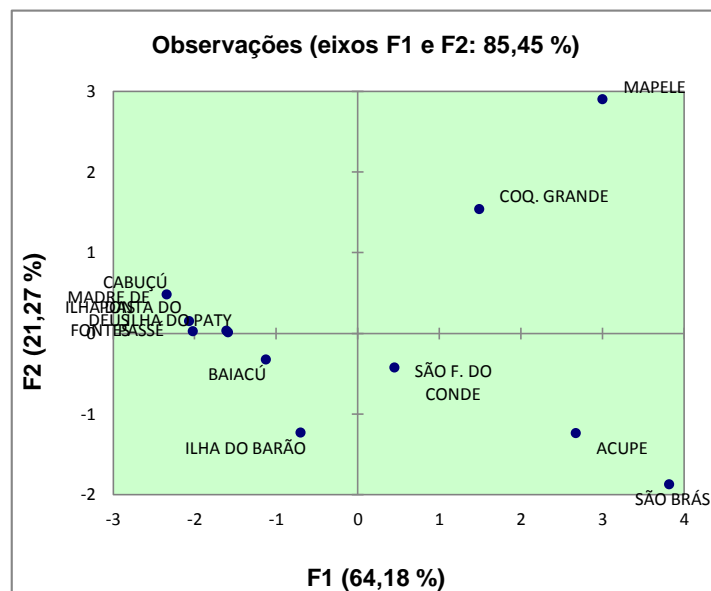
A **Figura 41** ilustra a variabilidade dos resultados, o que corrobora com as observações feitas anteriormente.

Figura 41: Gráfico resultante da análise de componentes principais das variáveis analisadas para sedimento em doze das treze estações de coleta.



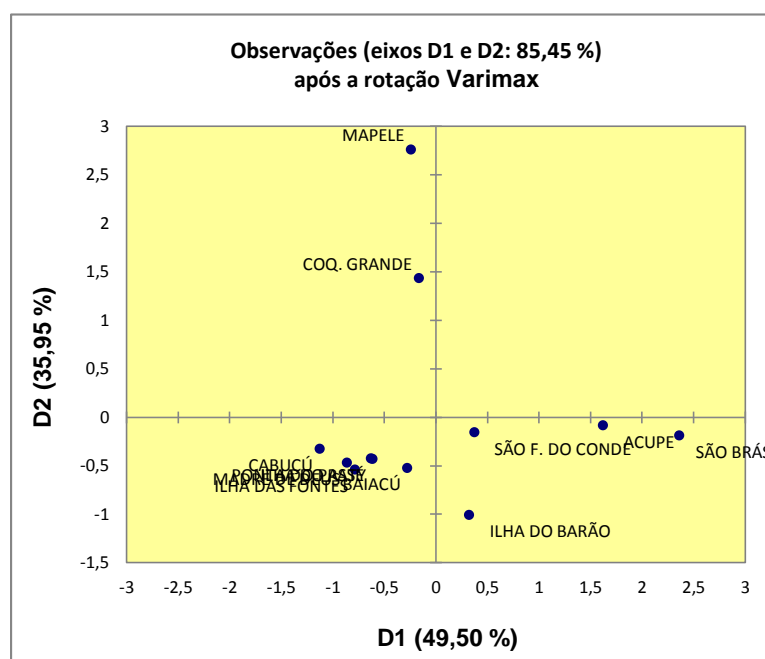
No gráfico da **Figura 42** abaixo, observa-se a distribuição das estações onde foram coletados os sedimentos a partir da interação entre os fatores 1 e 2. Possivelmente, é a natureza das atividades antrópicas predominantemente desenvolvidas em cada localidade a responsável por esse diferenciado padrão de distribuição das estações nos grupos formados, considerando a influência de cada um dos fatores.

Figura 42: Gráfico de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais fatores 1 e 2 para amostras de sedimento.



Verificam-se na **Figura 42** que os sedimentos das estações São Brás, Mapele e Acupe parecem estar sujeitos a fontes de contaminação de natureza semelhantes, influenciadas pelo fator 1. Os sedimentos de Mapele e Coqueiro Grande são influenciados pelo fator 2. As amostras de sedimento das estações Cabuçú, Madre de Deus, Ilha das Fontes, Ponta do Passé e Ilha do Paty estão agrupadas e possivelmente sujeitas a fontes de contaminação semelhantes, mas são menos influenciadas pelo fator 1. Os sedimentos das estações Baiacú, Ilha do Barão e São Francisco do Conde não estão agrupados e também se apresentam menos influenciados pelo fator 1. Como curiosamente o sedimento de Mapele mostrou-se fortemente influenciado pelos dois fatores, foi efetuada a rotação Varimax, buscando maximizar a redução das variáveis e um melhor esclarecimento nas relações encontradas. Na **Figura 43** é apresentado o gráfico resultante dessa rotação.

Figura 43: Gráfico de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais fatores 1 e 2 para amostras de sedimento, após rotação Varimax.



O gráfico da **Figura 43**, obtido após a rotação Varimax, mostra mais claramente a separação das estações por grupos. A estação Mapele aparece juntamente com a estação Coqueiro Grande, mais claramente influenciada pelo fator 2, agora

responsável por explicar 35,95 % dos resultados. O grupo formado pelas estações Cabuçú, Madre de Deus, Ilha das Fontes, Ponta do Passé, Ilha do Paty e também Baiacú mostra-se mais claramente reunido, sendo menos influenciado pelos dois fatores. O fator 1 responsável por explicar 49,50 % dos resultados, após rotação Varimax, influencia as estações São Brás e Acupe, ambas sob influência da PLUMBUM.

8.3. METAIS E As NA BIOTA MARINHA DAS ESTAÇÕES ESTUDADAS

Neste estudo foram também avaliados os teores de alguns metais tóxicos e As em três espécies de bivalves comestíveis encontrados na BTS. As estações de amostragem e os teores dos elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) estão listados no **APÊNDICE V** e serviram de base para elaboração da **Tabela 31**. Para viabilizar a análise multivariada considerando as três espécies, foi utilizado o valor correspondente à metade do valor do respectivo LD, como uma estimativa razoável das concentrações destes elementos, para aqueles metais cujas concentrações encontraram-se abaixo do LD em apenas algumas das estações. Os referidos valores estão grafados em vermelho no **APÊNDICE V**.

8.3.1. METAIS E As NAS AMOSTRAS DE *Brachidontes exustus* - SURURÚ

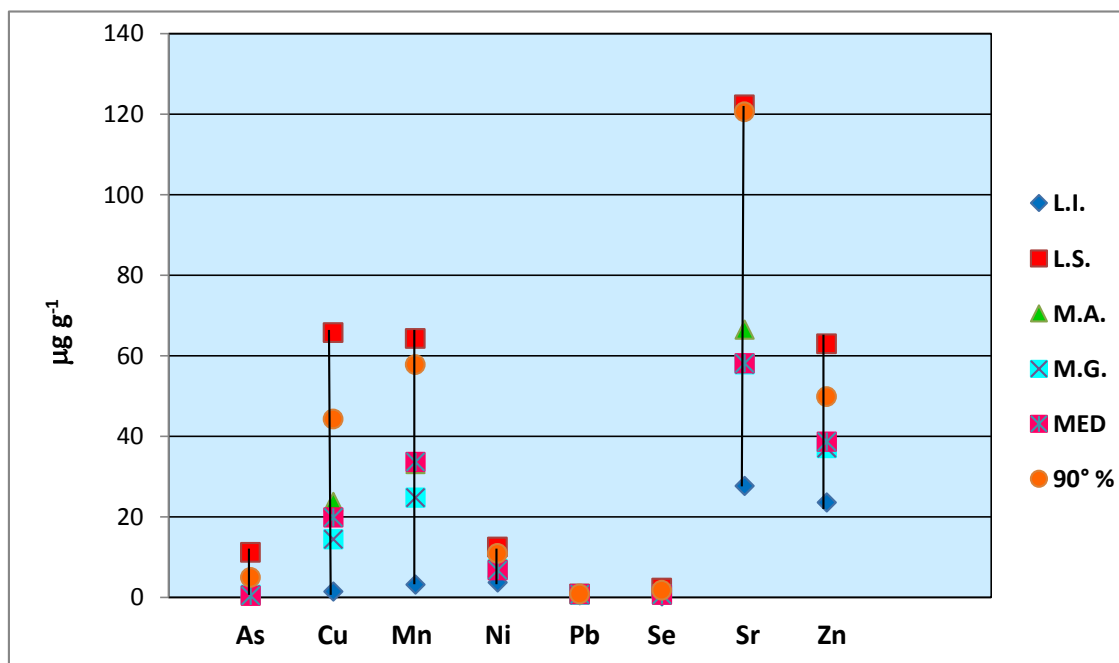
Os resultados sumarizados na **Tabela 31** correspondem aos teores dos metais encontrados para as amostras de sururú coletadas nas estações Acupe, Baiacú, Ilha das Fontes, Ilha do Barão, Jiribatuba, Mapele, São Brás e São Francisco do Conde, constantes no **APÊNDICE V**.

Tabela 31: Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de *Brachidontes exustus* (sururú) nas estações de amostragem.

TEORES DE METAIS e As ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM <i>Brachidontes exustus</i> (SURURÚ)								
ELEMENTOS	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
N	8	8	8	8	8	8	8	8
L. I.	0,3885	1,460	3,261	3,733	0,6019	0,2939	27,75	23,63
L. S.	11,17	65,69	64,21	12,48	0,7971	2,302	122,3	62,94
M. A.	1,969	23,70	33,16	7,476	0,7727	0,9307	66,57	38,58
M. G.	0,7365	14,43	24,86	7,003	0,7696	0,6662	57,93	37,08
MED	0,3885	19,92	33,68	6,858	0,7971	0,6945	58,19	38,65
90° %	4,928	44,24	57,79	10,93	0,7971	1,697	120,5	49,89

A **Figura 44** apresenta graficamente os dados da **Tabela 31**.

Figura 44: Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais e As nas amostras de *Brachidontes exustus* (sururú) em algumas estações de amostragem.



Observa-se que os teores de Sr foram os mais elevados para todos os parâmetros considerados, correspondendo o maior limite inferior à estação Baiacú (27,75 µg g⁻¹) e o superior à estação Mapele (122,3 µg g⁻¹), seguido do Cu, com limite superior correspondendo à estação Mapele (65,69 µg g⁻¹). De acordo com o **APÊNDICE V**, a estação Baiacú foi a que apresentou os menores limites inferiores para todos os elementos estudados, com exceção do Ni, enquanto na estação São Brás encontram-se os limites superiores para os elementos Mn, Ni e Zn.

8.3.2. METAIS E As NAS AMOSTRAS DE *Anomalocardia brasiliana* - PAPA-FUMO

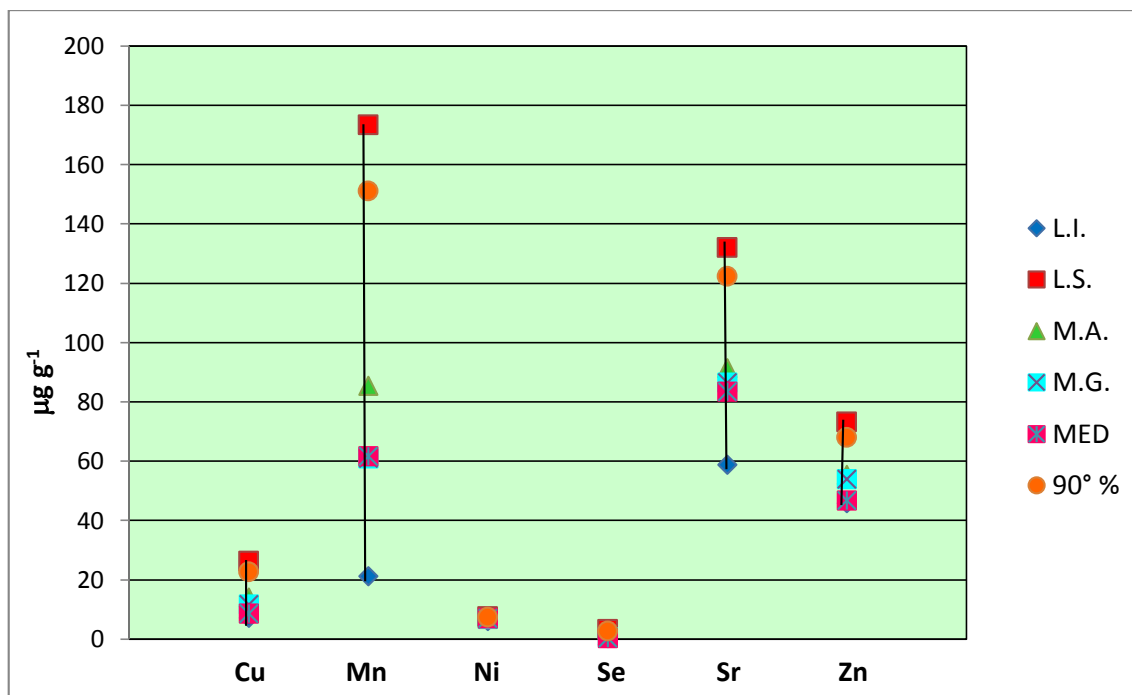
Na **Tabela 32** estão apresentados os teores de metais, a partir de dados do **APÊNDICE V**, encontrados para as amostras de papa-fumo nas estações Baiacú, Ilha do Barão e Madre de Deus. Foram excluídos dados de Pb e As, cujos teores encontraram-se abaixo dos respectivos LDs nas três estações.

Tabela 32: Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de *Anomalocardia brasiliana* (papa-fumo) nas estações de amostragem.

TEORES DE METAIS ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM <i>Anomalocardia brasiliana</i> (PAPA-FUMO)						
ELEMENTOS	Cu	Mn	Ni	Se	Sr	Zn
N	3	3	3	3	3	3
L. I.	7,214	21,24	6,238	0,3910	58,87	45,99
L. S.	26,29	173,4	7,638	3,300	132,1	73,33
M. A.	14,09	85,51	6,977	1,374	91,51	55,41
M. G.	11,84	61,04	6,953	0,8229	86,62	54,08
MED	8,761	61,68	7,054	0,4318	83,57	46,91
90° %	22,78	151,2	7,521	2,726	122,4	68,05

Na **Figura 45** estão ilustrados os dados da **Tabela 32**.

Figura 45: Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais em *Anomalocardia brasiliana* (papa-fumo) em algumas estações de amostragem.



Os teores de Mn e Sr foram os mais elevados para todos os parâmetros considerados. O teor de Mn encontrado neste trabalho para a estação Madre de Deus ($173,6 \mu\text{g g}^{-1}$) é 12 vezes superior àquele encontrado por Tavares (1996) na mesma estação ($14,50 \mu\text{g g}^{-1}$) e é pouco mais de 4 vezes ($35,60 \mu\text{g g}^{-1}$) superior ao encontrado por Souza (2010), na estação Madre de Deus (TEMADRE), mas 1,5 vezes superior ao determinado em outro ponto de amostragem, também em Madre de Deus, próximo à 1ª ponte ($109,0 \mu\text{g g}^{-1}$). Além do Mn, teores de Sr ($132,1 \mu\text{g g}^{-1}$) foram também superiores aos encontrados por Souza (2010), considerando os dois pontos de amostragem em Madre de Deus ($97,1 \mu\text{g g}^{-1}$ e $73,3 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). O teor de Cu ($26,29 \mu\text{g g}^{-1}$) foi 7 vezes superior ao registrado por Tavares (1996), mas quase duas vezes inferior àquele encontrado por Souza (2010), $44,80 \mu\text{g g}^{-1}$, na mesma estação.

8.3.3. METAIS E As NAS AMOSTRAS DE *Macoma constricta* - PÉ-DE-GALINHA

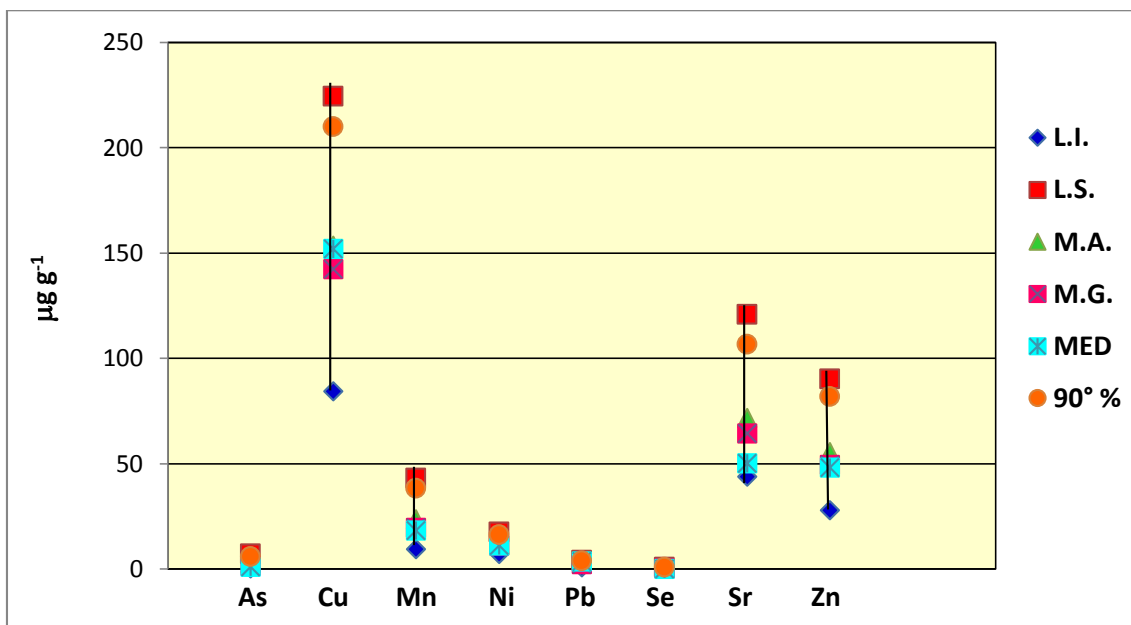
Na **Tabela 33** constam os resultados de metais e As para as amostras de pé-de-galinha para as estações Cabuçú, Ilha do Paty e Madre de Deus.

Tabela 33: Dados de limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), média aritmética (M.A.), média geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) dos níveis de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) em amostras de *Macoma constricta* (pé-de-galinha) nas estações de amostragem.

TEORES DE METAIS E As ($\mu\text{g g}^{-1}$) EM <i>Macoma constricta</i> (PÉ-DE-GALINHA)								
	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
N	3	3	3	3	3	3	3	3
L. I.	0,5165	84,52	9,493	7,197	0,8209	0,2195	43,97	27,97
L. S.	7,299	224,5	43,27	17,52	4,089	1,010	120,9	90,43
M. A.	3,023	153,7	23,70	11,98	2,903	0,4830	71,73	55,56
M. G.	1,678	142,4	19,60	11,23	2,336	0,3651	64,43	49,61
MED	1,254	152,1	18,34	11,22	3,798	0,2195	50,31	48,27
90° %	6,090	210,0	38,28	16,26	4,031	0,8519	106,8	82,00

A **Figura 46** apresenta os resultados da **Tabela 33**.

Figura 46: Limites inferior (L.I.) e superior (L.S.), médias aritmética (M.A.) e geométrica (M.G.), mediana (MED) e nonagésimo percentil (90° %) das concentrações de metais e As em *Macoma constricta* (pé-de-galinha) em algumas estações de amostragem.



As amostras de pé-de-galinha da estação Cabuçú apresentaram os limites superiores para todos os metais, com exceção do Pb ($3,798 \mu\text{g g}^{-1}$) e do Zn ($27,97 \mu\text{g g}^{-1}$). Além disso, foram as únicas a apresentarem teores de todos os metais, além do As, sugerindo que estes bivalves bioacumulam mais metais que as espécies papa-fumo e sururú. Analogamente às amostras de sururú, os mais elevados valores para todos os parâmetros considerados foram encontrados para o Cu e o Sr.

Comparando os resultados encontrados na Ilha do Paty neste estudo com aqueles registrados por Tavares (1996), observou-se um aumento nas concentrações de Mn: $1,95 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tavares, 1994) para $9,493 \mu\text{g g}^{-1}$ (este estudo, 2011), de Cu: $17,0$ (Tavares, 1994) para $224,5 \mu\text{g g}^{-1}$ (este estudo, 2011), As: não detectado (Tavares, 1994) para $7,299 \mu\text{g g}^{-1}$ (este estudo, 2011). Foi também observada uma redução nas concentrações de Pb: $25,2$ (Tavares, 1994) para $4,089 \mu\text{g g}^{-1}$ (este estudo, 2011).

8.3.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM PADRÕES DE QUALIDADE PARA METAIS EM BIOTA MARINHA

Através do Decreto 55.871 (26 de março de 1965) da Presidência da República e da Portaria nº 685 (27 de agosto de 1998) da ANVISA, a legislação brasileira estabelece os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos, especialmente em pescados. De acordo com o Decreto 55.871, os produtos não poderão ser comercializados se apresentarem concentração acima de um ou mais dos limites tabelados, especialmente os moluscos bivalves, devido à sua característica filtradora, pois podem acumular metais pesados quando cultivados em locais contaminados. Na **Tabela 34** são apresentados além destes limites, os teores recomendados pela NOAA, pela USEPA e ANZFA.

Tabela 34: Limites máximos (em ppm) de tolerância para contaminantes inorgânicos em pescados a partir do Decreto 55.871 (26 de março de 1965 da Presidência da República), Portaria nº 685 (27 de agosto de 1998, adaptado de ANVISA), Programa Mussel Watch (NOAA), USEPA e ANZFA.

ELEMENTOS	VALORES CONSTANTES NO DECRETO 55.871 (26/03/1965)	VALORES CONSTANTES DA PORTARIA 685 (27/08/1998)	US EPA	PROGRAMA MUSSEL WATCH (NOAA)*	ANZFA**
Sb	2,0 (pescados)	-			
Se					0,5 (crustáceos e moluscos)
As	1,0 (em outros alimentos)	1,0 (peixe e produtos de peixe)		17,0	
Cd	1,0 (em outros alimentos)	1,0 (peixe e produtos de pesca)		6,2	
Cu	30,0 (em outros alimentos)	-		12,0 (moluscos, peso seco) e 370 (ostras, peso seco)	
Cr	0,1 (em qualquer alimento)	-		-	
Hg	0,5 (peixes, crustáceos e moluscos)	0,5 (peixes e produtos de pesca, exceto predadores) e 1,0 ppm (peixes predadores)		0,23	
Mn			54,0	-	
Ni	5,0 (pescados)	-		-	
Pb	2,0 (em pescado)	2,0 (peixes e produtos de pesca)		4,8 (moluscos, peso seco) e 0,84 (ostras, peso seco)	
Sn	250,0 (pescados)	-		-	
Zn	50,0 (pescados)	-		200 (moluscos, peso seco) e 5100 (ostras, peso seco)	

* Teores a partir dos quais as amostras podem ser classificadas como contaminadas. Valores estabelecidos através de análises estatísticas de todas as amostras coletadas em 1990, quando quase todas as estações foram amostradas pelo programa. NOAA e USEPA adaptados de CRA (2004) ** Agência Padrão Alimentar da Austrália e Nova Zelândia

8.3.5. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, EVOLUÇÃO TEMPORAL E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM PADRÕES DE QUALIDADE PARA METAIS E As NAS AMOSTRAS DOS BIVALVES.

A distribuição espacial e temporal das concentrações dos metais e As nos moluscos bivalves estudados, coletados nas treze estações de amostragem são apresentados nos mapas temáticos a seguir, um para cada elemento em cada espécie de molusco. Inicialmente buscamos, através do desenho amostral, dar continuidade ao estudo prévio realizado por Tavares (1996), agregando, através da análise multielementar, resultados de elementos não quantificados anteriormente, além da comparação com resultados de outros trabalhos também realizados na BTS. Os resultados apresentados pretendem trazer uma contribuição na formação de um banco de dados que venham subsidiar ações governamentais de gerenciamento ambiental, visando a melhoria da qualidade ambiental da BTS.

8.3.5.1. METAIS E As EM AMOSTRAS DE *Brachidontes exustus* - SURURÚ

Coletadas em oito das treze estações de amostragem, as amostras de sururú foram quantificadas para As, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sr e Zn. Mapas temáticos individuais (**Figuras 47 a 55**) de distribuição espacial e evolução temporal das concentrações destes elementos são apresentados e comparados a padrões de qualidade, quando disponíveis.

Figura 47: Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

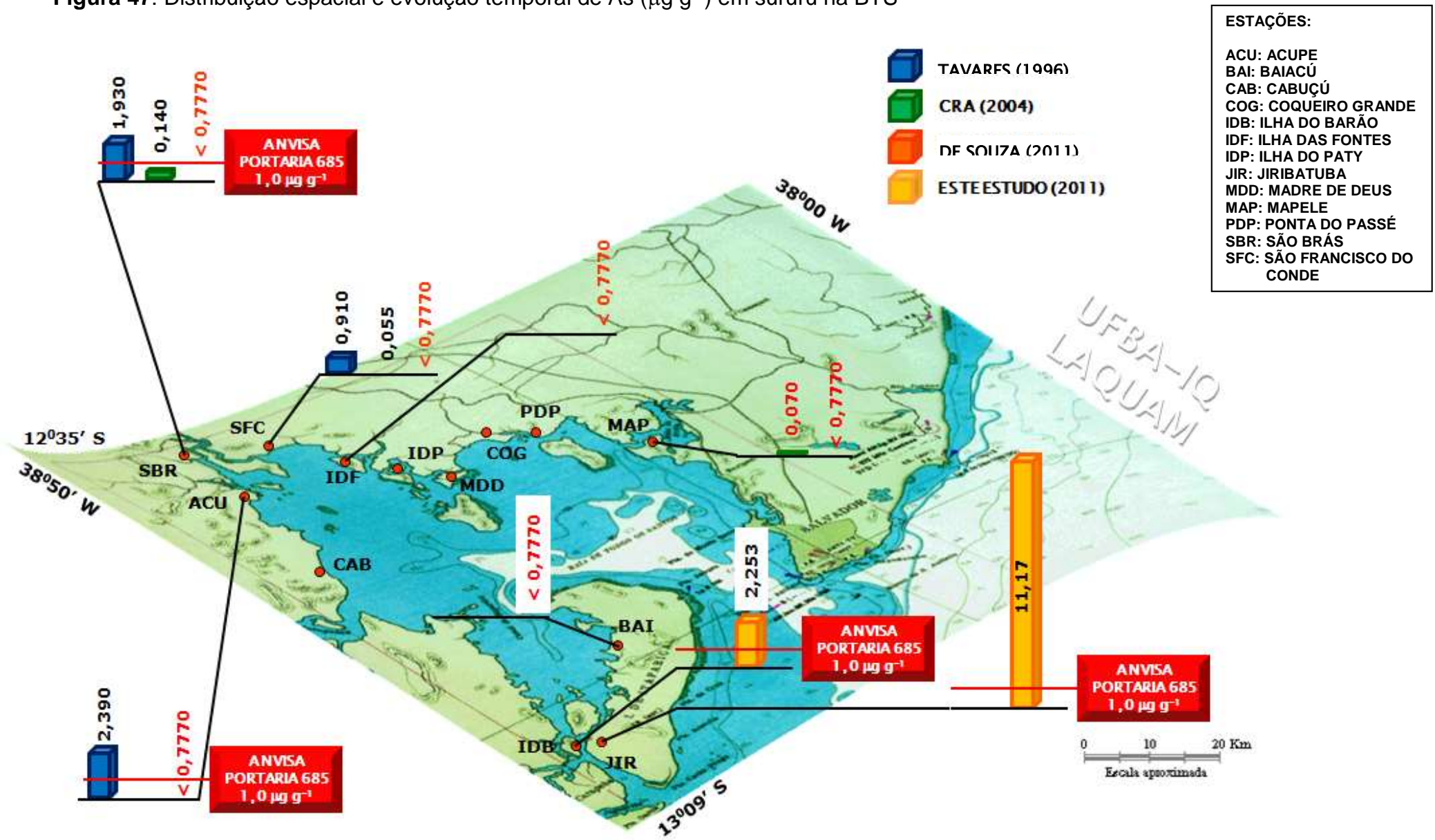


Figura 48: Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

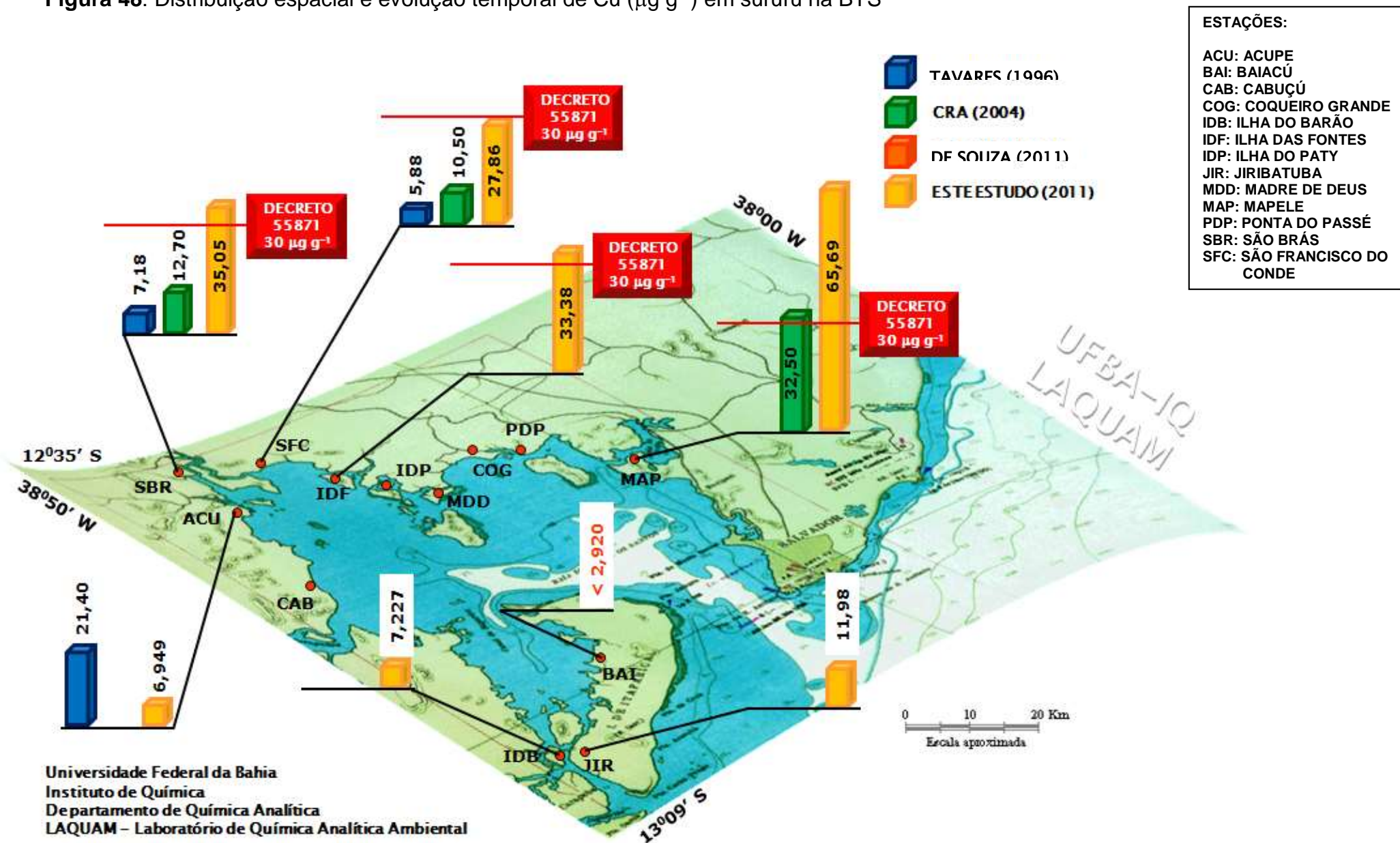


Figura 49: Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

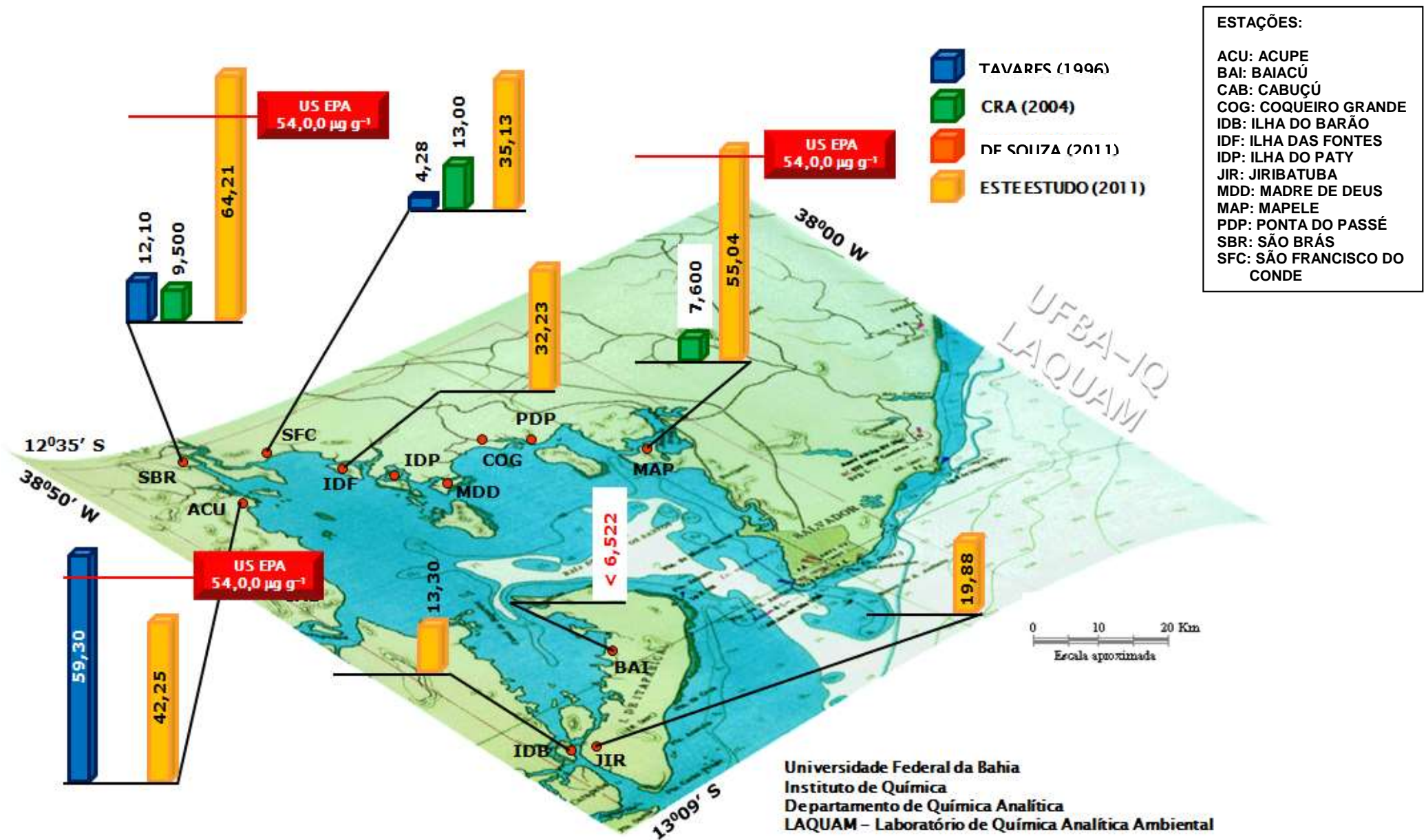


Figura 50: Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

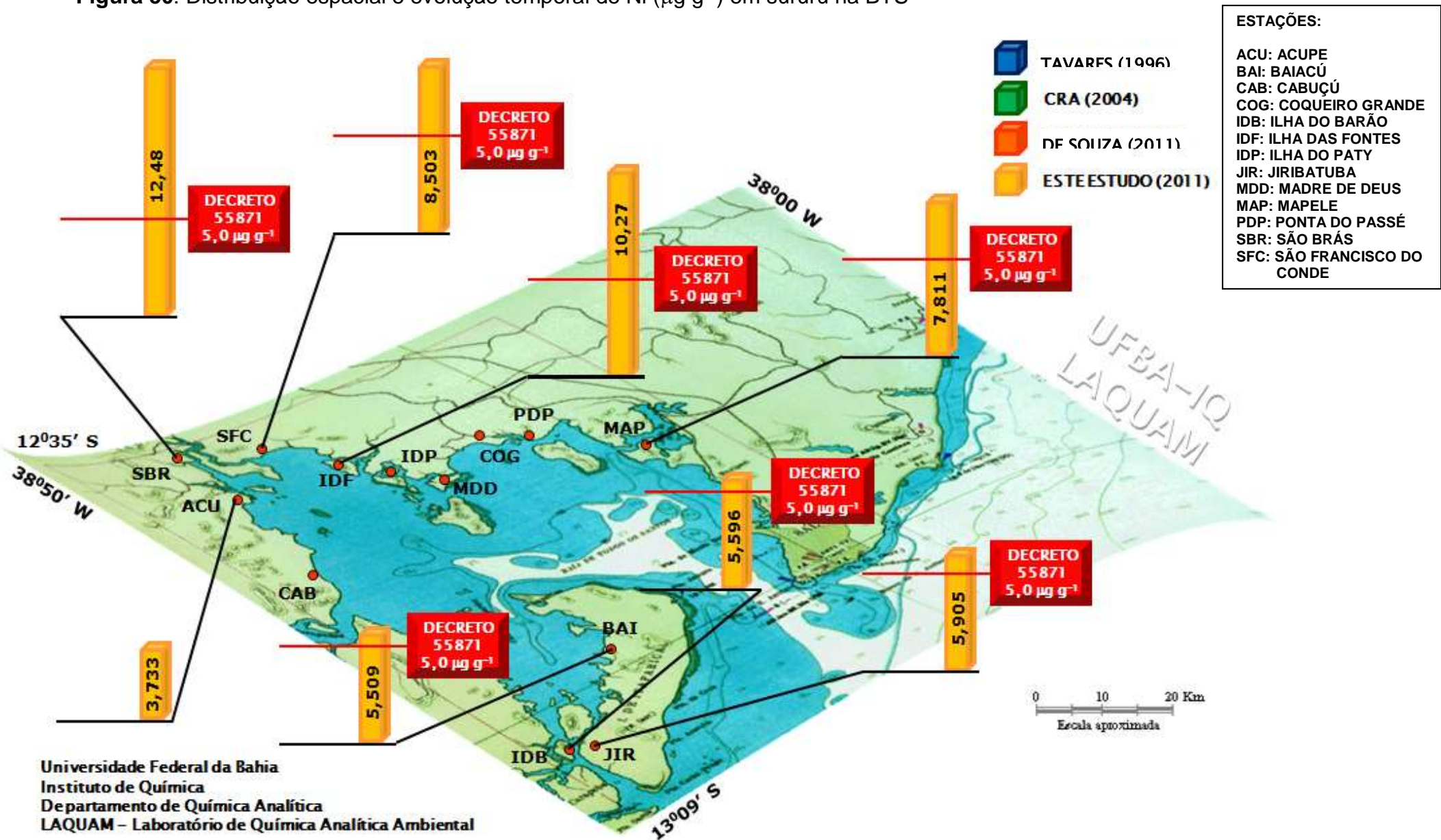


Figura 51: Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

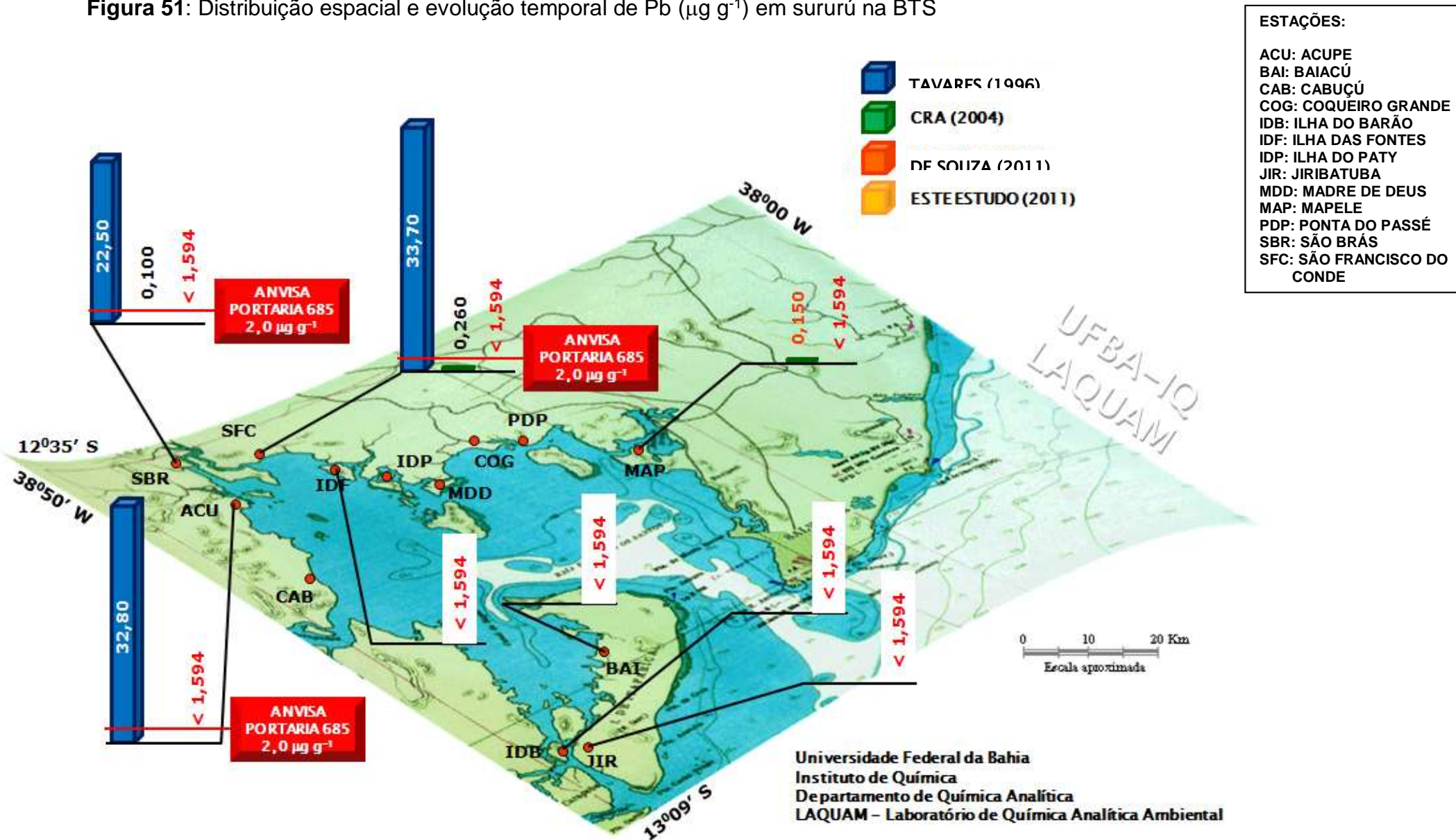


Figura 52: Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

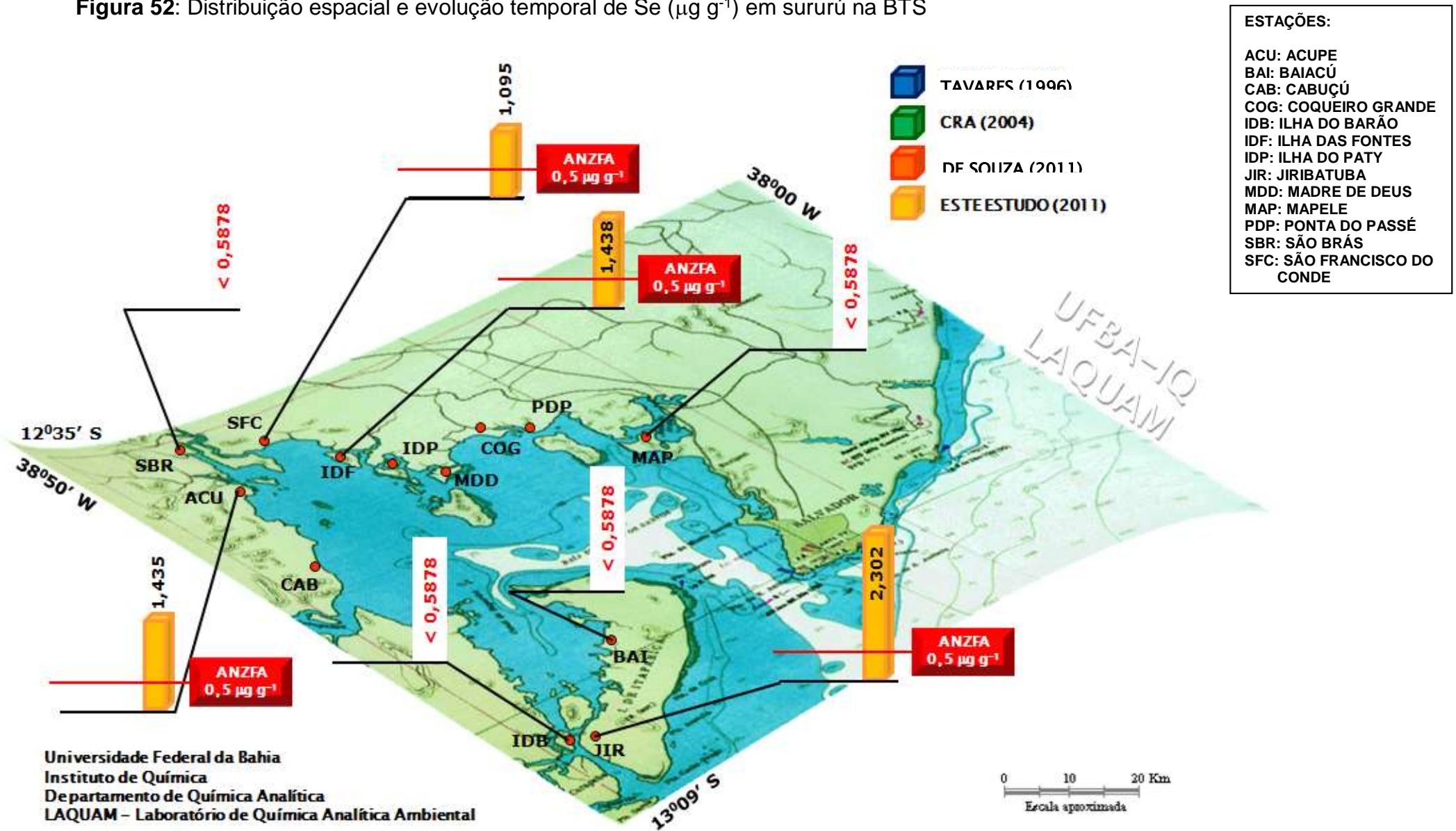


Figura 53: Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

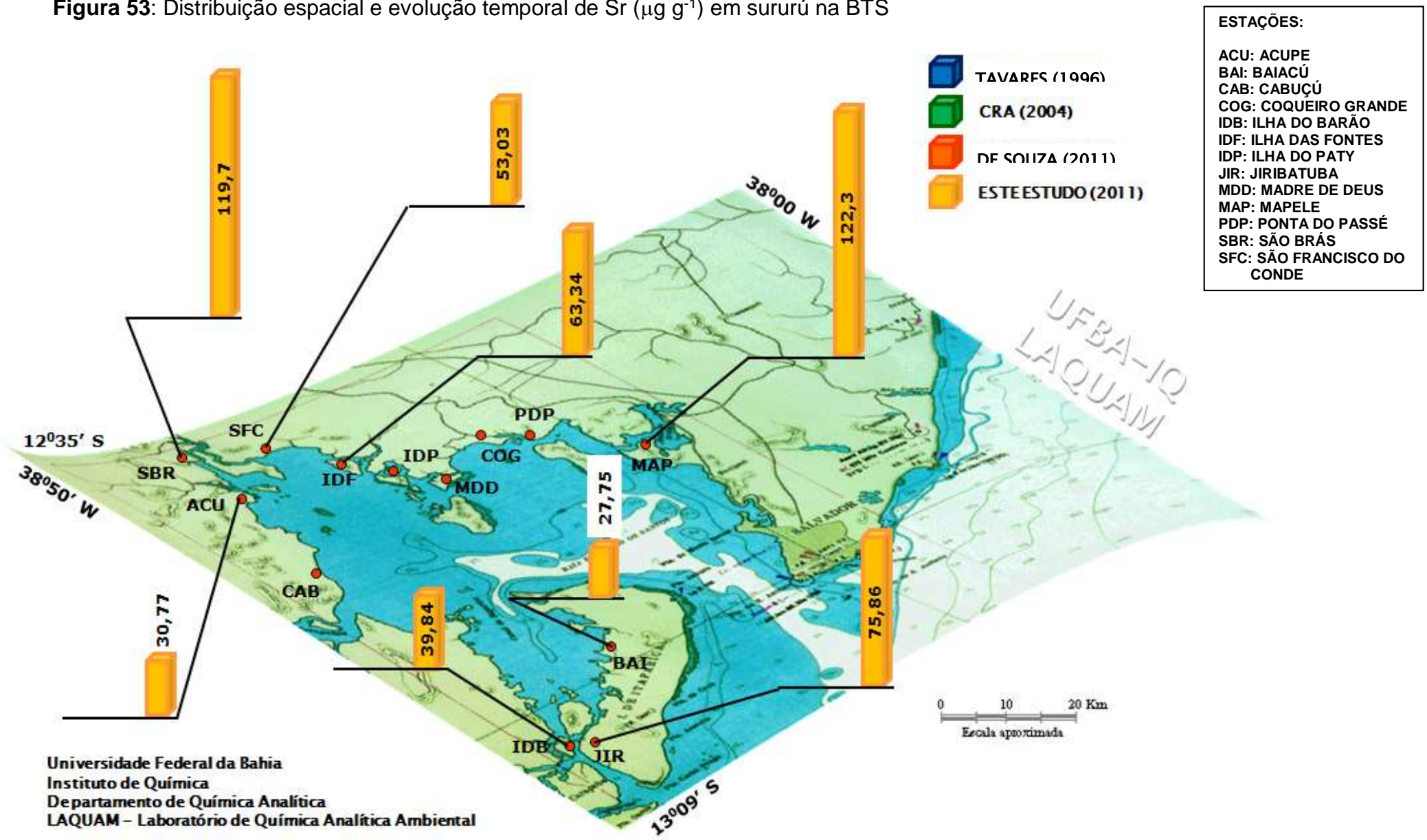


Figura 54: Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sururú na BTS

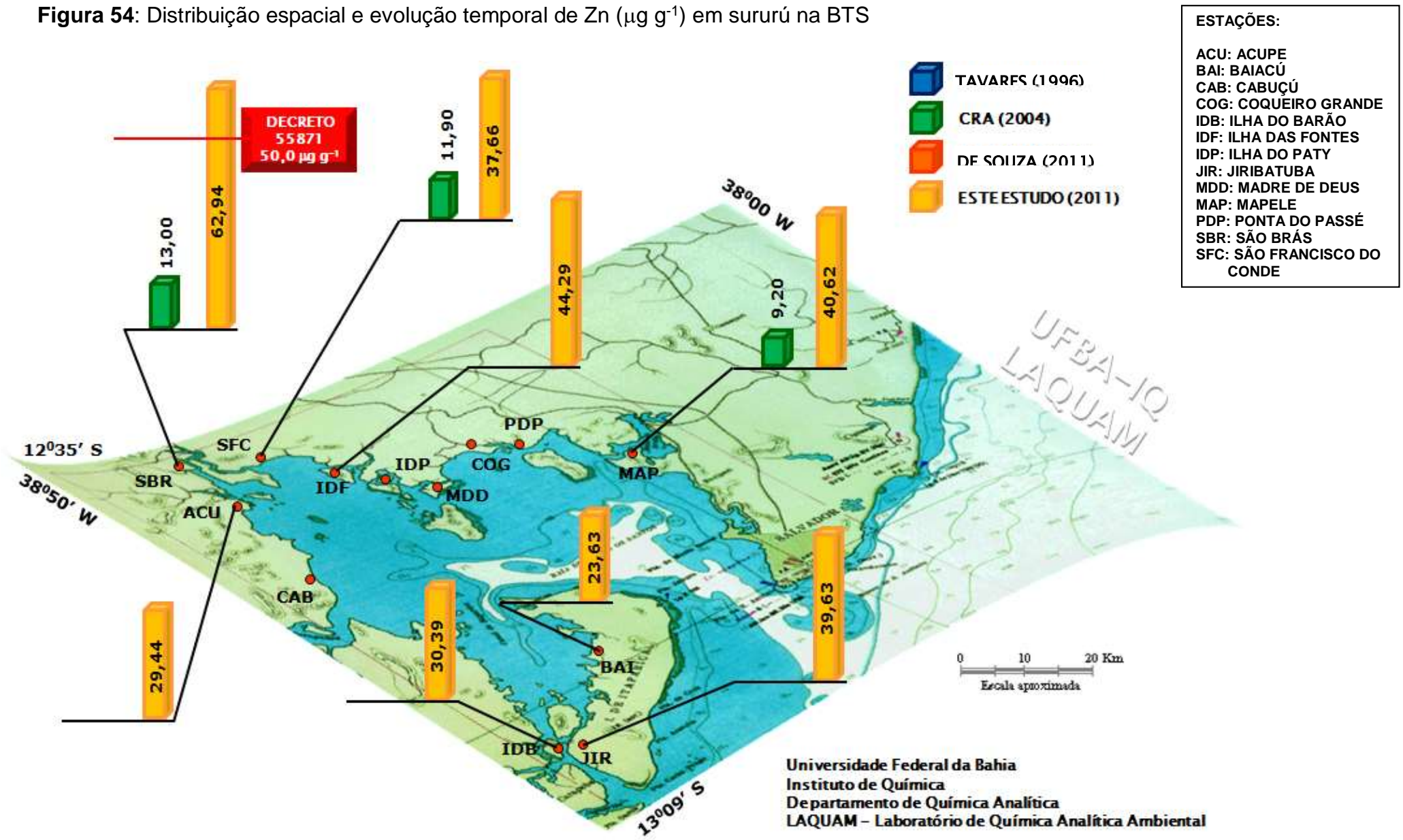


Figura 47 - Arsênio (As):

Com exceção dos resultados de As encontrados na Ilha do Barão e em Jiribatuba, que ultrapassaram o limite preconizado pela ANVISA ($1,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em duas e onze vezes, respectivamente, as amostras coletadas nas demais estações deste estudo, apresentaram concentrações abaixo do LD ($0,0777 \mu\text{g g}^{-1}$). Apesar do teor encontrado em Jiribatuba, nenhuma das amostras apresentadas foi considerada contaminada, de acordo com o critério da NOAA ($17 \mu\text{g g}^{-1}$).

Considerando os teores encontrados neste e nos demais trabalhos apresentados nas estações São Brás, São Francisco do Conde, Acupe e Mapele, observa-se que ocorreu uma redução dos níveis de As nas amostras de sururú. De Souza (2011) observou valores mínimo de $1,31 \mu\text{g g}^{-1}$ na Baía de Aratu e máximo de $6,26 \mu\text{g g}^{-1}$ no Bonfim. Em todas as estações avaliadas no trabalho do CRA (2004), os teores de As em sururú também encontraram-se abaixo do estabelecido pela ANVISA.

Figura 48 - Cobre (Cu):

Em 37,50 % das estações estudadas (Mapele, São Brás e Ilha das Fontes), os teores de Cu apresentaram-se superiores àquele recomendado pelo Decreto 55.871. São também pouco superiores aos registrados por Souza (2010), que encontrou teores entre $24,4 - 53,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

No estudo realizado por Tavares (1996), com exceção da estação Acupe, onde foi registrada concentração três vezes superior à encontrada neste trabalho, as concentrações de sururú em São Brás e em São Francisco do Conde foram quase cinco vezes menores.

A evolução temporal aponta para um enriquecimento dos teores de Cu nas amostras de sururú, de 1994 a 2011, observado nas estações São Brás e São Francisco do Conde, bem como na estação Mapele, de 2004 a 2011. Este comportamento indica estar o Cu biodisponível.

Segundo o critério do NOAA ($12 \mu\text{g g}^{-1}$), amostras de sururú das estações Mapele, São Brás, Ilha das Fontes, São Francisco do Conde e Jiribatuba, neste estudo, além das estações São Brás e Mapele (CRA, 2004) e Acupe (Tavares, 1994), estariam contaminadas e impróprias para o consumo.

Figura 49 - Manganês (Mn):

O teor de Mn encontrado em Acupe foi quase 1,5 vezes inferior ao encontrado por Tavares (1996) na mesma estação, mas em São Francisco do Conde e em São Brás, superou em mais de cinco vezes os teores encontrados pela mesma autora. Souza (2010) verificou concentrações de Mn em sururú variando de $2,80$ a $119 \mu\text{g g}^{-1}$.

No estudo de Tavares (1996), a estação Acupe foi a única que superou o valor estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) para Mn em moluscos, de $54,0 \mu\text{g g}^{-1}$, utilizado uma vez que a legislação brasileira não apresenta critérios para este elemento. Neste estudo, as estações São Brás e Mapele ultrapassaram o limite estabelecido.

A evolução temporal descrita pelas estações São Francisco do Conde, São Brás e Mapele sugere um crescimento das concentrações de Mn nas amostras de sururú. Comportamento semelhante foi observado por Souza (2010), considerando outras estações de coleta, onde reportou resultados variando de 484 a $1448 \mu\text{g g}^{-1}$, na Baía de Aratu, em comparação a outros trabalhos e áreas próximas.

Figura 50 - Níquel (Ni):

Neste estudo, Ni foi quantificado em todas as amostras coletadas e, com exceção da estação Acupe, superou o limite preconizado pelo Decreto 55871 ($5,0 \mu\text{g g}^{-1}$) em $87,50 \%$ das estações. Tavares (1996), CRA (2004) e Souza (2010) não determinaram Ni em seus estudos. Não foram encontrados outros trabalhos que reportassem teores de Ni em amostras de sururú na BTS.

Figura 51 - Chumbo (Pb):

Todos os resultados reportados neste estudo encontram-se abaixo do LD ($1,594 \mu\text{g g}^{-1}$) para o Pb. Os teores determinados por Tavares (1996) em São Brás, Acupe e São Francisco do Conde superaram de 11 a 16 vezes o limite preconizado pela Portaria 685 da ANVISA. Além disso, todas amostras de sururú coletadas nestas três estações seriam consideradas contaminadas, de acordo com o critério da NOAA ($4,8 \mu\text{g g}^{-1}$).

Os teores de Pb determinados pelo CRA (2004) nas amostras de São Francisco do Conde, São Brás e Mapele foram bem inferiores aos limites estabelecidos pela ANVISA ($2,0 \mu\text{g g}^{-1}$) e pela NOAA. As amostras de sururú coletadas por Souza (2010), em outras estações de coleta na BTS, apresentaram-se também acima do limite da NOAA, variando de $5,81$ a $7,89 \mu\text{g g}^{-1}$.

A evolução temporal nas estações apresentadas sugere uma redução das concentrações de Pb nas amostras de sururú na BTS, de 1994 a 2011.

Figura 52 - Selênio (Se):

Devido à inexistência de valores de referência preconizados pela legislação brasileira para o Se, foi utilizado o valor limite da ANZFA (Food Standard Australia New Zealand - Agência Alimentar para a Austrália e Nova Zelândia), que estabelece o teor de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ para crustáceos e moluscos.

Concentrações de Se não foram quantificadas anteriormente por Tavares (1996) ou CRA (2004). Neste trabalho, as amostras de sururú coletadas nas estações Jiribatuba, Ilha das Fontes, Acupe e São Francisco do Conde apresentaram-se acima do valor limite para a ANFZA (2001).

Os resultados apresentados por Souza (2010) em outras estações, também na BTS, variaram de $2,16$ a $5,34 \mu\text{g g}^{-1}$, com resultados na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados neste trabalho.

Figura 53 - Estrôncio (Sr):

Tavares (1996) e CRA (2004) também não reportaram resultados de Sr na biota amostrada. Os teores encontrados neste trabalho variaram de $27,75 \mu\text{g g}^{-1}$ (Baiacú) a $122,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (Mapele). Não estão também disponíveis limites estabelecidos para Sr em moluscos bivalves. Souza (2010) apresentou teores de Sr em sururú entre $40,1$ e $228 \mu\text{g g}^{-1}$. Ainda são insuficientes os trabalhos que reportam teores de Sr em moluscos.

Figura 54 - Zinco (Zn):

O teor de Zn apresentou-se superior ao limite preconizado pelo Decreto 55.871 apenas na estação São Brás. As concentrações reportadas pelo CRA (2004) nas estações Mapele, São Francisco do Conde e São Brás são inferiores aos respectivos teores encontrados neste estudo, sugerindo um enriquecimento de Zn nestas localidades. Souza (2010) registra concentrações entre $42,7$ e $56,2 \mu\text{g g}^{-1}$ em outras estações na BTS.

Agrupando em ordem decrescente os elementos com maior número de violações à legislação brasileira, considerando as amostras de sururú, temos:

Ni (87,50 %) > Cu (37,50 %) > As (25,00 %) > Zn (12,50 %)

Esse comportamento, não exatamente com os mesmos percentuais, foi semelhante ao observado pelo CRA (2004) e também por da Rocha et al. (2012).

Se forem também incluídos os elementos com maior número de violações às diretrizes internacionais, teremos:

Ni (87,50 %) > Cu (NOAA - 62,50 %) > Se (ANZFA - 50,00 %) > Cu (37,50 %) > As (25,00 %) > Mn (USEPA - 25,00 %) > Zn (12,50 %)

8.3.5.2. METAIS E As EM AMOSTRAS DE *Anomalocardia brasiliana* - PAPA-FUMO

Amostras de papa-fumo encontradas e coletadas, neste trabalho, apenas nas estações Baiacú, Ilha do Barão e Madre de Deus, foram quantificadas para As, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sr e Zn. Os mapas individuais de distribuição espacial dos teores de metais e As nas amostras de papa-fumo serão apresentados e discutidos a seguir.

Figura 55: Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

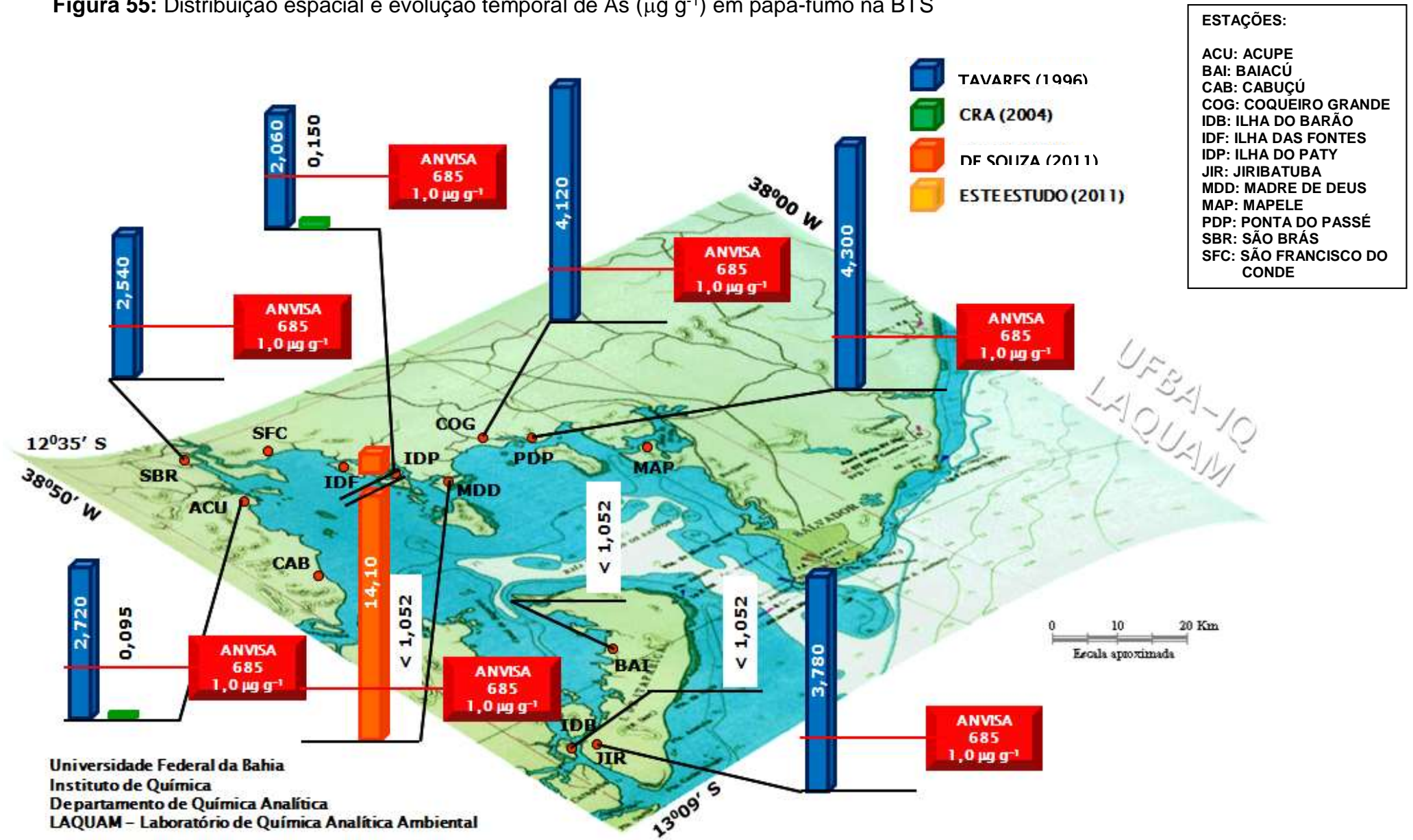


Figura 56: Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

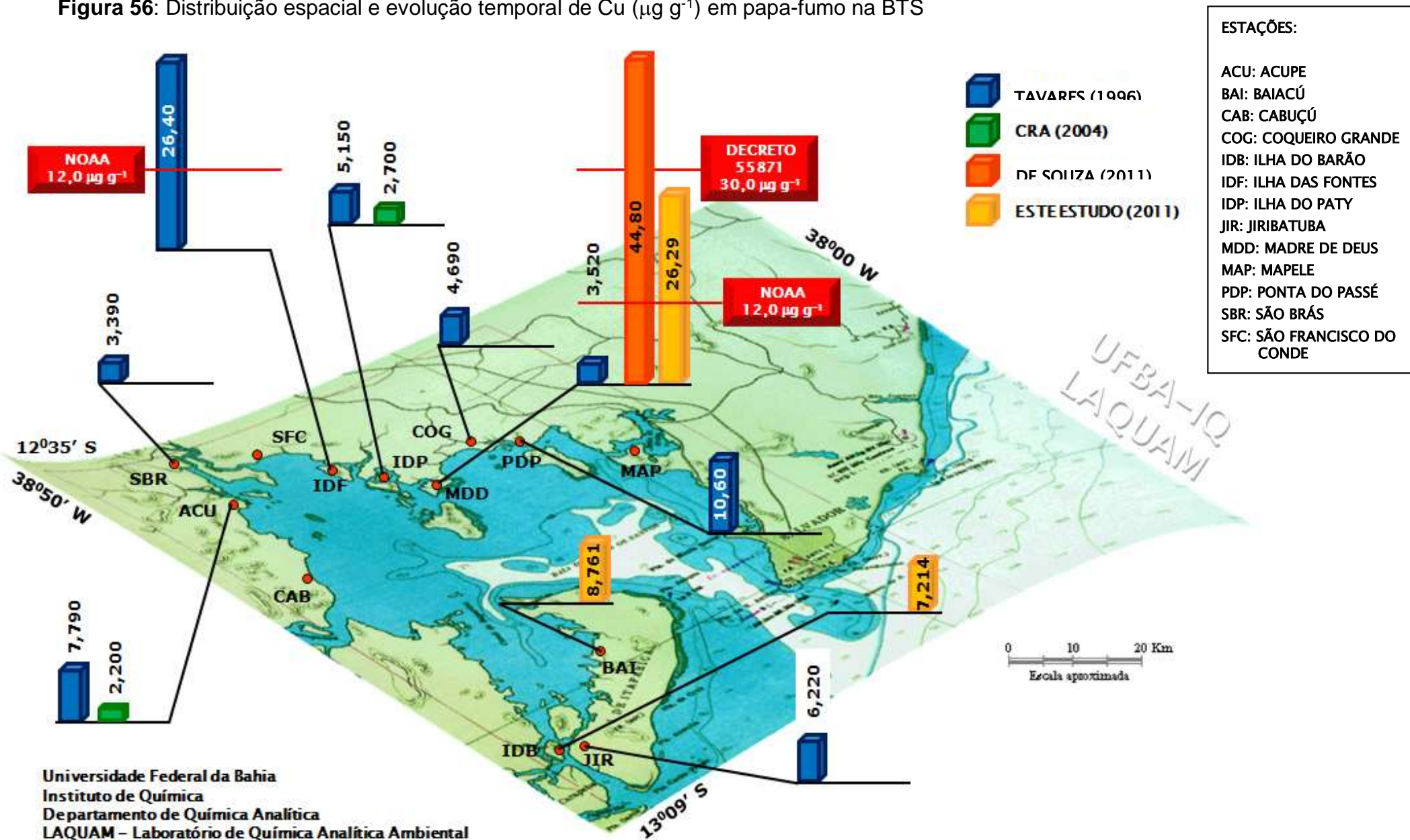


Figura 57: Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

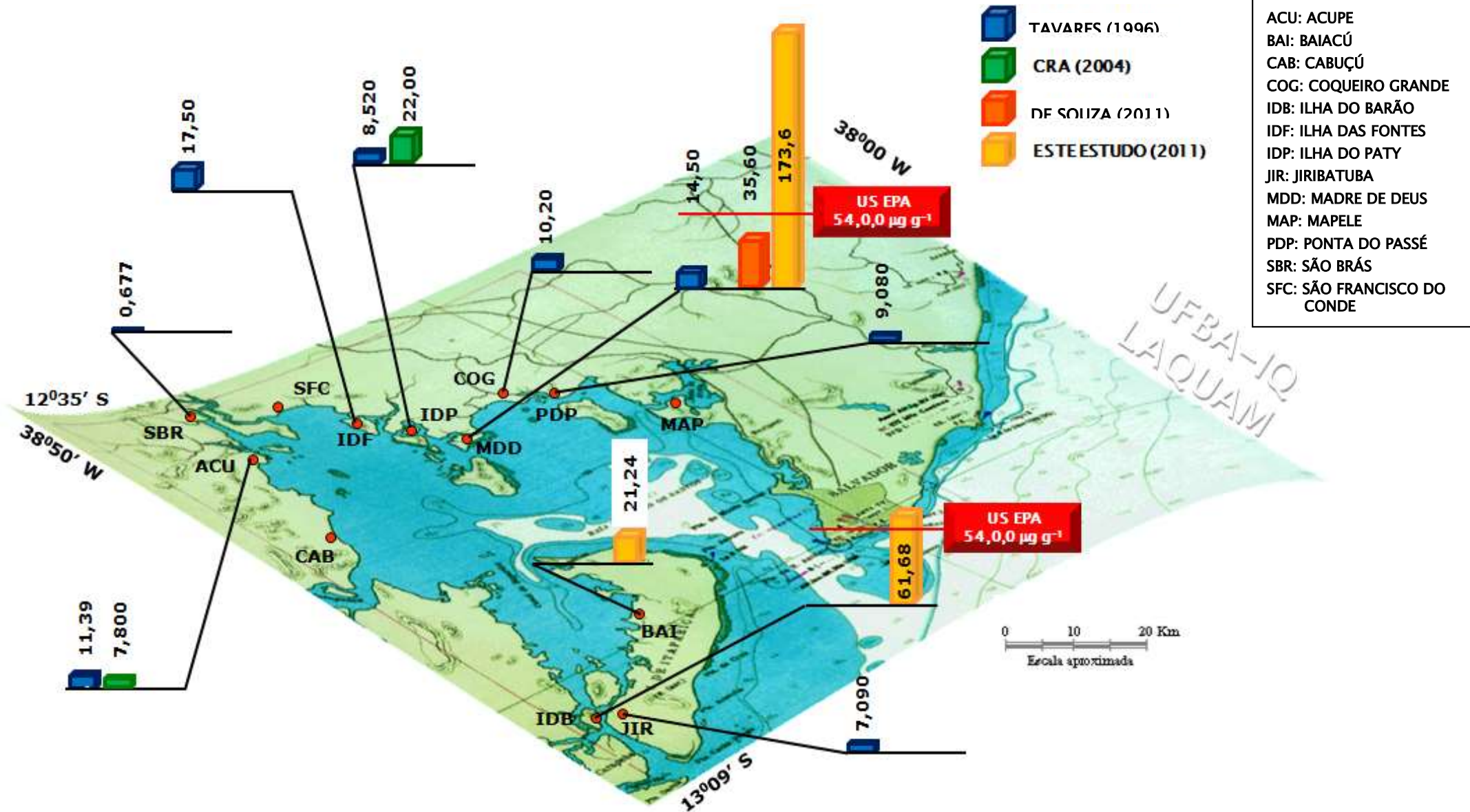
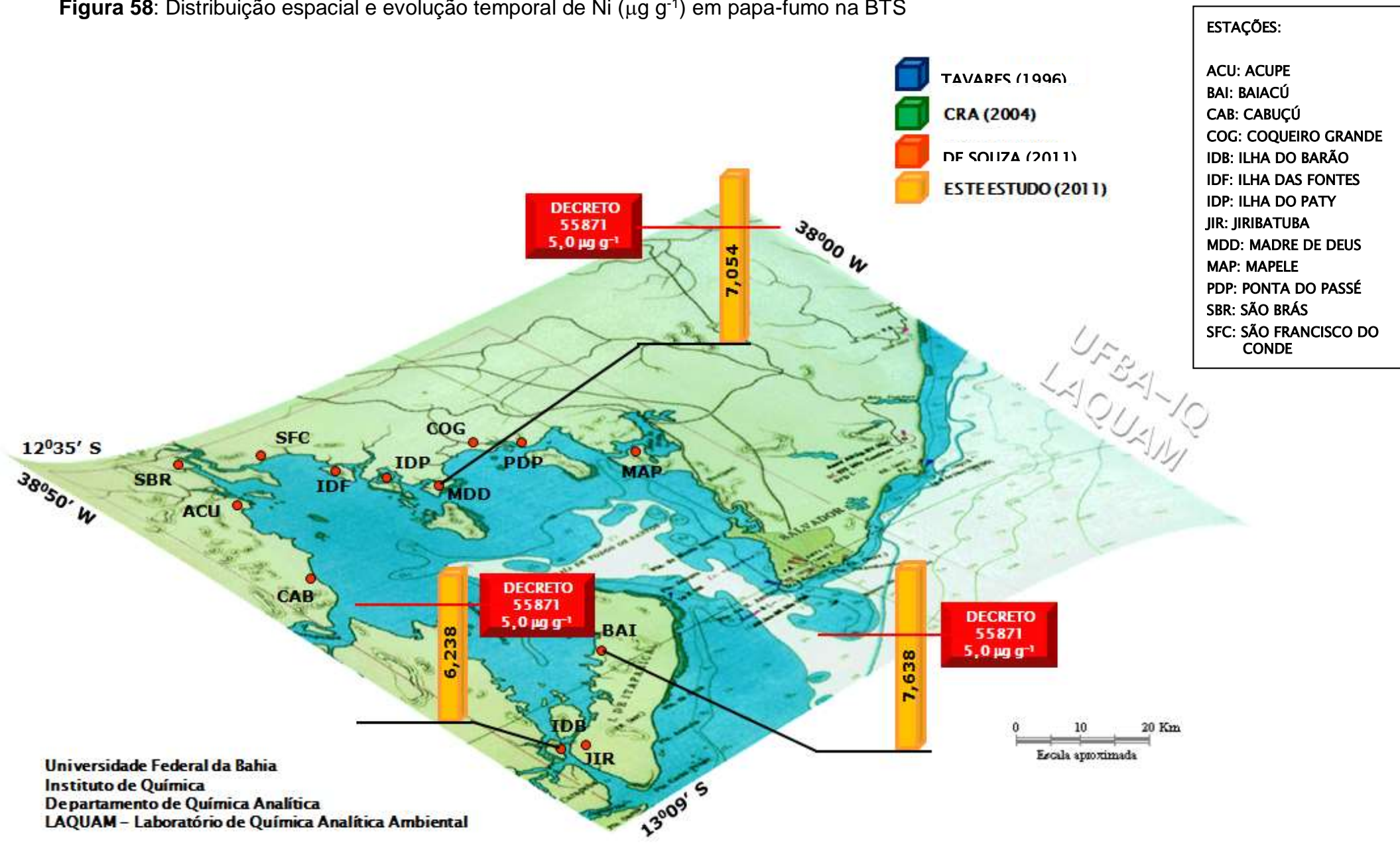


Figura 58: Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS



Universidade Federal da Bahia
 Instituto de Química
 Departamento de Química Analítica
 LAQUAM – Laboratório de Química Analítica Ambiental

Figura 59: Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

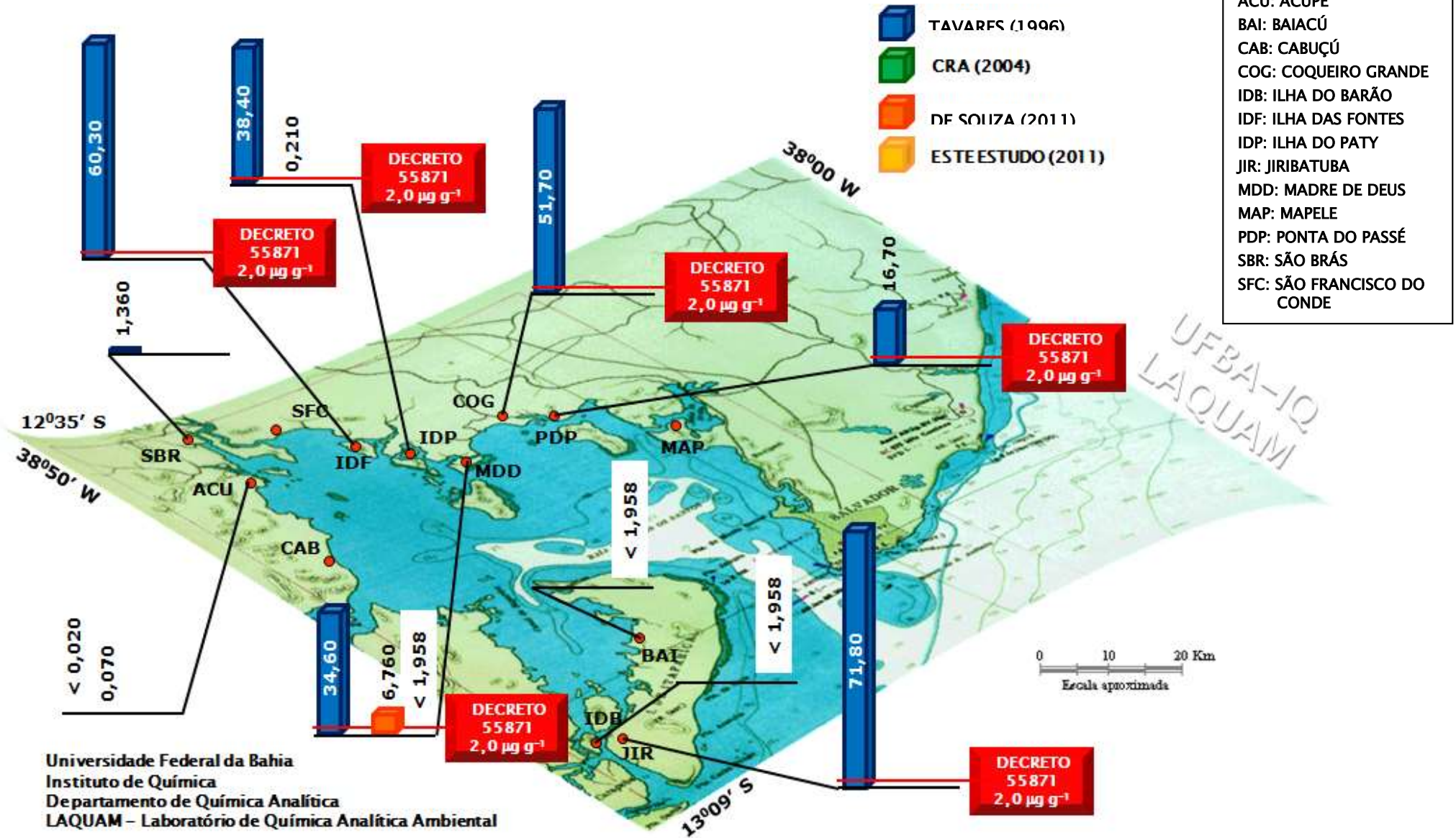


Figura 60: Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

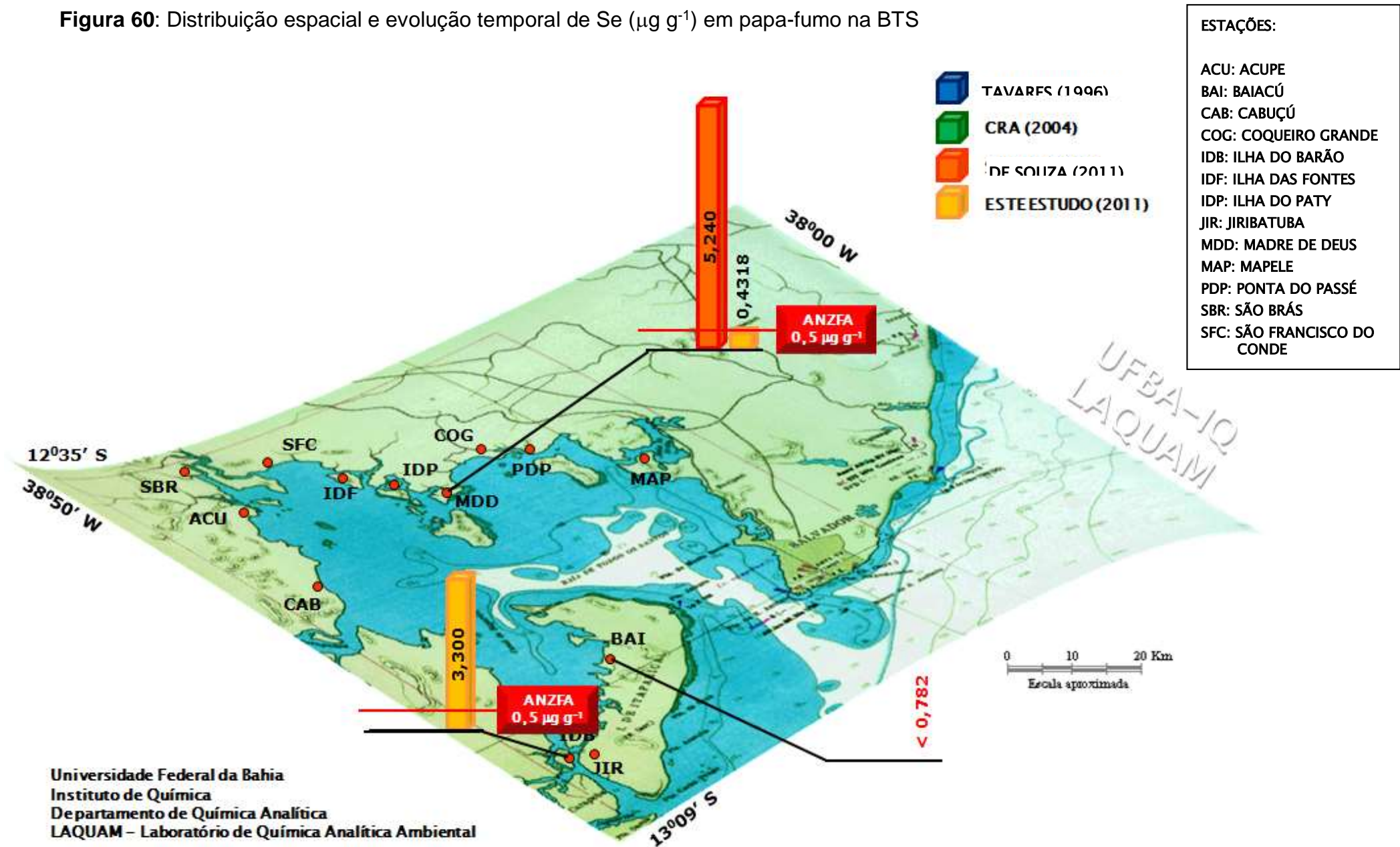


Figura 61: Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

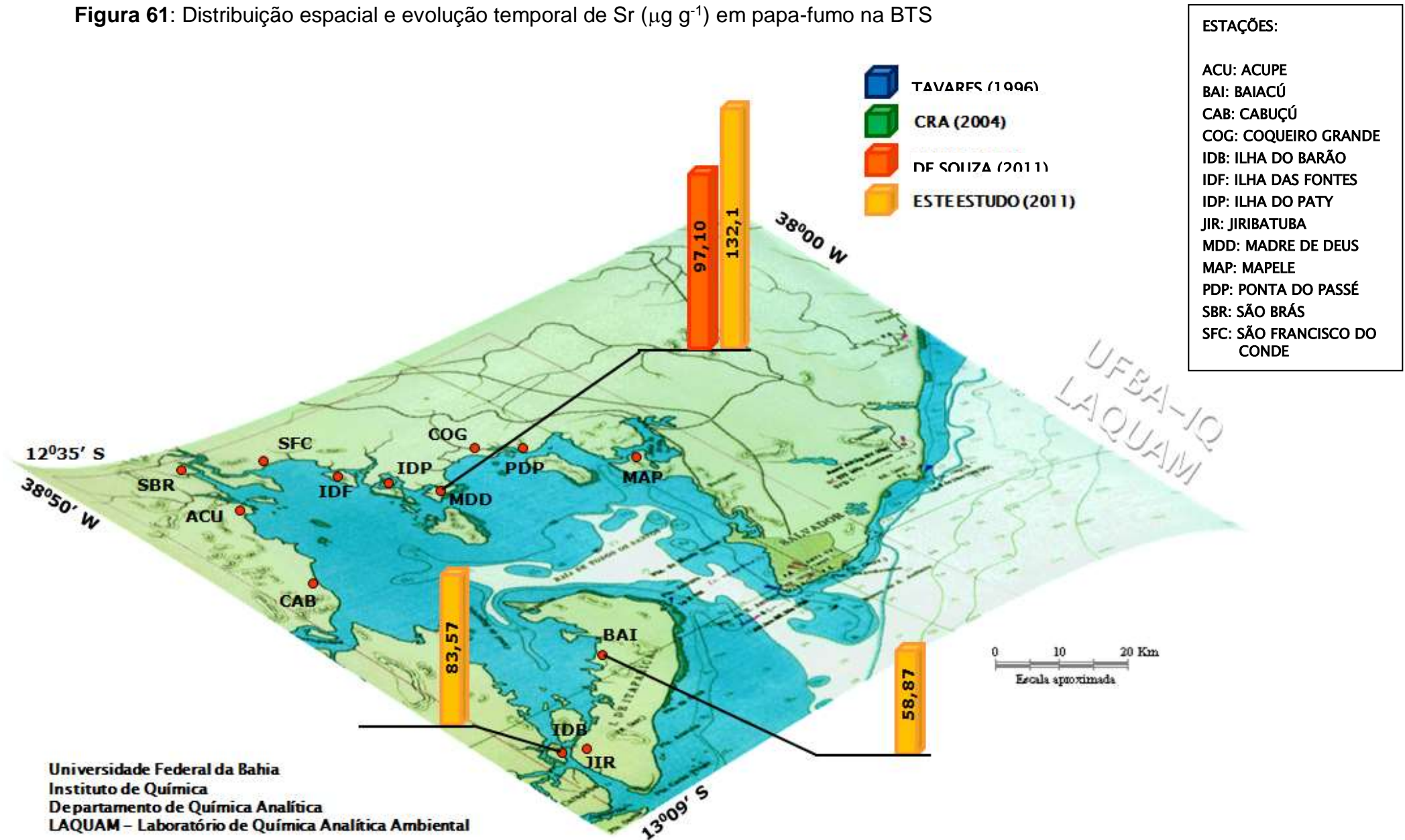


Figura 62: Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em papa-fumo na BTS

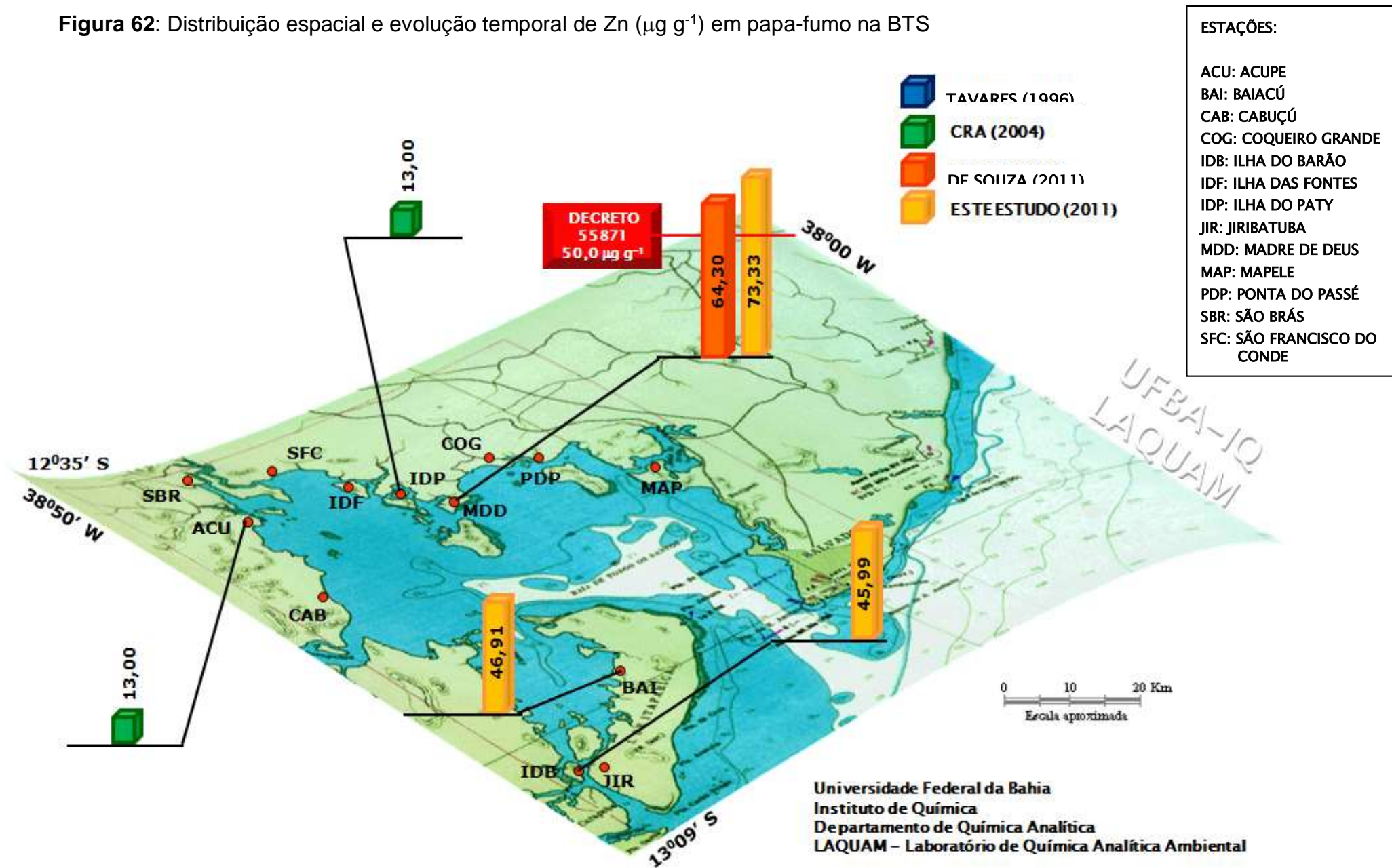


Figura 55 - Arsênio (As):

As concentrações de As estiveram abaixo do LD ($1,052 \mu\text{g g}^{-1}$) para as três estações (Baiacú, Ilha do Barão e Madre de Deus) onde o papa-fumo foi encontrado neste estudo.

Na década de noventa, no estudo realizado por Tavares (1996), o papa-fumo foi encontrado em oito (61,54 %) das estações de coleta e 100 % das amostras analisadas, com concentrações variando de 2,060 a $4,300 \mu\text{g g}^{-1}$, estavam acima do limite estabelecido pela ANVISA.

Em sete (58,33 %) das localidades avaliadas no estudo do CRA (2004), incluindo Ilha do Paty e Acupe, também presentes neste trabalho, o teor de As, entre 0,092 e $0,171 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido, cujo teor médio de água foi de 78,73 %), esteve abaixo do preconizado pela ANVISA. Souza (2010) reportou resultados entre 1,35 e $15,6 \mu\text{g g}^{-1}$, entre os quais, $14,10 \mu\text{g g}^{-1}$ para a estação Madre de Deus, que supera em 14 vezes o limite estabelecido pela ANVISA.

De acordo com o valor preconizado pelo NOAA para As ($17,0 \mu\text{g g}^{-1}$), nenhuma das amostras cujos resultados foram apresentados seria considerada contaminada. Apesar dos teores abaixo do LD encontrados neste trabalho, a distribuição espacial apresenta um enriquecimento de As, especialmente nas áreas próximas à RLAM, em Madre de Deus.

Figura 56 - Cobre (Cu):

As concentrações de Cu determinadas neste estudo (entre 7,214 e $26,29 \mu\text{g g}^{-1}$) estiveram abaixo do limite máximo recomendado pela ANVISA, apesar do elevado teor encontrado para a estação Madre de Deus, sob influência da RLAM. Segundo o critério da NOAA para Cu ($12,0 \mu\text{g g}^{-1}$), as amostras de papa-fumo desta estação, seriam consideradas contaminadas e impróprias para o consumo.

Em duas das localidades estudadas por Souza (2010) o valor preconizado pela ANVISA foi superado, em quase duas vezes, na Baía de Aratu ($48,7 \mu\text{g g}^{-1}$) e também em Madre de Deus ($44,80 \mu\text{g g}^{-1}$). Tais amostras estariam também impróprias para o consumo, de acordo com a NOAA. Tavares (1996) encontrou teores entre $3,390$ e $26,40 \mu\text{g g}^{-1}$, valores também abaixo do limite preconizado pela ANVISA.

No estudo do CRA (2004) as concentrações variaram entre $1,2$ e $2,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido). De Jesus (2011) reportou resultados encontrados em pontos de coleta em Madre de Deus entre $0,18$ e $49,9 \mu\text{g g}^{-1}$.

A evolução temporal mostra uma tendência à não redução dos teores de Cu nos locais amostrados em comparação com aqueles obtidos por Tavares (1996), Souza (2010), em outras localidades da BTS, e de Jesus (2011).

Figura 57 - Manganês (Mn):

O limite estabelecido pela USEPA para o Mn é ultrapassado nas estações Ilha do Barão e Madre de Deus, respectivamente em uma e três vezes.

Observou-se um enriquecimento de Mn de 1994 a 2004 e de 1994 a 2011, nas estações Ilha do Paty e Madre de Deus, respectivamente. Além dos teores reportados para as estações Acupe e Ilha do Paty, o CRA (2004) apresentou concentrações de Mn entre $3,2$ e $22 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido) em outras localidades da BTS. Souza (2010) reportou concentrações de Mn em Madre de Deus ($35,60 \mu\text{g g}^{-1}$) e em outros pontos de coleta na BTS, variando de $6,56$ a $316 \mu\text{g g}^{-1}$.

De Jesus registrou teores entre $0,07$ e $114,7 \mu\text{g g}^{-1}$ em locais de amostragem em Madre de Deus, o que corrobora com o enriquecimento observado na região.

Figura 58 - Níquel (Ni):

Nas três estações os teores de Ni apresentaram-se acima do limite recomendado pelo Decreto 55871 para pescados. Assim como verificado para o sururú, não foram reportados resultados de Ni nos estudos de Tavares (1996), CRA (2004) e Souza (2010). Os resultados registrados por de Jesus (2011), para a localidade de Madre de Deus estavam abaixo do LD do método.

Figura 59 - Chumbo (Pb):

Os teores de Pb apresentados neste trabalho para a espécie papa-fumo estiveram abaixo do LD ($< 1,985 \mu\text{g g}^{-1}$). Com exceção de Acupe e São Brás, todas as amostras reportadas por Tavares (1996) estiveram acima do limite preconizado pelo Decreto 55871. Tais amostras seriam também consideradas contaminadas, de acordo com a NOAA ($4,8 \mu\text{g g}^{-1}$).

Com concentrações variando entre $0,07$ e $0,21 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), os resultados registrados pelo CRA (2004) apresentaram-se bem abaixo do estabelecido pela legislação brasileira. Os resultados reportados por Souza (2010) variaram de $2,53$ a $6,76 \mu\text{g g}^{-1}$, incluindo a localidade em Madre de Deus, evidenciando a tendência observada na redução nos teores de Pb nas amostras de papa-fumo da BTS.

Figura 60 - Selênio (Se):

Assim como observado para o sururú, Tavares (1996) e CRA (2004) não reportaram resultados de Se para a espécie papa-fumo. As amostras da estação Jiribatuba foram as únicas que ultrapassaram o limite estabelecido pela ANZFA ($0,5 \mu\text{g g}^{-1}$).

Todos os resultados reportados por Souza (2010) superaram o valor preconizado para Se em todas as estações, inclusive Madre de Deus ($5,24 \mu\text{g g}^{-1}$), variando de $1,73$ a $21,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

Figura 61 - Estrôncio (Sr):

Os teores de Sr encontrados neste estudo variaram de 58,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, em Baiacú a 132,1 $\mu\text{g g}^{-1}$, em Madre de Deus, de acordo com a distribuição espacial apresentada. Os resultados reportados por Souza (2010) variaram entre 40,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 132 $\mu\text{g g}^{-1}$, na mesma ordem de grandeza dos resultados apresentados neste estudo.

Figura 62 - Zinco (Zn):

Apenas na estação Madre de Deus o valor preconizado para o Zn foi superado, como ilustra a distribuição espacial apresentada. Variando entre 10,5 e 13,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), os teores de Zn em papa-fumo nas estações selecionadas pelo CRA (2004) foram inferiores ao limite estabelecido pela legislação brasileira.

Concentrações reportadas por de Jesus (2011) variaram entre 0,23 e 55,7 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que os resultados apresentados por Souza (2010) variaram de 46,9 a 82,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Baía de Aratu), incluindo a estação Madre de Deus (64,3 $\mu\text{g g}^{-1}$). Os resultados de evolução temporal sugerem um enriquecimento das concentrações de Zn na espécie papa-fumo, especialmente na região da Baía de Aratu.

A ordem decrescente de violações à legislação brasileira para papa-fumo pode ser escrita como:

Ni (100 %) > Zn (33,33 %)

Incluindo as referências internacionais, teremos:

Ni (100 %) > Mn (66,67 % - USEPA) > Zn (33,33 %) > Cu (33,33 % - NOAA) > Se (33,33 % - ANZFA)
--

8.3.5.3. METAIS E As NAS AMOSTRAS DE *Macoma constricta* - PÉ-DE-GALINHA

Coletadas em três das treze estações, Cabuçú, Ilha do Paty e Madre de Deus, as amostras de pé-de-galinha foram quantificadas para As, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sr e Zn. Os mapas individuais de distribuição espacial e evolução temporal serão apresentados e discutidos a seguir.

Figura 63: Distribuição espacial e evolução temporal de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

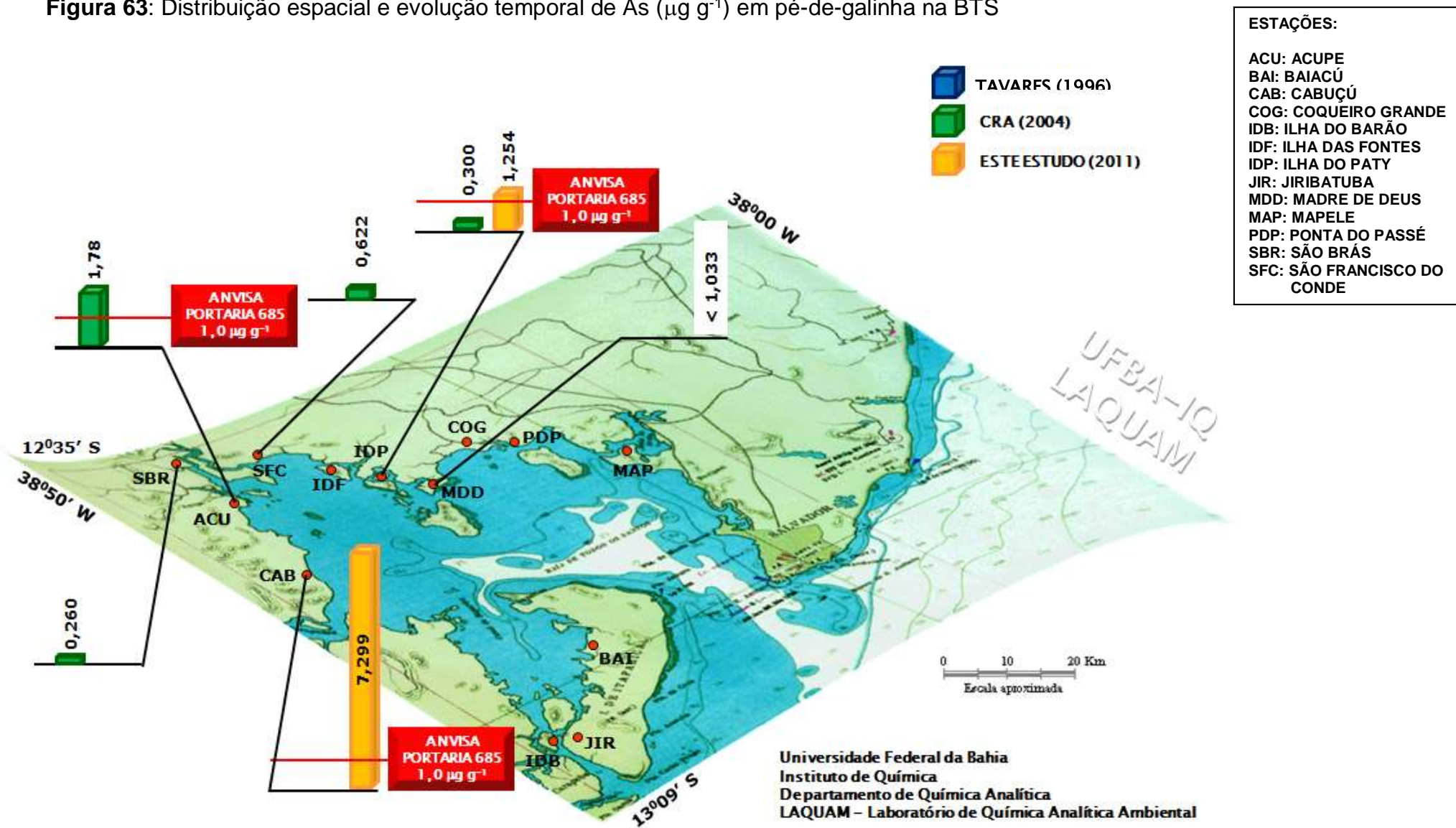


Figura 64: Distribuição espacial e evolução temporal de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

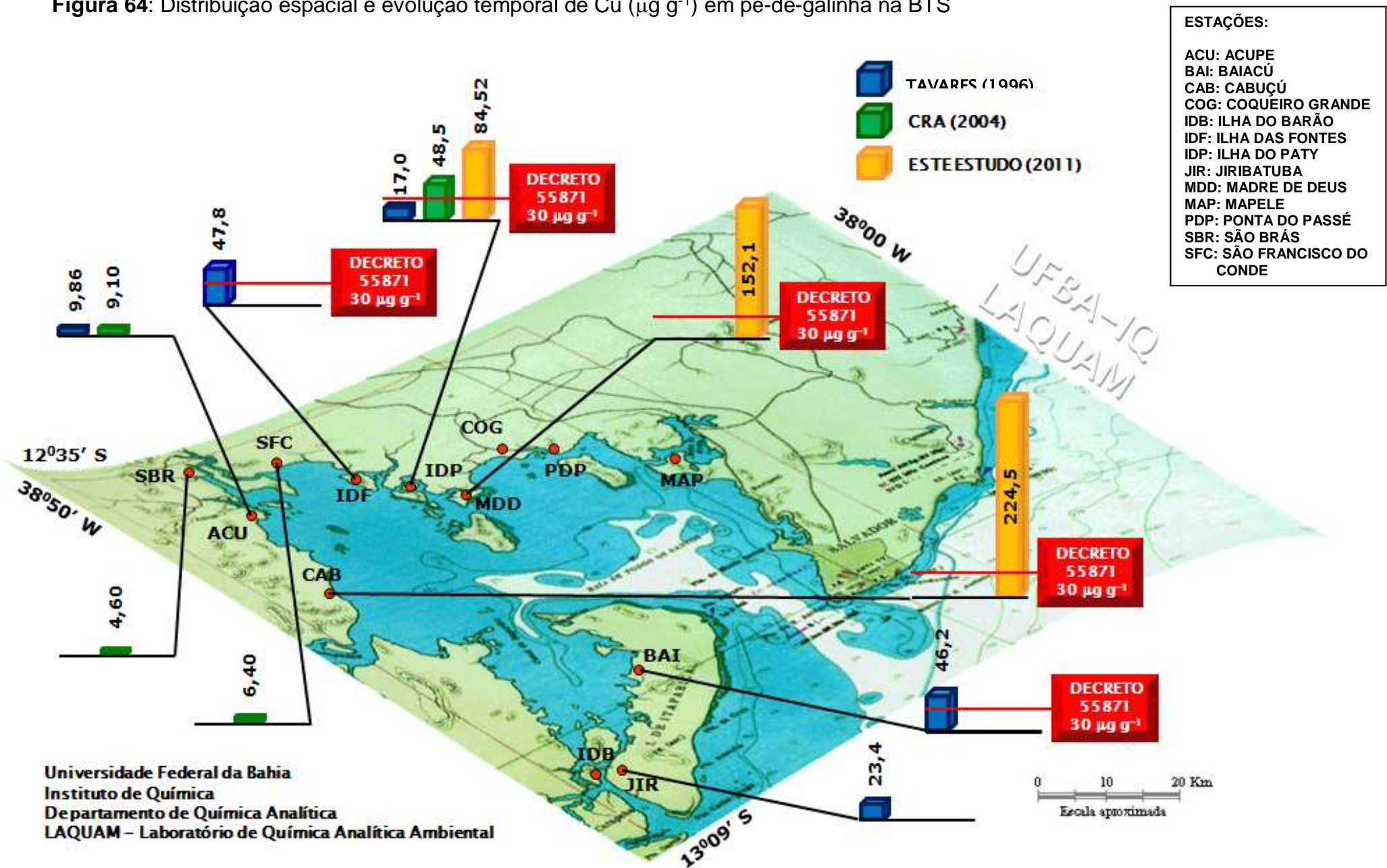


Figura 65: Distribuição espacial e evolução temporal de Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

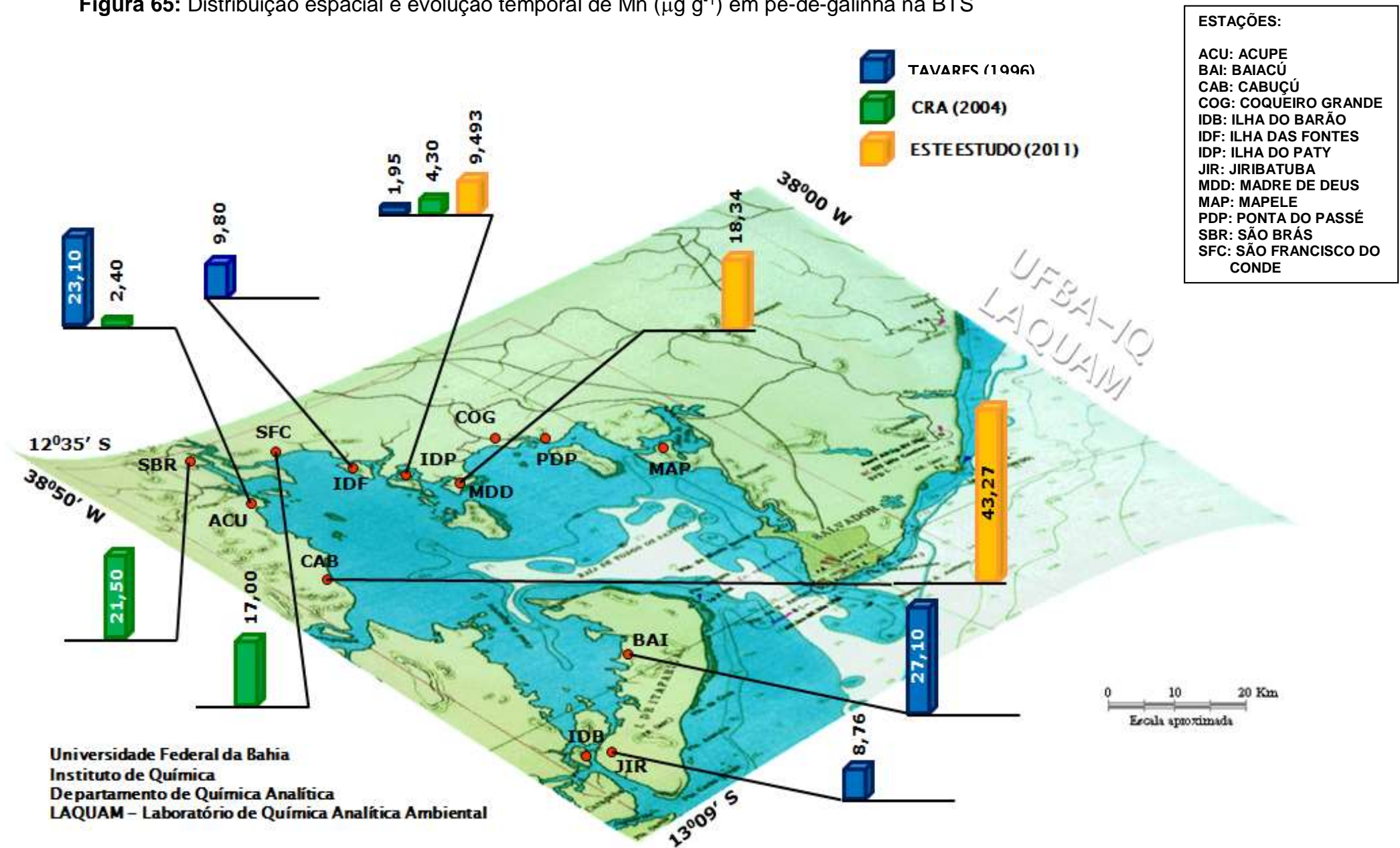


Figura 66: Distribuição espacial e evolução temporal de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

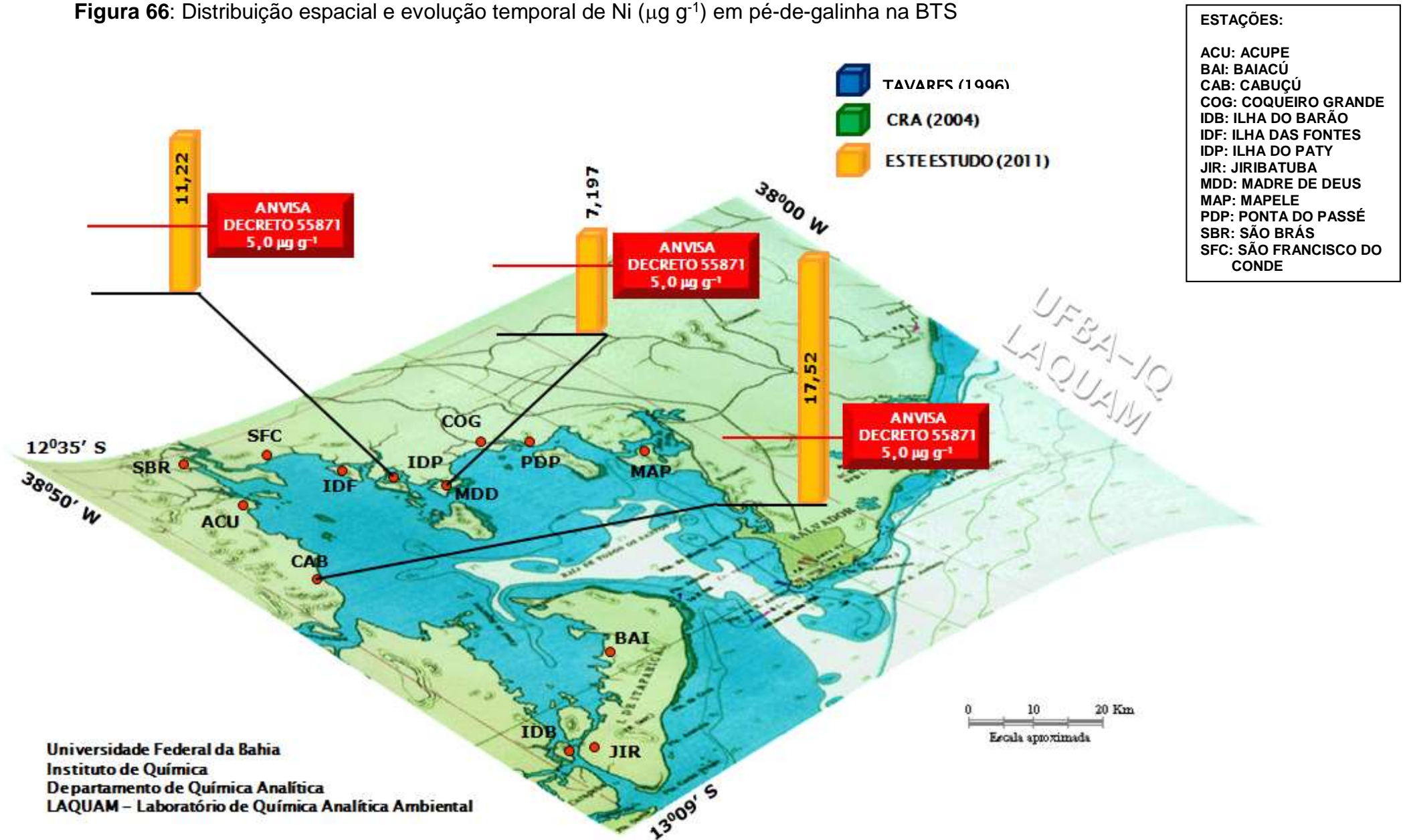


Figura 67: Distribuição espacial e evolução temporal de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

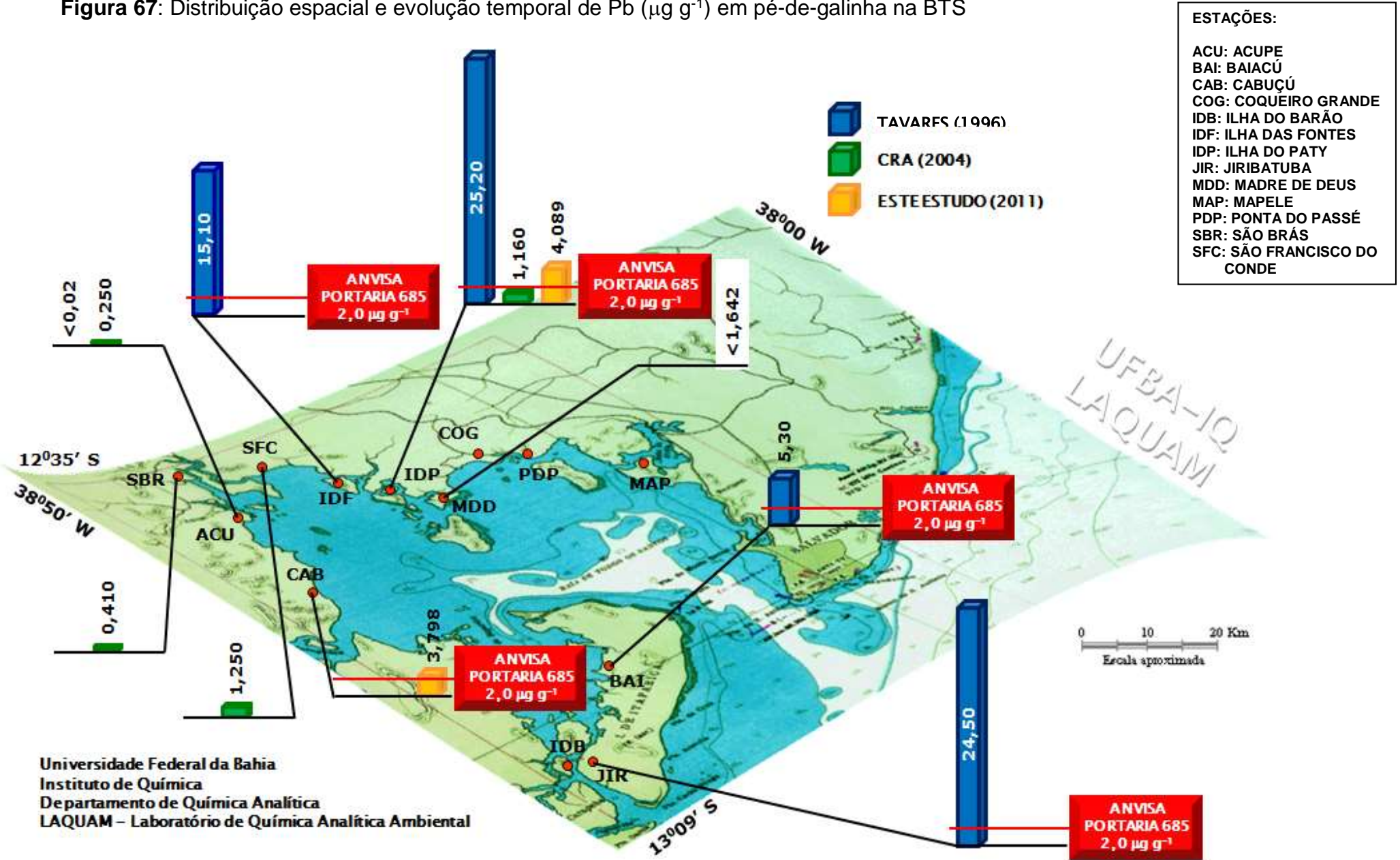


Figura 68: Distribuição espacial e evolução temporal de Se ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

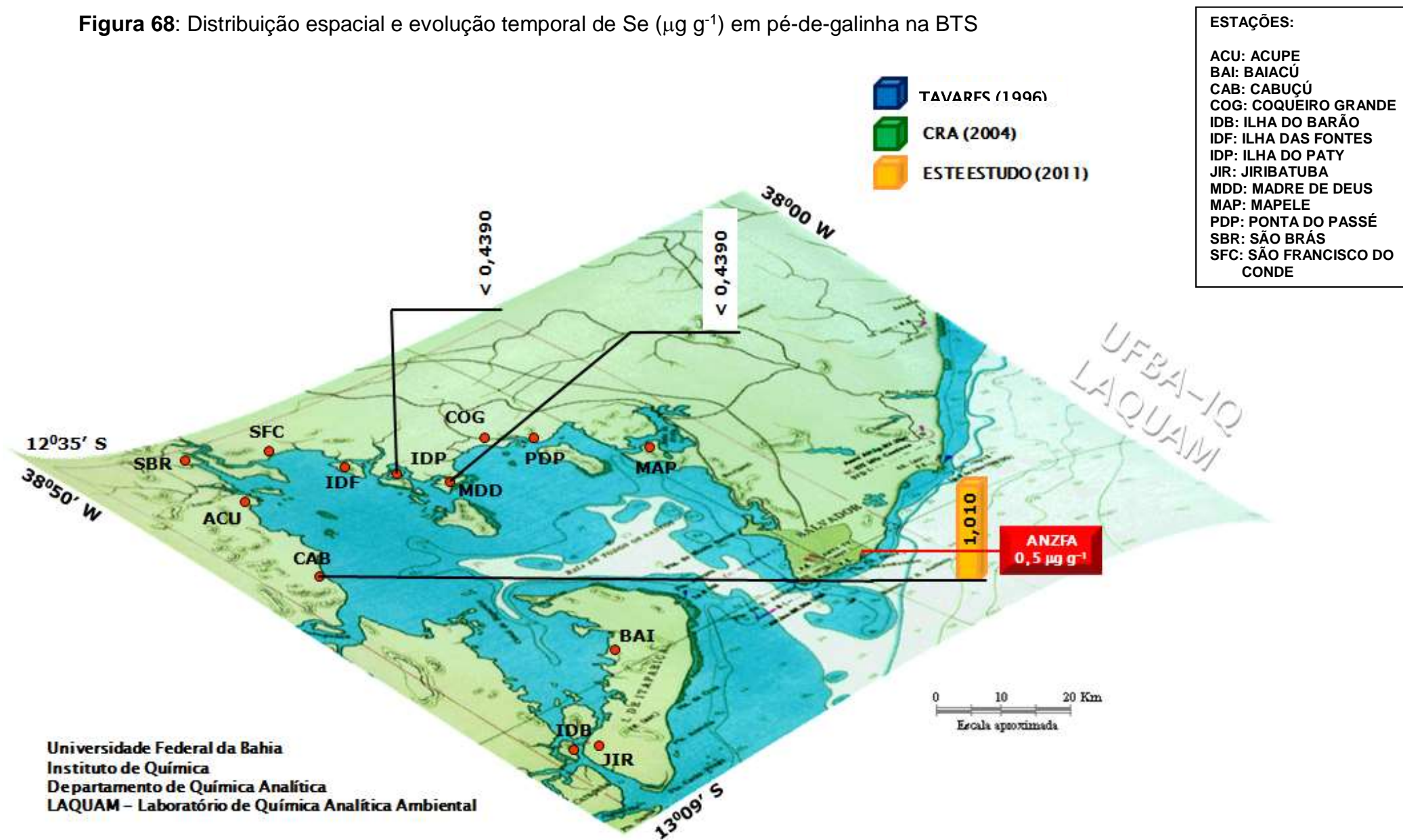


Figura 69: Distribuição espacial e evolução temporal de Sr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

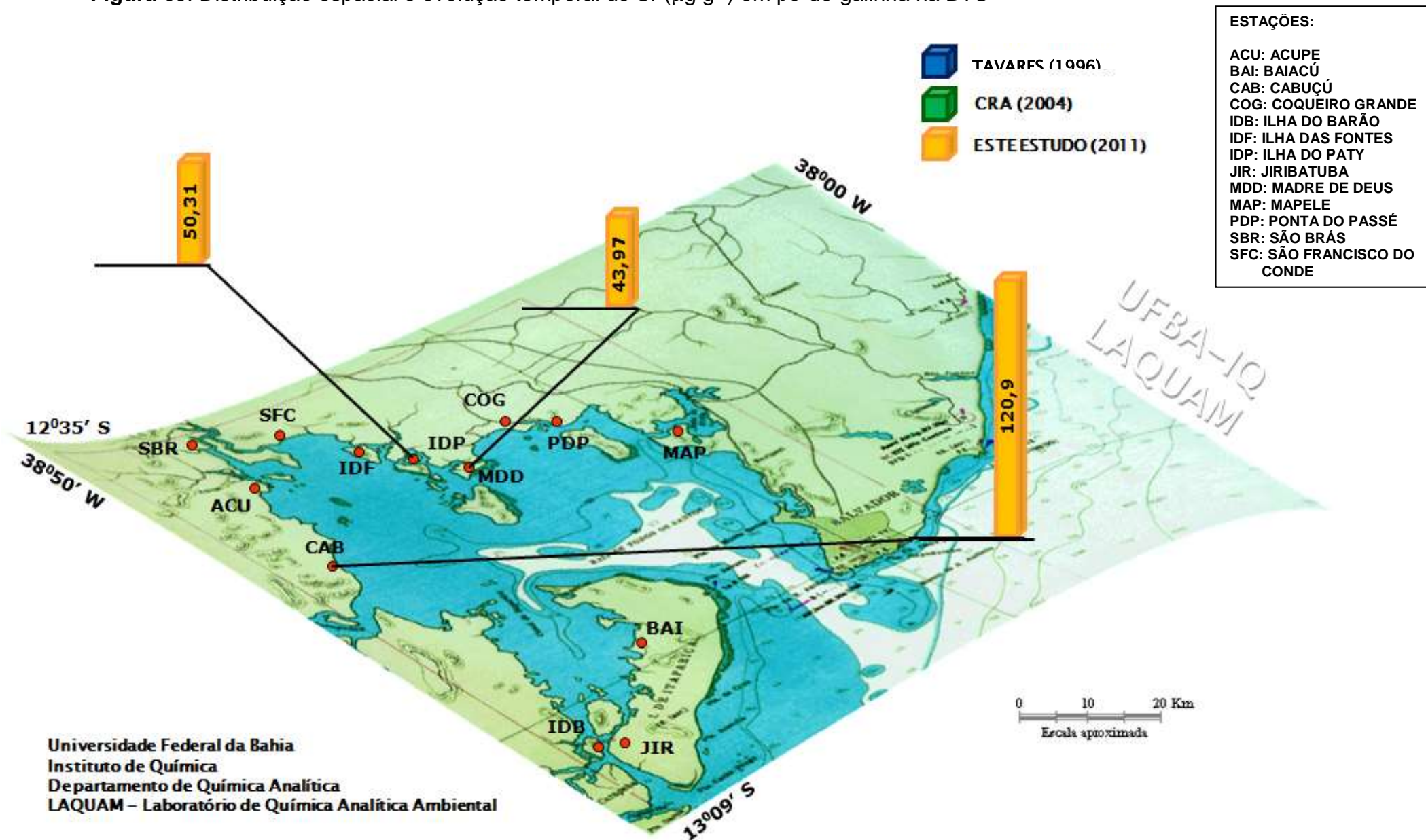


Figura 70: Distribuição espacial e evolução temporal de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em pé-de-galinha na BTS

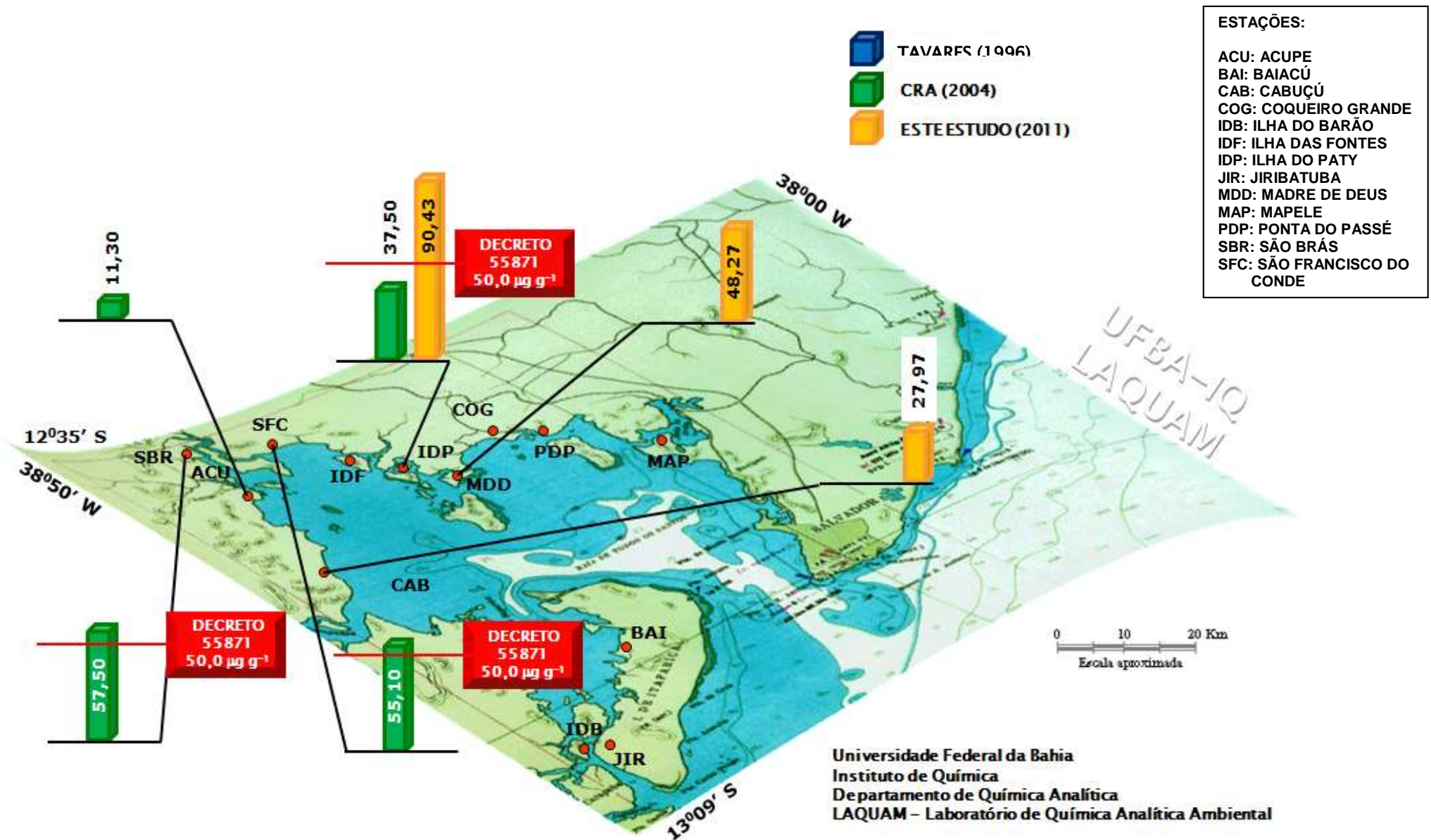


Figura 63 - Arsênio (As):

As estações Cabuçú e Ilha do Paty apresentaram teores de As acima do limite recomendado pela legislação brasileira entre sete e doze vezes. Os resultados de As para as amostras de pé-de-galinha foram mais elevados do que aqueles encontrados para as amostras de sururú e papa-fumo.

Os resultados apresentados pelo CRA (2004) variaram de 0,100 a 1,780 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), sendo este último na estação Acupe, sob influência da foz do rio Subaé, violando a legislação brasileira.

Considerando-se o período de 2004 a 2011, observa-se, para a Ilha do Paty, um enriquecimento nas concentrações de As nas amostras de pé-de-galinha.

Figura 64 - Cobre (Cu)

Observa-se que 100 % das amostras de pé-de-galinha deste estudo violaram o recomendado pela legislação brasileira para o Cu. Essas mesmas amostras seriam consideradas contaminadas e impróprias para o consumo de acordo com a NOAA (12 $\mu\text{g g}^{-1}$). Estes resultados são muito superiores aos encontrados nas amostras das espécies sururú e papa-fumo deste trabalho.

Na década de 90, Tavares (1996) já alertava para a presença de altos valores de cobre na BTS, não apenas pelos teores encontrados nas estações Ilha do Paty (47,8 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Baiacú (46,2 12 $\mu\text{g g}^{-1}$), mas também por aqueles determinados nos sedimentos.

Os dados do CRA (2004), entre 4,2 e 172,5 12 $\mu\text{g g}^{-1}$, este último na estação Caboto, revelaram que 62,50 % das amostras coletadas violaram os limites da legislação brasileira e também da NOAA.

A estação Ilha do Paty revela um padrão de enriquecimento de Cu, no período de 1994 a 2011.

Figura 65 - Manganês (Mn)

De acordo com a distribuição espacial dos teores de Mn em amostras de pé-de-galinha da BTS verifica-se que nenhuma delas violou o limite estabelecido pela USEPA ($54,0 \mu\text{g g}^{-1}$). Os resultados médios de Mn em pé-de-galinha foram também inferiores àqueles encontrados nas amostras de sururú e papa-fumo neste estudo.

Assim como observado neste estudo, nenhuma das amostras de pé-de-galinha avaliadas no estudo do CRA (2004) foi superior ao recomendado pela USEPA.

Assim como para o Cu, estação Ilha do Paty revelou um padrão de enriquecimento para Mn, de 1994 a 2011.

Figura 66 - Níquel (Ni)

100 % das estações violaram o limite recomendado pelo Decreto 55781 para Ni em pescados. Tavares (1996) e CRA (2004) não reportaram teores de Ni para as espécies estudadas. Não foram encontrados outros trabalhos onde fossem reportadas concentrações de Ni em amostras de pé-de-galinha na BTS.

Figura 67 - Chumbo (Pb)

Os teores de Pb nas amostras de pé-de-galinha apresentados neste estudo nas estações Cabuçú e Ilha do Paty são superiores ao recomendado pela legislação brasileira, mas são considerados não contaminados para Pb, de acordo com o critério do NOAA.

Através dos resultados de Pb em sedimentos e moluscos, Tavares (1996) afirmou que a BTS estava contaminada com Pb, sendo que apenas 12 % dos dados de todos os sedimentos e moluscos seriam inferiores aos teores definidos como altos por programas de monitoramento costeiros como o NOAA.

Os resultados apresentados pelo CRA (2004), variaram de 0,25 a 2,18 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), sendo que apenas na estação Salinas da Margarida o limite preconizado pela legislação brasileira foi superado.

Na Ilha do Paty observa-se que ocorreu uma redução dos teores de Pb em pé-de-galinha, considerando os estudos de 1994 a 2011.

Figura 68 - Selênio (Se)

A distribuição espacial de Se nas amostras de pé-de-galinha sinaliza a estação Cabuçú como a única a violar o limite da ANZFA para crustáceos e moluscos. Os resultados de Se nestas amostras foram inferiores aos encontrados para as espécies papa-fumo e sururú.

Não foram encontrados outros estudos reportando resultados de Se em amostras de pé de galinha.

Figura 69 - Estrôncio (Sr)

Assim como para as amostras de papa-fumo e sururú, não foram quantificados os teores de Sr nos estudos de Tavares (1996) e CRA (2004). Não estão também disponíveis limites estabelecidos pela legislação vigente para este elemento.

Figura 70 - Zinco (Zn)

No mapa de distribuição espacial e evolução temporal das concentrações de Zn nas amostras de pé-de-galinha verifica-se que apenas a estação Ilha do Paty superou em 1,8 vezes o limite estabelecido pelo Decreto 55871. Tavares (1996) não reportou resultados de Zn nas amostras.

Os resultados reportados pelo CRA (2004) variaram de 14,5 a 57,50 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), onde as estações São Brás e São Francisco do Conde violaram o limite da legislação brasileira.

A estação Ilha do Paty apresentou um enriquecimento dos teores de Zn de 2004 a 2011.

A ordem decrescente de violações à legislação vigente para os elementos nas amostras de pé-de-galinha pode ser descrita como:

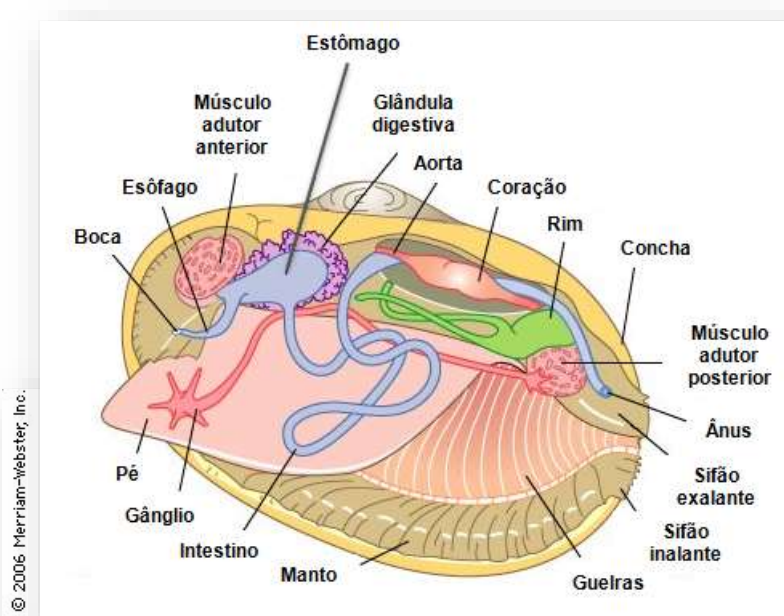
<p>Ni (100 %) > Cu (100 %) > Cu (NOAA - 100 %) > As (66,67 %) > Pb (66,67 %) > Zn (33,33 %) > Se (ANZFA - 33,33 %)</p>

Da Rocha et al. (2012) elencaram estudos realizados com biota da BTS, e verificaram que a ordem crescente de elementos com maior número de violações à legislação brasileira foram $\text{Hg} < \text{As} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Cu}$ e que os metais Cu, Zn e Cd foram os principais responsáveis pela contaminação das espécies.

8.3.6. FATORES DE BIOACUMULAÇÃO (FB):

Moluscos bivalves são assim denominados por apresentarem conchas constituídas de duas válvulas unidas por um tecido elástico. Na **Figura 71** são mostradas as partes constituintes de um molusco bivalve. Estes organismos alimentam-se por um processo de filtração em suspensão da água ou dos detritos orgânicos associados aos sedimentos, através do sifão inalante e este material chega até as guelras ou brânquias, onde as partículas do alimento são capturadas e direcionadas à boca. Dessa forma, elementos tóxicos na forma particulada em suspensão podem ser absorvidos diretamente da água e bioacumulados. E é por esse motivo, principalmente, que espécies que apresentam essa característica alimentar filtradora como moluscos bivalves, ostras e crustáceos são candidatos a biomonitores.

Figura 71: Corte apresentando partes de um molusco bivalve.



Adaptado de <http://www.britannica.com.ph/zoology/bivalve-357370.html>

Segundo o CRA (2004), geralmente são verificadas maiores taxas de bioacumulação de metais nas áreas onde ocorreram as concentrações mais elevadas para estes metais no sedimento do infralitoral, com exceção do Hg. Entretanto, o mesmo não acontece com o sedimento do mesolitoral, cujas

concentrações destes poluentes não se apresentaram em níveis que pudessem causar toxicidade à biota.

A bioacumulação pode ser estimada a partir da razão entre as concentrações de cada elemento no bivalve e a concentração no sedimento ($[\text{bivalve}]/[\text{sedimento}]$), coletados na mesma estação. Os fatores de bioacumulação (FB) calculados para cada elemento para cada espécie de bivalve são apresentados na **Tabela 35**.

Tabela 35: Fatores de bioacumulação para metais nas espécies *Macoma constricta*, *Anomalocardia brasiliana* e *Brachidontes exustus* em relação ao sedimento.

ESTAÇÃO	<i>Macoma constricta</i> (pé-de-galinha)							
	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
Cabuçú	-	-	1,93	-	-	-	3,38	-
Ilha do Paty	-	10,27	0,26	3,80	0,79	-	2,12	5,22
Madre de Deus	-	35,60	0,83	3,25	-	-	2,42	3,93
FAIXA	-	10,27 - 35,60	0,26 - 1,93	3,25 - 3,80	-	-	2,12 - 3,38	3,93 - 5,22
ESTAÇÃO	<i>Anomalocardia brasiliana</i> (papa-fumo)							
	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
Baiacú	-	-	0,81	2,01	-	-	1,08	0,98
Ilha do Barão	-	1,31	3,70	1,26	-	-	5,53	2,87
Madre de Deus	-	6,15	7,89	3,18	-	-	7,27	5,97
FAIXA	-	1,31 - 6,15	0,81 - 7,89	1,26 - 3,18	-	-	1,08 - 7,27	0,98 - 5,97
ESTAÇÃO	<i>Brachidontes exustus</i> (sururú)							
	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
Acupe	-	0,30	0,32	0,20	-	-	0,43	0,36
Baiacú	-	-	-	1,45	-	-	0,51	0,49
Ilha das Fontes	-	7,02	2,59	3,42	-	-	4,78	3,21
Ilha do Barão	0,54	1,31	0,80	1,31	-	-	2,64	1,90
Jiribatuba	-	-	-	-	-	-	-	-
Mapele	-	4,58	0,14	0,58	-	-	0,50	1,09
S. F. do Conde	-	1,73	0,45	1,25	-	-	0,56	0,76
São Brás	-	1,31	0,59	0,52	-	-	2,03	0,70
FAIXA	-	0,30 - 7,02	0,14 - 2,59	0,20 - 3,42	-	-	0,43 - 4,78	0,36 - 3,21

Ainda segundo o CRA (2004), nos resultados apresentados utilizando teores encontrados para elementos tóxicos em amostras de pé-de-galinha, demonstraram a inexistência de uma proporcionalidade na absorção em relação à concentração nos sedimentos.

Neste trabalho, observam-se para a espécie pé-de-galinha as maiores faixas de bioacumulação para os metais Cu e Ni. Se forem considerados os valores médios de cada elemento nas estações onde o pé-de-galinha foi coletado, observam-se os maiores valores médios para Cu, Ni e Zn. Vale ressaltar que as mais elevadas concentrações de As, Cu, Ni, Pb, Sr e Zn foram encontradas para a espécie pé-de-galinha, sugerindo ser esta espécie uma melhor bioacumuladora quando comparada às espécies papa-fumo e sururú, podendo ser utilizada como organismo sentinela para a contaminação de elementos tóxicos nos sedimentos.

No estudo realizado por CRA (2004) é destacado que o pé-de-galinha, mesmo sendo consumido pela população mais carente com certas limitações, foi selecionado em função de estudos anteriores sinalizarem ser esta espécie uma boa acumuladora para metais e estar presente em quase toda a BTS. Assim, a presença desses elementos tóxicos nessa espécie é um indicativo da biodisponibilidade desses contaminantes no meio.

8.3.7. APLICAÇÃO DA ANÁLISE MULTIVARIADA ÀS AMOSTRAS DE BIOTA MARINHA

A adequabilidade da base de dados de metais e As quantificados nas espécies sururu, papa-fumo e pé-de-galinha nas diferentes estações de amostragem foi verificada antes da realização da análise multivariada. Assim, o teste de esfericidade de Barlett ($p = 0,057$) e a medida da adequação da amostragem de Kaiser-Meyer-Olkin ($KMO = 0,515$) mostraram-se satisfatórios à execução da análise multivariada.

A matriz de correlação de Pearson apresentada na **Tabela 36** foi elaborada a partir das concentrações dos metais e As determinados nas amostras de sururú, papa-fumo e pé-de-galinha, buscando verificar a existência de relações entre estes parâmetros.

Tabela 36: Matriz de correlação de Pearson para os resultados de As e metais nas amostras de sururú, papa-fumo e pé-de-galinha coletadas em onze das treze estações de amostragem.

VARIÁVEIS	As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn	SURURÚ	PAPA-FUMO	PÉ-DE-GALINHA
As	1	0,275	-0,170	0,227	0,241	0,348	0,183	-0,224	0,031	-0,227	0,190
Cu		1	-0,064	0,724	0,657	-0,228	0,301	0,033	-0,476	-0,295	0,869
Mn			1	0,028	-0,125	0,032	0,707	0,379	-0,260	0,552	-0,238
Ni				1	0,700	-0,183	0,514	0,221	-0,289	-0,207	0,556
Pb					1	-0,156	0,143	0,363	-0,528	-0,140	0,777
Se						1	0,016	-0,228	0,001	0,259	-0,261
Sr							1	0,291	-0,211	0,273	-0,019
Zn								1	-0,467	0,279	0,284
SURURÚ									1	-0,603	-0,603
PAPA-FUMO										1	-0,273
PÉ-DE-GALINHA											1

Foram observadas correlações positivas entre as concentrações de Cu e Ni (0,724), Cu e Pb (0,657), Mn e Sr (0,707), Pb e Ni (0,700), além das correlações entre as concentrações de Cu (0,869) e Pb (0,777) com o molusco pé-de-galinha. Correlações negativas entre os moluscos papa-fumo (- 0,603) e pé-de-galinha (- 0,603) com o molusco sururú foram também encontradas. A espécie pé-de-galinha demonstrou ser aquela que mais concentrou As e metais como Cu, Ni, Pb, Sr e Zn, em comparação com o sururú. Já os teores dos metais e As determinados nas amostras de papa-fumo e sururú das estações Baiacú e Ilha do Barão estão entre os mais baixos encontrados.

Visando reduzir a dimensionalidade dos dados multivariados e facilitar a compreensão dos padrões de associação entre as variáveis, foi realizada a análise de componentes principais da concentração dos metais e As determinados nas amostras de sururú, papa-fumo e pé-de-galinha. Na **Tabela 37** são apresentados estes resultados.

Tabela 37: Cargas fatoriais das variáveis testadas para os fatores obtidos, após análise multivariada.

	F1	F2	F3
As	0,278	-0,498	0,649
Cu	0,808	-0,344	-0,058
Mn	0,225	0,863	0,315
Ni	0,901	-0,149	-0,007
Pb	0,799	-0,305	-0,201
Se	-0,246	-0,132	0,772
Sr	0,621	0,539	0,456
Zn	0,419	0,557	-0,313
SURURÚ	-0,506	-0,133	0,085
PAPA-FUMO	-0,089	0,560	0,211
PÉ-DE-GALINHA	0,699	-0,399	-0,314
AUTOVALOR	2,853	1,845	1,467
VARIABILIDADE (%)	35,658	23,059	18,337
% ACUMULADA	35,658	58,717	77,054

O primeiro autovalor (2,853) revela que o primeiro componente principal (F1) explica a maior parte da variação dos dados, correspondendo a 35,66 % da variabilidade. O segundo (1,845) e o terceiro (1,467) autovalores explicam, respectivamente, 23,06 % e 18,34 % da variação. Somados, os três explicam, portanto, 77,06 % do total da variabilidade dos dados originais.

De acordo com a **Tabela 36**, verifica-se que Cu (0,869) e Pb (0,777) apresentam correlação positiva com a espécie pé-de-galinha. A partir da análise das cargas fatoriais, é possível verificar que o primeiro componente principal está positivamente correlacionado com as concentrações de Cu (0,808), Ni (0,901), Pb (0,799) e Sr (0,621), além da espécie pé-de-galinha (0,699), o que corrobora com a afirmação feita anteriormente.

Estas relações puderam ser verificadas a partir dos teores mais elevados de Cu, Ni, Sr e Pb encontrados nas estações Cabuçú e Ilha do Paty. Tais teores provavelmente são decorrentes dos padrões de acumulação apresentados por cada espécie em relação a elementos específicos e que é a responsável pela concentração de cada elemento nos moluscos estudados.

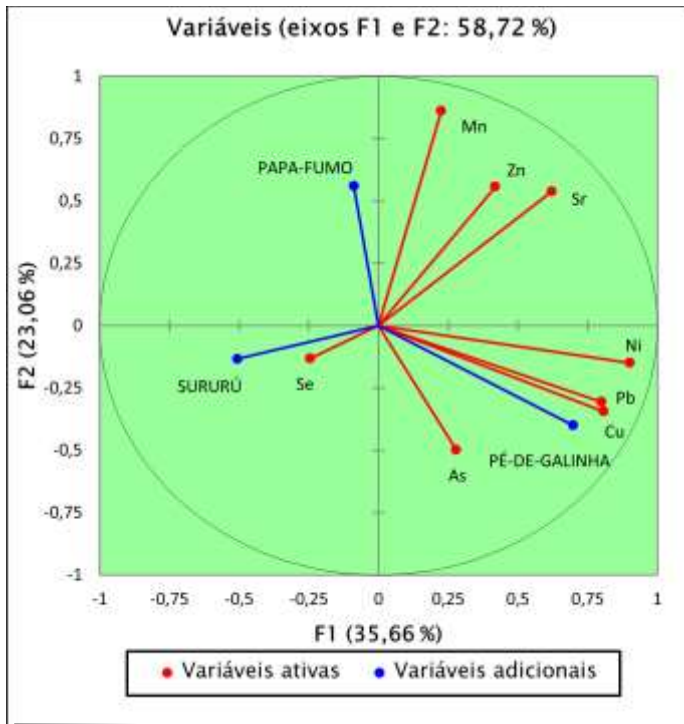
O segundo componente principal (F2) correlaciona-se positivamente com a concentração de Mn (0,863). Esta correlação possivelmente está relacionada às concentrações mais elevadas encontradas nas estações Madre de Deus, São Brás e Mapele na espécie papa-fumo.

O terceiro componente principal (F3) correlaciona-se positivamente com as concentrações de As (0,649) e Se (0,772). Na estação Jiribatuba foram encontrados, considerando as três espécies estudadas, os mais elevados teores de As ($11,17 \mu\text{g g}^{-1}$) e Se ($2,302 \mu\text{g g}^{-1}$) para a espécie sururú. O teor de As encontrado nesta estação possivelmente é decorrente do intenso tráfego de embarcações movidas a óleo, especialmente no verão.

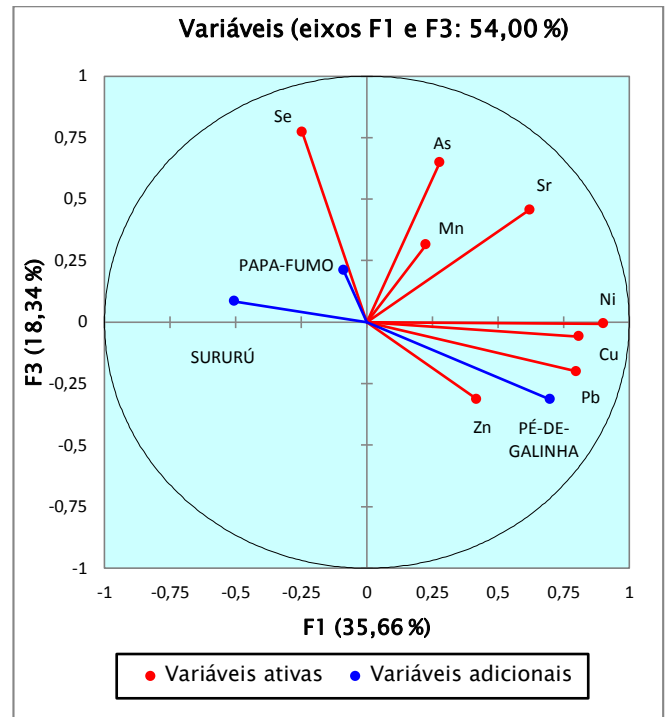
Visando auxiliar a análise e observar quais medidas originais estão mais proximamente associadas a cada um dos componentes, bem como identificar quais medidas são mais semelhantes, através da proximidade gráfica observada, as cargas dos três componentes foram traçadas em dois gráficos, apresentados na **Figura 72, (a)** com as cargas dos componentes 1 e 2 e **(b)** com as cargas dos componentes 1 e 3.

A **Figura 72 (a) e (b)** ilustra a variabilidade dos resultados, o que corrobora com as observações feitas anteriormente.

Figura 72: Gráficos resultantes da análise de componentes principais ((a) fatores 1 e 2; (b) fatores 1 e 3) dos teores de metais e As nas três espécies de moluscos.



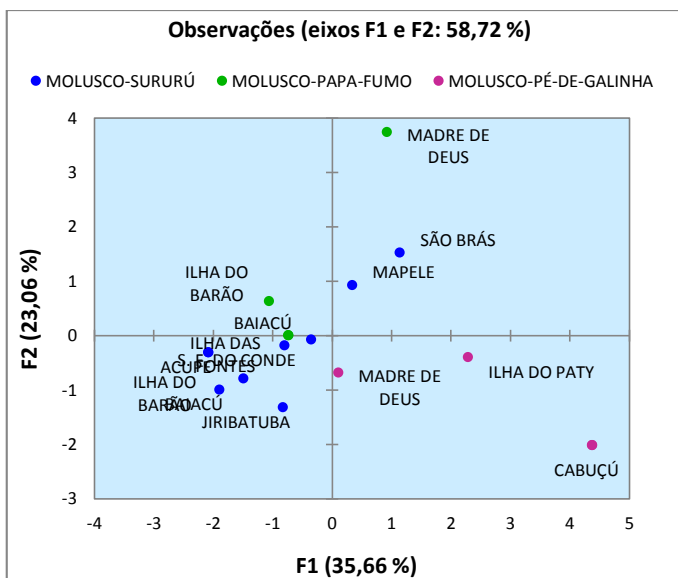
(a)



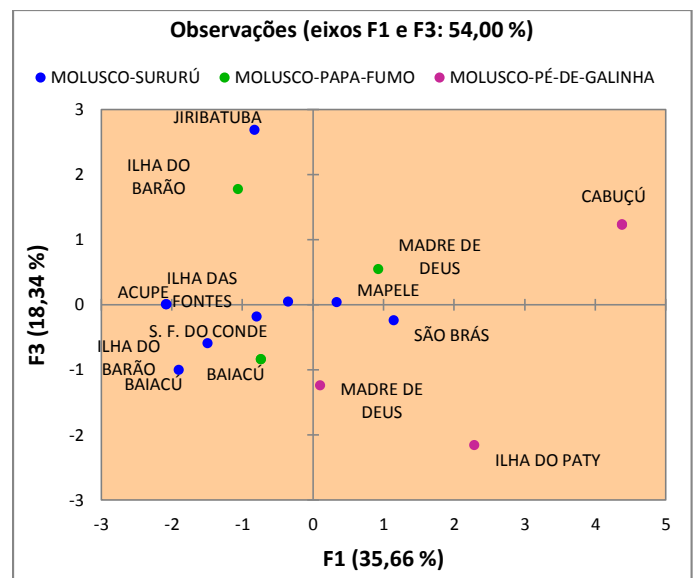
(b)

Na **Figura 73 (a) e (b)** são apresentados os gráficos de coordenadas dos fatores e as estações de coleta para as três espécies.

Figura 73: Gráficos de coordenadas de fatores e estações de coleta resultantes da análise de componentes principais ((a) fatores 1 e 2; (b) fatores 1 e 3) para amostras de moluscos.



(a)



(b)

Nos gráficos da **Figura 73** podem ser observadas a distribuição das estações onde foram coletadas as espécies de moluscos a partir da interação entre os fatores 1, 2 e 3. É possivelmente a natureza bioacumuladora espécie-específica relacionada com atividades antrópicas predominantemente desenvolvidas em cada localidade a responsável por esse diferenciado padrão de distribuição das estações nos grupos formados, considerando a influência de cada um dos fatores.

Observa-se que na estação Madre de Deus, onde foram coletadas as espécies papa-fumo e pé-de-galinha, estas estão relacionadas ao fator 2 de forma inversa, onde o papa-fumo relaciona-se positivamente enquanto que o pé-de-galinha se relaciona negativamente com este mesmo fator. Nas estações Ilha do Barão e Baiacú, onde foram coletadas as espécies papa-fumo e sururu, verifica-se uma correlação negativa de ambas com o fator 1. De acordo com a análise multivariada aplicada aos sedimentos, as estações Baiacú e Ilha do Barão estão sujeitas às mesmas fontes antrópicas e, possivelmente, essa característica esteja influenciando a distribuição das estações, de acordo com figura, em função do padrão de biocumulação dos respectivos bivalves. No estudo realizado pelo CRA (2004) foi verificada a existência de grande variabilidade em relação ao fator de bioacumulação e a concentração de determinados elementos numa mesma espécie de bivalve em várias estações de coleta.

É possível observar na **Figura 73 (a)** que as amostras de pé-de-galinha das estações Cabuçú e Ilha do Paty parecem estar sujeitas a fontes de contaminação de natureza semelhantes, influenciadas pelo fator 1. Já as amostras de papa-fumo de Madre de Deus são influenciadas pelo fator 2. As amostras de sururu das estações Jiribatuba, Baiacu, Ilha do Barão, Acupe, Ilha das Fontes e São Francisco do Conde estão também agrupadas e possivelmente sujeitas a fontes de contaminação semelhantes, mas são menos influenciadas pelos fatores 1 e 2. De acordo com a **Figura 73 (b)**, as amostras de sururu de Jiribatuba e as de papa-fumo da Ilha do Barão são influenciadas ao fator 3.

9. CONSIDERAÇÕES

9.1. METAIS E As NOS SEDIMENTOS DAS ESTAÇÕES ESTUDADAS

Arsênio (As):

- A evolução temporal sinaliza para existência de um enriquecimento de As nos sedimentos do mesolitoral, entre 1994 e 2011, nas estações São Brás e Mapele. Embora tenha havido uma redução entre 1994 e 2004, as concentrações nestas estações superaram o TEL e o PEL, sendo este último relacionado ao nível a partir do qual se observa efeito, havendo risco carcinogênico, de acordo com a NOAA.

Chumbo (Pb)

- Os sedimentos das estações São Brás, Ilha do Barão e Acupe estão enriquecidos de Pb e superam o TEL entre 13 e 36 %, provavelmente devido à influência do passivo ambiental da antiga PLUMBUM em Santo Amaro da Purificação, especialmente em São Brás e Acupe. Observada uma redução nos níveis de Pb em 75 % das estações estudadas entre 1994 e 2011 e um aumento em 41,67 % delas, entre 2004 e 2011.

Cobre (Cu):

- Apesar da redução dos níveis de Cu em Acupe, São Brás e Coqueiro Grande, entre 1994 e 2011, estes ainda encontram-se acima do TEL, nível abaixo do qual não se observa efeito. Enriquecimentos significativos puderam ser observados, de 2004 a 2011, nas estações Mapele, Acupe e São Brás, assim como no período de 1994 a 2011, nas estações Ilha do Paty, São Francisco do Conde e Ilha das Fontes.

Estrôncio (Sr):

- Apesar da inexistência de valores de referência ou gradientes de toxicidade previstos para teores de Sr em sedimentos, a distribuição espacial revela teores mais elevados nas estações Mapele, Coqueiro

Grande, São Francisco do Conde, Acupe e São Brás, sugerindo, possivelmente, a influência das atividades da Refinaria Landulfo Alves para as três primeiras e, do passivo ambiental da PLUMBUM como possíveis fontes para os resultados das duas últimas.

Manganês (Mn):

- As concentrações de Mn superaram o AET (nível aparente de efeito) nas estações Mapele e Coqueiro Grande. Apesar das concentrações elevadas, os níveis encontrados em Acupe e São Brás estão abaixo do AET. Foi observada uma redução de 15 a 88 % nos teores de Mn no período de 1994 e 2011 em 41,66 % das estações estudadas, enquanto observou-se um enriquecimento de Mn no sedimento das estações Cabuçú e Acupe, no período de 1994 a 2011. Entre 2004 e 2011 foi observado um enriquecimento desse metal também em 41,66 % das estações estudadas.

Níquel (Ni):

- Assim como para o Sr, não estão disponíveis valores de referência ou gradientes de toxicidade previstos para teores de Ni em sedimentos. Na distribuição espacial podem ser observados teores mais elevados nas estações São Brás, Acupe, Mapele e Coqueiro Grande, provavelmente decorrentes da influência do passivo ambiental da PLUMBUM para as duas primeiras e as atividades de uma metalurgia de liga de ferro-manganês, como possíveis fontes para os resultados apresentados nas estações Mapele e Coqueiro Grande.

Zinco (Zn):

- Os resultados apresentados entre 2004 e 2011 nas estações São Brás, Acupe, São Francisco do Conde, Mapele e Ilha do Paty apontam para um enriquecimento nos teores de Zn nos sedimentos, especialmente nas três primeiras, provavelmente devido à influência da antiga PLUMBUM e as duas últimas por influência das atividades da RLAM.

9.2. METAIS E As NOS SEDIMENTOS - VISÃO GLOBAL

- Os resultados apresentados revelam um enriquecimento de As, Cu, Mn, Pb e Zn, sendo para os quatro primeiros acima dos respectivos valores para o TEL, em várias estações, principalmente aquelas sob influência do passivo ambiental da PLUMBUM e de uma metalurgia de liga de Fe-Mn. A evolução temporal também sinaliza um enriquecimento envolvendo maior número de estações entre 2004 e 2011 para os níveis de As, Cu e Pb do que entre 1994 e 2011 e decréscimo em outras. Apesar da inexistência de gradientes de toxicidade prevista ou de valores de referência para teores de Ni e Sr nos sedimentos, foram verificadas concentrações mais elevadas destes elementos nas estações também sob influência principalmente da PLUMBUM e da RLAM.

9.3. ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADA AOS RESULTADOS DOS SEDIMENTOS:

- 85,45 % dos resultados puderam ser explicados por dois fatores, sendo o primeiro responsável por 64,18 %, devido às contribuições das fortes correlações positivas observadas entre as concentrações de Zn e As e entre as concentrações de Cu e Pb, sugerindo que estes pares de elementos possam estar associados nos ambientes estudados, seguidas das concentrações de Ni. Tais relações puderam ser encontradas principalmente nas estações São Brás e Acupe, sob influência do passivo ambiental da PLUMBUM. Tais resultados apontam, assim como sugerido nos mapas de evolução temporal, que os sedimentos de algumas das estações estudadas continuam a ser enriquecidos com As e metais tóxicos como Cu e Pb. As concentrações de Mn e Sr contribuíram com o segundo fator, responsável por explicar 21,27 % dos resultados, especialmente nas estações Mapele e Coqueiro Grande, grande parte provavelmente de origem natural nos sedimentos e também por influência de uma metalurgia de liga de Fe-Mn. Concentrações de Cu, Ni e Zn foram encontradas nas estações

Coqueiro Grande, Acupe e São Brás cujos sedimentos apresentaram os maiores teores de argila, mostra a relação entre estes elementos e a fração fina do sedimento.

9.4. METAIS E As NOS BIVALVES DAS ESTAÇÕES ESTUDADAS

9.4.1. *Brachidontes exustus* (SURURÚ)

- A espécie sururú foi encontrada em 72,72 % das estações de coleta e foi a estação São Brás que apresentou os limites superiores para a Cu, Mn e Zn, enquanto a estação Baiacú foi a que apresentou os menores limites quase todos os elementos estudados.
- De acordo com o critério do NOAA para o Cu ($12,0 \mu\text{g g}^{-1}$), as amostras de sururú das estações Mapele, São Brás, Ilha das Fontes, São Francisco do Conde e Jiribatuba estariam contaminadas e, portanto, impróprias para o consumo.
- O percentual de estações que violaram os níveis preconizados pela legislação brasileira e pelos limites internacionais para os elementos estudados sinalizam um preocupante enriquecimento e pode ser visto abaixo:

<p>Ni (87,50 %) > Se (ANZFA - 50 %) > Cu (37,50 %) > Mn (USEPA - 66,67 %) > Se (ANZFA, 25,00 %) > As (25,00 %) > Zn (12,50 %)</p>
--

- A evolução temporal sugere um crescimento das concentrações de Cu, Mn e Zn nas amostras de sururú de 2004 a 2011 nas estações São Brás, Mapele e São Francisco do Conde. Decréscimo nas concentrações foram observadas para As e Pb, no período de 1994 a 2011, em São Francisco do Conde, São Brás e Acupe.

9.4.2. *Anomalocardia brasiliiana* (PAPA-FUMO)

- Encontrada em 27,27 % das estações, a espécie papa-fumo apresentou os mais elevados teores de Cu, Mn, Sr e Zn na estação Madre de Deus, impactada principalmente por atividades da RLAM. Os limites estabelecidos pela legislação brasileira para Cu, Ni, além do USEPA para o Mn foram superados nesta estação.
- 100 % das estações apresentaram teor de Ni acima do limite recomendado pela legislação brasileira vigente.
- A evolução temporal sinaliza para um enriquecimento de Mn entre 1994 e 2011, de Sr entre 2004 e 2011 e de Zn entre 2010 e 2011 na estação Madre de Deus.
- Apesar de apresentar-se abaixo do LD neste estudo, resultados como os reportados por Souza (2010) em outras localidades da BTS, entre 1,35 e 15,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ entre os quais, 14,10 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a estação Madre de Deus, superam o limite estabelecido pela ANVISA e apontam para um crescimento das concentrações de As na espécie papa-fumo.
- Neste trabalho, ordem decrescente de violações à legislação vigente para a espécie papa-fumo pode ser escrita como:

<p>Ni (100 %) > Mn (USEPA, 66,67 %) > Se (ANZFA, 66,67 %) > Cu (33,33 %) > Zn (33,33 %)</p>
--

9.4.3. *Macoma constricta* (PÉ-DE-GALINHA)

- Os teores de Cu e Ni apresentaram-se acima dos respectivos índices para a espécie pé-de-galinha nas três estações. De acordo com o critério da NOAA as amostras das três estações estariam contaminadas e impróprias para o consumo. Além disso, Pb e As estão até dez vezes acima do limite preconizado pela legislação brasileira em 66,67 % das estações estudadas. As violações à legislação vigente para os elementos estudados nas amostras de pé-de-galinha é:

<p>Ni (100 %) > Cu (100 %) > Cu (NOAA - 100 %) > As (66,67 %) > Pb (66,67 %) > Zn (33,33 %) > Se (ANZFA - 33,33 %)</p>

- Dentre as três espécies estudadas, as amostras de pé-de-galinha foram aquelas que apresentaram os mais elevados teores de As, Cu, Ni, Pb e Zn. Os fatores de bioacumulação calculados para esta espécie foram maiores para Cu, Ni e Zn. Estes resultados sinalizam as características bioacumuladora para metais traço da espécie pé-de-galinha, quando comparados aos resultados para as espécies sururú e papa-fumo.
- A evolução temporal sinaliza um enriquecimento das concentrações de As, Cu, Mn e Pb, entre 1994 a 2011 e de Zn entre 2004 a 2011 para a estação Ilha do Paty. Reduções foram observadas na estação Acupe para Mn e Cu.

9.5. ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADA AOS RESULTADOS DOS METAIS E As NAS TRÊS ESPÉCIES DE BIVALVES

- A análise multivariada aplicada às concentrações dos metais e As das três espécies de bivalves mostrou que 77,06 % dos resultados puderam ser explicados por três fatores, sendo primeiro responsável por 35,66 % e correlacionado positivamente com as concentrações de Cu, Ni, Sr e Pb nas amostras de pé-de-galinha das estações Cabuçú e Ilha do Paty; o segundo, respondendo por 26,06 % dos resultados, devido à correlação positiva com a concentração de Mn nas amostras de papa-fumo em Madre de Deus. As elevadas concentrações de As e Se encontradas contribuíram com o terceiro fator, responsável por 18,34 % dos resultados. A estação Jiribatuba foi a que apresentou os mais elevados teores de As e Se na espécie sururú.

9.6. QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS E As POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

- Os resultados apresentados neste estudo são os primeiros obtidos para metais e As em sedimentos e bivalves da BTS através da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), uma técnica multielementar com limite de detecção em nível de partes por bilhão, mais rápida e de menor custo por análise.
- A garantia de qualidade dos resultados foi obtida através da quantificação de amostras padrões de referência de sedimento (SRM NIST 1944 Waterway Sediment) e de poeira urbana (SRM NIST 1694a - Urban Dust). Testes comparativos utilizando a amostra de referência de sedimento SRM NIST 1944 envolvendo as técnicas da fluorescência de raios X, através do S2 PICOFOX™, e da emissão atômica, através do ICP-OES mostraram que ambas são estatisticamente semelhantes em termos da exatidão dos resultados apresentados. Apesar disso, a fluorescência de raios X por reflexão total apresenta vantagens devido

ao reduzido volume de soluções de amostras e padrões utilizados, o que leva a uma importante redução dos resíduos finais gerados, além de não necessitar do uso de gases, o que a torna economicamente bastante atraente.

- Em relação aos limites de detecção para Cd e Hg, as alternativas testadas de modificação da metodologia de secagem do solvente não se mostraram satisfatórias para viabilizar a quantificação desses metais. Devido ao limite de detecção do equipamento para esses elementos, sugere-se a utilização de técnicas complementares como a absorção atômica com forno de grafite para a quantificação desses metais nas amostras.

10. CONCLUSÕES

10.1. BIVALVES COMESTÍVEIS

- A frequência do número de violações aos padrões nacionais de qualidade exibiu a seguinte ordem decrescente nas três espécies estudadas: **Ni > Cu > As > Zn**;
- A evolução temporal demonstra um enriquecimento dos teores de Mn e Zn para as três espécies entre 2004 e 2011. Entre 1994 e 2011 observou-se um enriquecimento de As, Cu, Mn e Pb para a *Macoma constricta* e um decréscimo nas concentrações de As e Pb para o *Brachidontes exustus* entre 1994 e 2011;
- Os maiores fatores de bioacumulação (**FB**) para Cu, Ni e Zn foram encontrados para a *Macoma constricta*, que apresentou também os mais elevados teores de As, Cu, Ni, Pb e Zn, o que evidencia a característica bioacumuladora desta espécie para elementos tóxicos e, conseqüentemente, a sua capacidade de atuar como organismo sentinela.

10.2. APLICAÇÃO DA ANÁLISE MULTIVARIADA ÀS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS E BIVALVES

- Fatores associados a fontes antrópicas e naturais, estão possivelmente relacionados à contaminação química da área estudada na BTS. Possivelmente a natureza bioacumuladora espécie-específica relacionada com as atividades antrópicas predominantemente desenvolvidas em cada localidade foi a responsável pelo diferenciado padrão de distribuição das estações de coleta.

10.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL

- Os resultados apresentados neste estudo são os primeiros obtidos para elementos tóxicos em sedimentos e bivalves da BTS através da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, uma técnica multielementar com limite de detecção da ordem de parte por bilhão, mais rápida, que proporciona uma redução dos resíduos gerados e de menor custo por análise.

11. RECOMENDAÇÕES

- Os enriquecimentos observados para os vários elementos tóxicos nas amostras de sedimento e biota sinalizam para a necessidade de monitoramento continuado da região estudada e ações mitigadoras.
- A necessidade de um estudo visando a catalogação da totalidade de empresas instaladas e/ou desativadas e seus processos industriais, do tratamento de resíduos industriais, de dados socioeconômicos sobre o percentual de esgotamento doméstico, além de atividades agrícolas, configurando um levantamento atualizado dessas e outras potenciais fontes de poluentes inorgânicos e orgânicos para a BTS.

12. REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:** Elaboração de referências. Rio de Janeiro, 2000.

ACCORNERO, A.; GNERRE, R.; MANFRA, L.; **Sediment concentrations of trace metals in the Berre Lagoon (France): An assessment of contamination.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 54:372–385, 2008.

ACKER, L. A.; MCMAHAN, J. R. AND GAWEL, J. E. **The Effect of Heavy Metal Pollution in Aquatic Environments on Metallothionein Production in *Mytilus sp.*** In Proceedings of the 2005 Puget Sound Georgia Basin Research Conference, 2005.

ALLEN, J. & MOORE, M. **Environmental prognostics: Is the current use of biomarkers appropriate for environmental risk evaluation?** Marine Environmental Research, 58:227-232, 2004.

ALLOWAY, B.J. & AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution.** Blackie Academic & Professional. Chapman and Hall, 1st edition, 1993.

AMIN, B.; ISMAIL, A.; ARSHAD, A.; YAP, C.K. and KAMARUDIN, M. S. **Anthropogenic impacts on heavy metal concentrations in the coastal sediments of Dumai, Indonesia.** Environ. Monit. Assess. 148:291–305, 2009.

ANZFA. Food Standard Australia New Zealand - Agência de Padrão Alimentar para a Austrália e Nova Zelândia. **Generally expected levels (GELs) for metal contaminants. Additional guidelines to maximum levels in Standard 1.4.1 – Contaminants and Natural Toxicants,** 2001. Disponível em: <<http://www.foodstandards.gov.au/foodstandards/userguides/generallyexpectedlev1412.cfm>>. Acessado em 14 de dezembro de 2012.

ANVISA. **Portaria n^o 685, de 27 de agosto de 1998. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos - Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm#>. Acessado em 18 de janeiro de 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2003. **Potential for human exposure - Toxicological profile for Selenium.** Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível

em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92-c6.pdf>>. Acessado em 15 de novembro de 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2004. **Potential for human exposure - Toxicological profile for Strontium**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp159-c6.pdf>>. Acessado em 15 de novembro de 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005. **Potential for human exposure - Toxicological profile for Nickel**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15-c6.pdf>>. Acessado em 15 de novembro de 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005. **Potential for human exposure - Toxicological profile for Zinc**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60-c8.pdf>> Acessado em 15 de novembro de 2011.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2008. **Potential for human exposure - Toxicological profile for Aluminum**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22-c6.pdf>>. Acessado em 15 de novembro de 2011.

BERVOETS, L.; KNAEPKENS, G.; EENS, M. and BLUST, R. **Fish community responses to metal pollution**. Environmental Pollution 138: 338-349, 2005.

BETEMPS, G. R. & SANCHES FILHO, P. J. **Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal – Pelotas-RS**. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 7(2):79-84, 2012.

BRASIL, PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Decreto 55871, de 26 de março de 1965**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1950/1969/D55871.htm> - **Anexo: Limites máximos (ppm) de tolerância de tóxicos inorgânicos que podem ser encontrados em alimentos**. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1950/1969/anexo/AN55871-65.PDF>. Acessado em 18 de janeiro de 2011.

BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J. & HUMMERSTONE, L. G. **The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuaries: with special reference to an assessment of the biological availability of metals in estuarine sediments from south-west Britain**. Occ. Publ. Mar. Biol. Ass.

UK 1, 1-73, 1980 apud RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment**. Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, 4-12: 183-192, 1995.

BRYAN, G. W., LANGSTON, W. J., HUMMERSTONE, L. G. & BURR, G. R. **A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators**. Occ. Publ. Mar. Biol. Ass. UK 4, 1-92, 1985 apud RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment**. Marine Pollution Bulletin, Vol. 31, 4-12: 183-192, 1995.

BUCCOLIERI, A.; BUCCOLIERI, G.; CARDELLICCHIO, N.; DELL'ATTI, A.; DI LEO, A. and MACI, A. **Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy)**. Marine Chemistry 99, pp. 227–235, 2006.

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening Quick Reference Tables**. NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Reponse and Restoriation Division, Nation Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pages, 2008. Disponível em <http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf>. Acessado em 06 de julho de 2011

CARRERAS, H. A.; WANNAZ, E. D.; MARIA L. PIGNATA. **Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the province of Córdoba, Argentina**. Environmental Pollution, 157:117–122, 2009.

CEQG. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 2002**. Disponível em <https://www.pla.co.uk/display_fixedpage.cfm/id/2468/site/environment> Acessado em 18 de janeiro de 2011.

CIRANO, M. and LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. Revista Brasileira de Geofísica, 25(4): 363-387, 2007.

CONNELL, D. W.; MILLER, G. J. **Chemistry and ecotoxicology of pollution**. Wiley-Interscience, 1984. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=JkxDy9K8p4C&pg=PA288&source=gbs_toc_r&cad=0_0>. Acessado em 14 de abril de 2009.

CONQUILIOLOGISTAS DO BRASIL. 2001. Disponível em <<http://www.conchasbrasil.org.br/conquiliologia/especies.asp?idfamily=17>>. Acessado em 14 de abril de 2011.

CRA - CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS DA BAHIA. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada**. Volume III - Avaliação dos

reflexos da contaminação química na biota. Relatório Técnico 0293-RT-00-MA-008 R-02, 2004

CRA - CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS DA BAHIA. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada.** Volume IV - Avaliação integrada. Relatório Técnico 0293-RT-00-MA-008 R-02, 2004

DA ROCHA, G. O.*; GUARIEIRO, A. L. N.; DE ANDRADE, J. B.; EÇA, G. F.; DE ARAGÃO, N. M.; AGUIAR, R. M.; KORN, M. G. A.; BRITO, G. B.; MOURA, C. W. N.; HATJE, V. **Contaminação na Baía de Todos os Santos.** Revista Virtual de Química. 4 (5): 583-610, **2012.**

DA SILVA, M. R. C.; HONÓRIO, K. M.; BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; VIEIRA, E. M.; GAMBARDELLA, M. T. P. and DA SILVA, A. B. F. **A Chemometric Study on the Accumulation of Heavy Metals Along the Mogi Guaçu River Basin.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 6A, 1104-1112, 2005.

DE JESUS, H. C., COSTA, E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.** Química Nova, 27(1): 378-386, 2004.

DE JESUS, R.S. **Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia.** Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade Federal da Bahia, 100p., 2011.

DELVALLS, T.Á.E.; FORJA, J.M.; GONZÁLEZ-MAZO, E. and GÓMEZ-PARRA, A. **Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis.** Trends in Analytical Chemistry, vol. 17(4), 1998.

DE SOUZA, M.L M.; WINDMÖLLER, C. C. and HATJE, V. **Shellfish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil: Treat or threat?.** Marine Pollution Bulletin 62:2254–2263, 2011.

DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). **Previsões de Marés.** Disponível em <<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/40140Jan2011.htm>>. Acessado em 15 de janeiro de 2011.

DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). **Previsões de Marés.** Disponível em <<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/40140Fev2011.htm>>. Acessado em 15 de janeiro de 2011.

DUFFUS, J. H. **“Heavy metals” - A meaningless term? - IUPAC Technical Report.** Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, N^o. 5, pp. 793–807, 2002.

EL-SIKAILY, A.; KHALED, A. and EL NEMR, A. **Heavy metals monitoring using bivalves from Mediterranean sea and Red sea.** Environmental Monitoring and Assessment **98**: 41–58, 2004.

EMBRAPA - **Método da Pipeta para determinar a textura de solos.** 1997. Disponível em: <http://hotsites.cnps.embrapa.br/blogs/paqlf/wp-content/uploads/2008/08/textura_solo.pdf> Acessado em 16 de fevereiro de 2012.

E SILVA, C. A. R.; SMITH, B. D. and RAINBOW, P. S. **Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil).** Marine Environmental Research 61, pp. 439–455, 2006.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; PALACIO, S.M.; SZYMANSKI, N.; WELTER, R.A.; RIZZUTTO, M.A.; BORBA, C.E. and KROUMOV, A.D. **Evaluation of trace element levels in muscles, liver and gonad of fish species from Sao Francisco River of the Parana Brazilian state by using SR-XRF technique.** Appl. Radiat. Isot. 68: 2202–2207, 2010.

FANG, G. C. & YANG, H.C. **Comparison of heavy metals in marine sediments from coast areas in East and Southeast Asian countries during the years 2000–2010.** Toxicology and Industrial Health, 27(8), pp. 754–759, 2011.

FATOKI, O. S.; OKORO, H. K.; ADEKOLA, F. A.; XIMBA, B. J. and SNYMAN, R. G. **Bioaccumulation of metals in black mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in Cape Town Harbour, South Africa.** Environmentalist, 32:48–57, 2012.

FRIBERG, L.; NORDBERG, G.F. and VOUK, V.B. (editors). **Handbook on the Toxicology of Metals.** Elsevier/North. Holland and Biomedical Press, 2nd edition, 1980.

GARGOURI, D.; AZRI, C.; SERBAJI, M. M.; JEDOU, Y.; MONTACER, M. **Heavy metal concentrations in the surface marine sediments of Sfax Coast, Tunisia.** Environ. Monit. Assess. (DOI 10.1007/s10661-010-1548-7), 2010.

GEYER, R. A. (editor). **Marine environmental pollution 2: Dumping and Mining.** Elsevier Oceanography Series, 1981. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=Y5TKfBIN7EC&pg=PA155&dq=Heavy+>

[Metals+in+Marine+Environment#PPP1,M1](#)>. Acessado em 18 de fevereiro de 2009.

GOYER, R. A. **Toxic and essential metal interactions**. Annu. Rev. Nutr. 17:37–50, 1997.

GOYER, R. A. **Toxic and essential metal interactions**. Annu. Rev. Nutr. 17:37–50, 1997 apud CASTRO-GONZÁLEZ, M.I. AND MÉNDEZ-ARMENTA, M. **Heavy metals: Implications associated to fish consumption**. Environmental Toxicology and Pharmacology, 26: 263–271, 2008.

GREANEY, K. M. **An assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Las Perlas Archipelago, Gulf of Panama**. Dissertação de Mestrado. School of Life Sciences Heriot-Watt University, Edinburgh, Setembro, 2005.

HAMED, M. A.; EMARA, A. M. **Marine molluscs as biomonitors for heavy metal levels in the Gulf of Suez, Red Sea**. Journal of Marine Systems 60, pp. 220–234, 2006.

HE, Z. and MORRISON, R.J. **Changes in the marine environment of Port Kembla Harbour, NSW, Australia, 1975 - 1995: A review**. Marine Pollution Bulletin, 42 (3): 193-201, 2001.

HOROWITZ, A. J. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2nd Edition. Lewis Publishers, 1991.

KAVUN, V. YA.; SHULKIN, V.M. AND KHRISTOFOROVA, N.K. **Metal accumulation in mussels of the Kuril Islands, northwest Pacific Ocean**, Marine Environmental Research, 53:219-226, 2002.

KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M. and WIDMER, H.M. **Analytical chemistry: a modern approach to analytical science**. 2nd Edition. Wiley-VCH, 2004.

KENNISH, M.J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution**. CRC Press, 1997. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=ug0vpM0iJOMC&printsec=frontcover&dq=Practical+Handbook+of+Estuarine#PPP1,M1>>. Acessado em 26 de abril de 2009.

KRABBENHOFT, D. P.; OREM, W. H.; AIKEN, G. and KENDALL, C. **Aquatic Cycling of Mercury in the Everglades**. 2012. Disponível em <http://sofia.usgs.gov/projects/index.php?project_url=evergl_merc>. Acessado em 18 de janeiro de 2011.

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

LATTUADA, R.M.; MENEZES, C.T.B.; PAVEI, T.B.; PERALBA, M.C.R.; DOS SANTOS, J.H.Z. **Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil.** Journal of Hazardous Materials 163:531-537, 2009.

LEMES, M. J. L., FIGUEIREDO FILHO, P. M., PIRES, M. A. F. **Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público.** Química Nova, 26(1): 13-20, 2003 apud BETEMPS, G. R. & SANCHES FILHO, P. J. **Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal – Pelotas-RS.** J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 7(2):79-84, 2012.

MAANAN, M. **Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region.** Environmental Pollution 153:176-183, 2008.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry.** 8th edition. CRC Press, 2004. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=k01YDY2vQwoC&printsec=frontcover#PP1,M1>>. Acessado em 19 de abril de 2009.

MARTORELL, J. J. V.; RIANO, M. D. G.; VARGAS, M. G. and CASTRO, M. D. G. **Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary.** Journal of Hazardous Materials, 162:823–836, 2009.

MOREIRA, S.; FAZZA, E.V. **Evaluation of water and sediment of the Graminha and Águas da Serra streams in the city of Limeira (SP-Brazil) by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence.** Spectrochimica Acta, Part B 63: 1432–1442, 2008.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF).** Laboratório de Instrumentação Nuclear - CENA. São Paulo-SP, 1999.

NEGRI, A.; BURNS, K.; BOYLE, S.; BRINKMAN, D. and WEBSTER, N. **Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, Antarctica.** Environmental Pollution, 143, pp. 456-467, 2006.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G. e BUENO, M. I. M. S. **Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios X por energia dispersiva.** Química Nova, Vol. 28, No. 4: 579-582, 2005.

PERL, D.P.C; GJADUSEK, D.C.; GARRUTO R.M.; YANAGHARA T. and GIBBS C.J. Intraneuronal aluminum accumulation in amyotrophic lateral sclerosis and Parkinsonian-dementia of Guam. *Science* 217:1053–55, 1982 apud GOYER, R. A. **Toxic and essential metal interactions.** Annu. Rev. Nutr. 17:37–50, 1997.

PEREIRA, E. R.; SOARES, B. M.; VIEIRA, J. P.; MAI, A. C. G.; PICOLOTO, R. S.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; and DUARTE, F. A. **Assessment of Inorganic Contaminants in Golden Mussel (*Limnoperna fortunei*) in Southern Brazil.** J. Braz. Chem. Soc., Vol. 23, N°. 5, 846-853, 2012.

PHILLIPS, D. J. H. **The Chemistries and Environmental Fates of Trace Metals and Organochlorines in Aquatic Ecosystems.** Marine Pollution Bulletin, 31(4-12):193-200, 1995.

PHILLIPS, D. J. H. & RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of trace aquatic contaminants.** Environmental Management Series. Chapman & Hall. Springer, 1994. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=li6HYfJuaG0C&printsec=frontcover#PPP1_M1>. Acessado em 22 de janeiro de 2009.

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

PLETSCH, A. L. **Distribuição Espacial de Compostos Orgânicos de Estanho e Metais em Sedimentos Costeiros e em Phallusia Nigra de áreas da Baía de Todos os Santos e Litoral Norte da Bahia.** Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Bahia. 216p, 2006.

PNUD. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. **Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil,** 2003. Disponível em <http://www.pnud.org.br/atlas/ranking/IDH_Municipios_Brasil_2000.aspx?indiceAccordion=1&li=li_Ranking2003> Acessado em 16 de janeiro de 2012.

POMPÉIA, S. L.; SARTI, M. S. M. V.; ARGENTINO, R. C.; e LIMA, S. N. P. **Avaliação da proposta da resolução CONAMA - Análise das diretrizes internacionais para avaliação da proposta de resolução sobre licenciamento ambiental das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras e gerenciamento de material dragado.** 2003.

QUERALT, I.; BARREIROS, M.A.; CARVALHO, M.L.; COSTA, M.M. **Application of different techniques to assess sediment quality and point source pollution in low-level contaminated estuarine recent sediments – Lisboa coast, Portugal.** *The Science of the Total Environment*, 241: 39-51, 1999.

RAINBOW, P. S. **Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment.** *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, 4-12: 183-192, 1995.

REINFELDER, J.R.; FISHER, N.S.; LUOMA, S.N.; NICHOLS, J.W.; WANGE, W. X. **Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach.** *The Science of the Total Environment*, 219: 117-135, 1998.

S2 PICOFOX™ TXRF Spectrometer for element analysis - User Manual. Bruker Nano GmbH, Berlin, Germany, 118p, 2011.

SADIQ, M. **Toxic metal chemistry in marine environments.** CRC Press, 1992. Disponível em http://books.google.com.br/books?id=AbHfICKg5YkC&printsec=frontcover&source=gbs_summary_r&cad=0. Acessado em 23 de abril de 2009.

SARKAR, S. K.; CABRAL, H.; CHATTERJEE, M.; CARDOSO, I.; BHATTACHARYA, A. K.; SATPATHY, K. K. and ALAM, M. A. **Biomonitoring of Heavy Metals Using the Bivalve Molluscs in Sunderban Mangrove Wetland, Northeast Coast of Bay of Bengal (India): Possible Risks to Human Health.** *Clean*, 36 (2):187 – 194, 2008.

SCHINDLER, P.W. **The regulation of heavy metal concentrations in natural aquatic systems.** In *Heavy Metals in the Environment 1*. (Ed) Vernet, J-P. Elsevier, Amsterdam, London, New York and Toyko. pp 95-124, 1991, apud GREANEY, K. M. **An assessment of heavy metal Contamination in the marine sediments of las Perlas Archipelago, Gulf of Panama.** Dissertação de Mestrado. School of Life Sciences Heriot-Watt University, Edinburgh, Setembro, 2005.

SINGER, P.C. **Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters.** Ann Arbour Science, USA, 1974, apud GREANEY, K. M. **An assessment of heavy metal Contamination in the marine sediments of las Perlas Archipelago, Gulf of Panama.** Dissertação de Mestrado. School of Life Sciences Heriot-Watt University, Edinburgh, Setembro, 2005.

SIX K. M, GOYER R. A. Experimental enhancement of lead toxicity by low dietary calcium. *J. Lab. Clin. Med.* 83:933–42, 1970, apud GOYER, R. A. **Toxic and essential metal interactions.** *Annu. Rev. Nutr.* 17:37–50, 1997.

TAM, N.F.Y., WONG, Y.S. **Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps.** Environmental Pollution, 110:195-205, 2000.

TANKÉRE, S.P.C., PRICE, N.B and STATHAM, P.J. **Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea.** Journal of Marine Systems, 25: 269–286, 2000.

TAVARES, T. M. **Distribuição espacial de metais pesados e hidrocarbonetos na atmosfera ao Norte da Baía de Todos os Santos em UFBA.** Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos, Relatório Técnico Final para Petrobrás, Tomo XI, UFBA, Salvador, Bahia, 1996.

TAVARES, T. M. **Contaminação química do ambiente marinho. Em Baía de Todos os Santos, Diagnóstico Sócio-Ambiental e Subsídios para a sua Gestão.** Cap. 6. Salvador, Germen/UFBA-NIMA, Polograph, 224p, 1997.

TÜRKMEN, M.; TÜRKMEN, A.; TEPE, Y.; TÖRE, Y.; ATES, A. **Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas.** Food Chemistry 113: 233–237, 2009.

VAN DER GEEST, H. G.; PAUMEN, M. L. **Dynamics of metal availability and toxicity in historically polluted floodplain sediments.** Science of the Total Environment, 40: 419-425, 2008.

WAGNER, A; BOMAN, J. **Biomonitoring of trace elements in Vietnamese freshwater mussels.** Spectrochimica Acta Part B 59:1125– 1132, 2003.

WU, G. H.; CAO, S. S.; CHEN, S. R. and CAO, F. T. **Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China.** Environ Monit Assess. 173:917–928, 2011.

YUAN, C.; SHI, J.; HE, B.; LIU, J.; LIANG, L.; JIANG, G. **Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China sea by ICP-MS with sequential extraction.** Environmental International, 30:769-783, 2004.

ZHU, L.; XU, J.; WANG, F. and LEE B. **An assessment of selected heavy metal contamination in the surface sediments from the South China Sea before 1998.** Journal of Geochemical Exploration 108. pp. 1–14, 2011.

13. APÊNDICE I: PLANILHA DE CAMPO PARA COLETA DE SEDIMENTOS DE MESOLITORAL E BIOTA COMESTÍVEL – PERÍODO: VERÃO/2011

N°	NOME DA ESTAÇÃO	GPS OU Km	AMOSTRA ORGÂNICA	AMOSTRA INORGÂNICA	PROFUNDIDADE	DATA	HORÁRIO
		LATITUDE: LONGITUDE: Km (I): Km (F)					

DESCRIÇÃO GERAL DO LOCAL DE AMOSTRAGEM:

ATIVIDADES:

() INDUSTRIAL () PESQUEIRA () LAZER () AGROPECUÁRIA () EMBARCAÇÕES () ESGOTAMENTO SANITÁRIO
 () OUTROS

PRESENÇA DE:

() LIXO () ESGOTO () ANIMAIS () RODOVIA () VEGETAÇÃO () POVOADO () OUTROS

PRESERVAÇÃO DA AMOSTRA NO CAMPO:

TEMPO DECORRIDO ENTRE COLETA E ESTOCAGEM: _____

COLETOR: _____

EQUIPE:

OBSERVAÇÕES:

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
Fang & Yang (2011)	Áreas costeiras no sudeste e oeste de países da Ásia	Sedimento marinho	Digestão com HNO ₃ , H ₂ O ₂ e HF e determinações por AAS com corretor Zeeman (Hitachi Z8000)	Cd: 0,13 - 0,89; Cr: 0,09 - 96,0; Cu: 3,00 - 148; Ni: 1,00 - 37,4 Pb: 1,00 - 111; Zn: 4,00 - 595 (mg kg⁻¹, peso seco)	-
Zhu et al. (2011)	Mar do Sul da China	Sedimento superficial	Determinações por ICP-MS	Pb: 4,18 - 58,7 (23,6±8,93); Zn: 10,7 - 346 (87,4±47,7); Cu: 5,29 - 122 (38,1±24,6); V: 0,03 - 148 (78,0±37,0); Cr: 4,48 - 589 (105±86); Cd: 0,08 - 2,14 (0,40±0,40) Sc: 0,33 a 20,6 (10,6±4,4) (mg kg⁻¹, peso seco)	-
de Souza et al. (2011)	Baía de Todos os Santos (BTS, BA – Brasil)	<i>Crassostrea rhizophorae</i>	Determinações por ICP-OES e Hg por análise direta de mercúrio	Al: 86,5- 939 ; As: 0,79 - 11,5; Cd: 0,02 - 13,7 Cr: 0,02 - 1,53; Cu: 13,7 - 602; Fe: 152 - 644; Hg: 0,04 - 0,16; Mn: 5,27 - 28,2; Pb: 1,31 - 9,89; Se: 0,74 - 68,6; Sr: 0,74 -68,6; Sr: 27,1 - 95,8; V: 0,11 - 6,23; Zn: 901 - 2976 (µg g⁻¹, peso seco)	-
		<i>Anomalocardia brasiliiana</i>		Al: 73,5 - 1660; As: 1,35 - 15,6; Cd: 0,05 - 0,74; Cr: 0,02 - 2,57; Cu: 1,03 - 48,7; Fe: 122 - 1361; Hg: 0,03 - 0,21; Mn: 6,56 - 316; Pb: 3,09 - 6,76; Se: 1,73 - 21,1; Sr: 40,6 - 132; V: 0,06 - 3,90; Zn: 46,9 - 82,2 (µg g⁻¹, peso seco)	
		<i>Brachidontes exustus</i>		Al: 776 - 1923; As: 1,31 - 6,26; Cd: 0,33 - 1,08; Cr: 0,73 - 2,36; Cu: 24,4 - 53,3; Fe: 484 - 1448; Hg: 0,03 - 0,15; Mn: 2,80 - 119; Pb: 5,81 - 7,39; Se: 2,16 - 5,34; Sr: 40,1 - 228; V: 0,77 - 2,97; Zn: 42,7 - 56,2 (µg g⁻¹, peso seco)	
Espinoza-Quiñones et al. (2010)	Rio São Francisco (PR, Brasil)	Músculos, fígado e gônadas de espécies de peixes	Digestão das amostras com HNO ₃ e H ₂ O ₂ e determinações por SR-TXRF (fluorescência de raios X por reflexão total por adição síncronon).	P: 30,3 – 74; S: 51 – 161; K: 255 – 710; Ca: 43 – 168; Cr: 0,23 – 4,8; Mn: 0,26 – 2,39; Fe: 4,8 – 40; Cu: 0,15 – 0,64; Zn: 3,9 – 19; Br: 0,51 – 3,19 e Rb: 2,5 – 5,9 (mg kg⁻¹, peso úmido)	

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
Lattuafa et al. (2009)	Criciúma (SC, Brasil)	Água e <u>sedimento</u> de rio	Digestão com HNO ₃ e HClO ₄ e posterior adição de padrão interno. Determinações por TXRF.	Fe: 34 – 142; Mn: 0,085 – 1,1; Zn: 0,59 – 1,3; Ni: 0,73 – 8,7; Cd: 1,6 – 3,6 e Pb: 51 – 108 (mg kg⁻¹, peso seco)	-
Türkmen et al. (2009)	Mar Egeu e Mar Mediterrâneo	Peixe (músculo e fígado) (12 espécies diferentes)	Digestão com HNO ₃ em forno de micro-ondas e determinações por ICP-AES	Cd: <0,01–0,39; Co: <0,01–0,45; Cr: 0,07–1,48; Cu: 0,51–7,05; Fe: 9,18–136; Mn: 0,18–2,78; Ni: 0,03–1,72; Pb: 0,21–1,28; Zn:3,51– 53,5 (mg kg⁻¹, peso úmido)	-
Maanan (2008)	Costa Atlântica do Marrocos	Mexilhões (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	Metais totais por digestão ácida dos tecidos macios com HNO ₃ em bombas de digestão em estufa e determinações por AA (forno de grafite): Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn. Pb por ICP-MS e Hg por vapor frio.	Zn: 112,6-612,3; Cu: 4,35 - 142,2; Ni: 12,70 - 94,3; Cd: 1,33 - 25,3; Mn: 8,74 - 34,8; Hg: 0,02 - 2,3; Cr: 3,97 - 20,6; Pb: 0,50 - 34,2 (mg kg⁻¹, peso seco)	-
Maanan (2008) Moreira and Fazza (2008)	Costa Atlântica do Marrocos Limeira (SP)	Vôngoles (<i>Venerupis decussatus</i>)	Metais totais por digestão ácida dos tecidos macios com HNO ₃ em bombas de digestão em estufa e determinações por AA (forno de grafite): Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn. Pb por ICP-MS e Hg por vapor frio. Digestão realizada utilizando o método USEPA 3050B. Adição de padrão interno de Ga após a digestão e secagem com lâmpada de infravermelho. Determinações por SR-TXRF.	Zn: 67,2 - 157,3; Cu: 6,2 - 18,3; Ni: 14,6 - 34,2; Cd:1,4 - 3,7; Mn: 12,1 - 27,8; Hg: 0,08 - 0,58; Cr: 4,3 - 15,3; Pb: 1,2 - 6,7 (mg kg⁻¹, peso seco)	- Cr, Cu, Ni e Zn: 0,03 Pb: 0,11 Al: 4,54 Fe: 0,02 (mg kg⁻¹)
		Ostras (<i>Crassostrea gigas</i>)		Zn: 28,25-672,4; Cu: 3,64 - 42,1; Ni: 6 - 37,4; Cd:0,67 - 9,4; Mn: 5,37 - 38,9; Hg: 0,08 - 0,84; Cr: 1,2 - 15,3; Pb: 1,2 - 7,4 (mg kg⁻¹, peso seco)	
		Sedimento		Cr: 4 – 431; Zn: 17 – 5276; Cu: 3 – 38; Ni: < 0,03 – 43; Pb:4 – 27; Al: 982 – 2479 e Fe: 8056 - 37038 (mg kg⁻¹, peso seco)	
Hamed and Emara (2006)	Golfo de Suez (Mar Vermelho)	Fração fina (< 0,75 mm, principalmente areia) de sedimentos superficiais (5 cm)	Digestão com HNO ₃ /HClO ₄ /HF e análises por AA (chama)	Cu: 8,65–12,16; Zn: 51,78–58,06; Pb: 36,52–42,15; Cd: 3,23–3,98; Cr: 9,03–12,75; Ni: 34,31–49,63; Mn: 3,28–4,56; Fe: 64,20–70,22 (µg g⁻¹)	-
		Bivalve (<i>Barbatus barbatus</i>)	Digestão do tecido macio com HNO ₃ em recipiente fechado em estufa e análises por AA (chama)	Cu: 3,70-10,07; Zn: 69,54-163,69; Pb: 7,62-37,81; Cd: 0,69-2,37; Cr: 1,99-4,82; Ni: 5,88-14,57; Mn: 62,79-110,33; (µg g⁻¹) Fe: 0,88-2,74 (mg g⁻¹)	-

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
Negri et al. (2006)	Antártica (McMurdo Station)	Fração fina (< 2mm) de sedimentos de fundo (5cm)	Digestão ácida com HCl/HNO ₃ /HF e determinações por ICP-AES. As (geração de hidretos) e Hg (vapor frio)	Cu: 1,3±0,1 a 94±2; Zn: 92±3 a 152±3 Cd: 0,09±0,01 a 0,40±0,03; Pb: 3,7±0,1 a 57±3 As: 0,86±0,01 a 6,9 ±0,1 Hg: 0,002±0,001 a 0,074±0,005 (mg kg⁻¹)	-
		Tecido macio do bivalve adulto (10 cm) <i>(Laternula elliptica)</i>	Digestão ácida com HNO ₃ /HClO ₄ e determinações por ICP-AES. As por geração de hidretos e Hg por vapor frio	Cu: 9,9±0,7 a 350±34; Zn: 124±9 a 239±21; Cd: 18±2 a 38±3; Pb: 1,4±0,2 a 5,3±0,2; As: 12±1 a 27±1; Hg: 0,15±0,01 a 0,20±0,01 (mg kg⁻¹)	-
e Silva et al. (2006)	Natal (RN, Brasil)	Bivalves (<i>Crassostrea rhizophorae</i> , <i>Mytella charruana</i> , <i>Anomalocardia brasiliana</i> , <i>Anadara ovalis</i> e <i>Phacoides pectinata</i>) e berbigões (<i>Fistulobalanus citerosum</i> , <i>Balanus amphitrite</i>)	Metais totais por digestão ácida dos tecidos macios com HNO ₃ em bombas de digestão em estufa e determinações por AA (chama)	Zn: 62,1-193; Cu: 6,10 – 164; Cd: 1,35-2,14 Fe: 247-1275; Mn: 10,1-86,5; Ni: 1,79-15,3 (µg g⁻¹, peso seco)	-
Buccolieri et al. (2006)	Golfo de Taranto, Mar Jônico, sul da Itália	Sedimentos de fundo (0-5 cm)	Digestão ácida em forno de micro-ondas com HCl/HNO ₃ /HF e determinação por ICP-AES	Al: 36866-72020; Cr: 80,7-102,8; Cu: 42,4-52,3 Fe: 26313-36098; Hg: 0,04-0,41; Mn: 552-2826 Ni: 47,9-60,8; Pb: 44,7-60,4; Ti: 2343-3876 Zn: 86,8-129,0 (µg g⁻¹, peso seco)	-
Pletsch (2006)	Baía de Todos os Santos e Litoral Norte (BA – Brasil)	Fração fina (200 mesh) de sedimento do mesolitoral	Digestão com HNO ₃ e H ₂ O ₂ 30%, a quente e determinação por ICP-MS (Élan 6000, Perkin-Elmer-Sciex)	Sn: 0,69 - 5,0; Al: 1043 - 25841; Fe: 1025 - 34665; Cr: 2,1 - 50,6; Zn: 2,61 - 178; Cu: 0,75 - 195; Pb: 1,39 - 75,4; Mn: 16,7 - 883; Hg: 0,2 - 1,0 (mg kg⁻¹, peso seco)	Sn: 0,6 Hg: 0,2 Cd: 0,2 (mg Kg⁻¹)

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
CONSÓRCIO BTS HYDROS CH2M HILL (2004)	Baía de Todos os Santos (BA – Brasil)	Sedimento de infralitoral (verão)	Metais totais: extração com HNO ₃ conc. Fração biodisponível: extração com HCl. Determinações por ICP-MS. Hg e As por vapor frio ou geração de hidretos	Fe: 936-29048; Mn: 39,8 - 2456; Cr: 1,9 - 40,5 Cu: 0,725 - 489; Zn: 1,7 - 108; Cd: 0,011 - 1,017 Pb: 0,76 - 54,1; As: 0,87 - 56,9 (mg kg⁻¹, peso seco) Hg: 14 - 146 (µg kg⁻¹, peso seco)	-
		Sedimento de mesolitoral (verão)		Fe: 122-2410; Mn: 1,25-259; Cr: 0,1-2,45 Cu: 0,46-7,06; Zn: 0,97-14,77; Cd: 0,01-0,36 Pb: 0,58-8,68; As: 0,427 - 278; (mg kg⁻¹, peso seco) Hg: 0,017-0,055 (µg kg⁻¹, peso seco)	
		<i>Anomalocardia brasiliana</i> (papa-fumo), <i>Macoma constricta</i> (pé-de-galinha), <i>Mytella guianensis</i> (sururu), Crustáceos: <i>Ucides cordatus</i> (caranguejo), <i>Callinectes</i> sp. (siri)	Digestão dos tecidos macios com HNO ₃ em blocos de digestão e finalizada com H ₂ O ₂ . Determinações por ICP-MS.	Cr: 0,105-4,950; Mn: 1,2-74,3; Fe: 13-683 Cu: 1,2-172,5; Zn: 8,2-742,3; As: 0,035-1,780 Cd: 0,009-2,977; Pb: 0,08-1,88 Hg: <0,004-0,314 (ppm, peso úmido)	-

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
Wagner and Boman (2003)	Parte norte do Vietnã	Músculo e fígado de peixes de água doce	Digestão com HNO ₃ por microondas Determinações por TXRF.		
El-Sikaily (2004)	Costa egípcia do Mar Mediterrâneo e do Mar Vermelho	<i>Bivalves (Modiolus auriculatus and Donax trunculus)</i>	Digestão em recipiente de teflon à temperatura ambiente, completada por digestão em bloco de aquecimento. Determinações de metais por AAS (Spectr AA-10 plus Varian) chama com corretor de deutério.	Cd: 0,34 ± 0,18; Co: 1,51 ± 0,39; Cu: 8,83 ± 4,91; Fe: 142,68 ± 67,97; Mn: 7,95 ± 2,79; Ni: 2,85 ± 0,83; Pb: 0,90 ± 0,17; Zn: 14,14 ± 2,58; (µg g⁻¹, peso úmido)	Cd: 0,006 Co: 0,009 Cu: 0,008 Fe: 0,007 Mn: 0,006 Ni: 0,009 Pb: 0,01 Zn: 0,004 (µg g⁻¹)
		<i>Brachiodonates</i> sp		Cd: 0,70 ± 0,17; Co: 2,18 ± 0,95; Cu: 5,95 ± 1,57; Fe: 45,83 ± 46,65; Mn: 4,81 ± 1,36; Ni: 3,33 ± 1,36; Pb: 1,46 ± 0,14; Zn: 17,39 ± 3,98 (µg g⁻¹, peso úmido)	
Queralt et al. (1999)	Plataforma costeira do Oceano Atlântico, próximo a Lisboa (PT).	Sedimentos siltosos (infralitoral)	Digestão por micro-ondas (500 W) em bombas de teflon, com HNO ₃ , HF e Ga como padrão interno. Determinações de metais por TXRF (EXTRA-II TXRF Spectrometer _Atomika) e RIXRF (Radioisótopos Induzidos por Fluorescência de Raios X)	V: 76-375; Cr: 14-83; Mn: 389-2859; Ni: 5,8-32; Zn: 59-237; As: 7,2-22; Rb: 36-103; Sr: 131-281; Pb: 31-102 (µg g⁻¹)	-
Tavares (1997)	Baía de Todos os Santos e Salvador (BA-Brasil)	Sedimento de infralitoral	Digestão dos tecidos macios com HNO ₃ em bombas de teflon, revestidas de aço e determinação por ICP-AES, AA (forno de grafite). As: digestão em béquer com HNO ₃ /HClO ₄ e análise por AA (geração de hidretos).	Cd: 0,01 - 2,16; Pb: 3,4 - 618; Cu: 1 - 11729; Mn: 24 - 1115; Cr: 4,4 - 120; As: 3,59 - 78 (µg g⁻¹, peso seco)	-
		Sedimento de mesolitoral		Cd: 0,01 - 1,189; Pb: 2,00 - 120; Cu: 0,600 - 48,3; Mn: 5,86 - 896; Cr: 11,7 - 141,6; As: 1,67 - 14,37 (µg g⁻¹, peso seco)	

13. APÊNDICE II: Metais em sedimento marinho e em biota no Brasil e em outros locais no mundo (cont.).

REFERÊNCIA	LOCAL	MATRIZES ESTUDADAS	METODOLOGIA ANALÍTICA UTILIZADA	ELEMENTOS ANALISADOS E CONCENTRAÇÕES	LD
Tavares (1996)	Norte da Baía de Todos os Santos (BA-Brasil)	<i>Anomalocardia brasiliiana</i> (A) (papa-fumo ou chumbinho)	Digestão dos tecidos macios com HNO ₃ em bombas de teflon, revestidas de aço e determinação por ICP-AES, AA (forno de grafite). As: digestão em béquer com HNO ₃ /HClO ₄ e análise por AA (geração de hidretos).	Cd: 0,86 - 4,11; Pb: 1,36 - 71,8; Mn: 0,677 - 17,5; Cu: 3,25 - 26,4; As: 2,06 - 4,30 (µg g⁻¹, peso seco)	Pb: 0,02 Cr: 0,002 (µg g⁻¹)
		<i>Macoma constricta</i> (M) (pé-de-galinha)		Cd: 0,18 - 1,22; Pb: 5,30 - 25,2; Mn: 1,95 - 27,1; Cu: 9,86 - 122,5 (µg g⁻¹, peso seco)	Cr: 0,002 (µg g⁻¹)
		<i>Brachidontes exustus</i> (B) (sururu de pedra)		Cd: 0,25 - 2,89; Pb: 22,5 - 33,7; Mn: 4,28 - 59,3; Cu: 9,86 - 122,5; As: 0,91 - 2,39 (µg g⁻¹, peso seco)	Cr: 0,002 (µg g⁻¹)
		<i>Littorina</i> sp (L)		Cd: 0,70 - 1,68; Pb: 33,0 - 70,5; Mn: 9,04 - 55,4; Cu: 16,0 - 77,1 (µg g⁻¹, peso seco)	Cr: 0,002 (µg g⁻¹)
		Fração fina (200 mesh) de sedimento fundo (2,0 cm) do infralitoral	Digestão com HNO ₃ em bombas de teflon, revestidas de aço e determinação por ICP-AES, AA (forno de grafite). As: adição de H ₂ SO ₄ e HClO ₄ após 2h de digestão e análise por AA (geração de hidretos)	Cd: 0,01 - 2,16; Pb: 22,7 - 618; Cu: 5,84 - 99,8; Mn: 121 - 1115; Cr: 13,4 - 94,7; As: 2,79 - 85,12 (µg g⁻¹, peso seco)	-
		Fração fina (200 mesh) de sedimento do mesolitoral		Cd: 0,010-0,194; Pb: 29,8-119; Cu: 2,63-230; Mn: 7,71 - 608; Cr: 5,08 - 55,1; As: 0,93 - 14,37 (µg g⁻¹, peso seco)	-

13. APÊNDICE III: TÁBUAS DE MARÉ PARA JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2011

REFERÊNCIA: PORTO DE SALVADOR (ESTADO DA BAHIA)

Latitude: 12°57,9'S

Longitude: 038°31,0'W

MÊS	DATA	HORÁRIO	ALTURA (m)	HORÁRIO	ALTURA (m)
JANEIRO	17 (segunda)	08h 06min	0,5	14h 17min	2,2
	18 (terça)	08h 51min	0,4	15h 02min	2,3
	19 (quarta)	09h 32min	0,2	15h 47min	2,5
	20 (quinta)	10h 11min	0,2	16h 28min	2,6
	21 (sexta)	10h 53min	0,2	17h 11min	2,6
	22 (sábado)	11h 32min	0,2	17h 54min	2,6
	24 (segunda)	12h 56min	0,4	19h 23min	2,3
FEVEREIRO	03 (quinta)	10h 04min	0,3	16h 15min	2,4
	04 (sexta)	10h 34min	0,3	16h 49min	2,4
	05 (sábado)	11h 02min	0,3	17h 19min	2,4
	07 (segunda)	12h 02min	0,5	18h 21min	2,2
	08 (terça)	12h 38min	0,6	18h 56min	2,1
	09 (quarta)	13h 15min	0,7	19h 39min	1,9
	10 (quinta)	14h 09min	0,8	20h 38min	1,7
	11 (sexta)	15h 28min	0,9	21h 58min	1,7
	14 (segunda)	06h 58min	0,7	13h 04min	2,0
	15 (terça)	07h 49min	0,5	13h 58min	2,2
	16 (quarta)	08h 32min	0,3	14h 45min	2,4
	17 (quinta)	09h 23min	0,1	15h 39 min	2,9
	18 (sexta)	10h 00min	0,0	16h 17min	3,0
	21(segunda)	11h 54min	0,2	18h 21 min	2,7
	22 (terça)	12h 32min	0,5	19h 08 min	2,4
	23 (quarta)	13h 13min	0,7	20h 02 min	2,2
24 (quinta)	14h 08min	1,0	21h 15 min	1,9	
MARÇO	1° (terça)	08h 04min	0,6	14h 08 min	2,2
	02 (quarta)	08h 39min	0,4	14h 47 min	2,3
	03 (quinta)	09h 08min	0,4	15h 19 min	2,4
	04 (sexta)	09h 39min	0,3	15h 53 min	2,5
	07 (segunda)	11h 06min	0,3	17h 21 min	2,4
	08 (terça)	11h 38min	0,4	17h 53 min	2,2
	15 (terça)	06h 30min	0,8	12h 38 min	2,0
	16 (quarta)	07h 23min	0,5	13h 32 min	2,3
	17 (quinta)	08h 08min	0,3	14h 21 min	2,5
	18 (sexta)	08h 51min	0,2	15h 06 min	2,7

Adaptado de: <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/40135Jan2011.htm>

<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/40135Fev2011.htm>

<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/40140Mar2011.htm>

13. APÊNDICE IV: Metais e As em sedimento do mesolitoral da BTS ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) - Granulometria: $< 0,080$ mm (< 185 mesh).

ESTAÇÃO	COORDENADAS	METAIS (mg g^{-1} , peso seco)									
	GEOGRÁFICAS	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
ACUPE	12°39'33,60" S	5,922 ± 1,925	< 31,45	23,44 ± 2,52	< 1,301	131,4 ± 6,48	18,61 ± 1,80	34,32 ± 0,94	< 1,716	72,25 ± 1,63	82,61 ± 2,20
	38°44'39,00" W										
BAIACÚ	12°59'36,00" S	0,413	< 31,45	1,015	< 1,301	26,15 ± 2,00	3,792 ± 1,490	13,37 ± 0,68	< 1,716	54,66 ± 1,32	47,93 ± 1,79
	38°42'22,20" W										
CABUÇÚ	12°45'47,40" S	0,413	< 31,45	1,015	< 1,301	22,40 ± 3,27	1,416	0,427	< 1,716	35,8 ± 2,00	1,193
	38°45'13,20" W										
COQ. GRANDE	12°43'33,60" S	0,413	< 31,45	24,89 ± 3,42	< 1,301	306,0 ± 4,53	11,03 ± 2,410	6,968 ± 1,234	< 1,716	132,8 ± 2,2	46,03 ± 2,92
	38°32'9,60" W										
ILHA DAS FONTES	12°41'22,80" S	0,413	< 31,45	4,754 ± 2,072	< 1,301	12,46 ± 1,68	3,002 ± 0,580	0,427	< 1,716	13,25 ± 0,92	13,80 ± 2,65
	38°38'31,20" W										
ILHA DO BARÃO	13° 3'19,80" S	4,136 ± 1,034	< 31,45	5,509 ± 2,072	< 1,301	16,67 ± 0,84	4,962 ± 0,918	39,36 ± 0,52	< 1,716	15,10 ± 0,83	16,00 ± 1,32
	38°48'3,00" W										
ILHA DO PATY	12°42'32,40" S	0,413	< 31,45	8,229 ± 1,228	< 1,301	37,06 ± 0,77	2,951 ± 0,831	5,202 ± 0,400	< 1,716	23,78 ± 7,28	17,34 ± 2,58
	38°37'36,00" W										
MADRE DE DEUS	12°44'20,60" S	0,413	< 31,45	4,272 ± 1,388	< 1,301	22,00 ± 0,70	2,216 ± 0,946	0,427	< 1,716	18,18 ± 0,72	12,29 ± 2,58
	12°44'20,60" S										
MAPELE	38°37'17,00" W	12,98 ± 2,75	< 31,45	14,33 ± 3,58	< 1,301	381,3 ± 6,7	13,52 ± 2,57	13,40 ± 1,40	< 1,716	242,3 ± 2,8	37,17 ± 2,12
	12°46'5,58" S										
PONTA DO PASSÉ	38°26'30,12" W	0,413	< 31,45	4,956 ± 1,801	< 1,301	19,77 ± 1,80	6,713 ± 1,419	0,427	< 1,716	26,63 ± 1,77	18,57 ± 1,50
	12°43'35,40" S										
SÃO BRÁS	38°31'45,60" W	12,10 ± 2,44	< 31,45	26,85 ± 3,18	< 1,301	108,9 ± 4,9	23,78 ± 2,28	41,13 ± 1,23	< 1,716	58,85 ± 2,33	90,13 ± 2,84
	12°36'36,00" S										
SÃO F. DO CONDE	38°43'39,00" W	0,413	< 31,45	16,11 ± 3,97	< 1,301	78,86 ± 7,23	6,819 ± 0,890	28,73 ± 2,38	< 1,716	94,82 ± 2,96	49,28 ± 8,51
	12°37'23,40" S										

13. APÊNDICE V: Metais e As em bivalves ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) nas estações de amostragem.

ESTAÇÃO	COORDENADAS GEOGRÁFICAS	MOLUSCO (NOME POPULAR)	METAIS EM MOLUSCOS BIVALVES ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco)							
			As	Cu	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
ACUPE	12°39'33,60" S	SURURÚ	0,3885	6,949 ± 1,78	42,25 ± 7,42	3,733 ± 0,876	0,7971	1,435 ± 0,987	30,77 ± 4,87	29,44 ± 2,54
	38°44'39,00" W									
BAIACÚ	12°59'36,00" S	PAPA-FUMO	0,5261	8,761 ± 1,10	21,24 ± 1,24	7,638 ± 1,234	0,9791	0,391	58,87 ± 3,36	46,91 ± 3,12
	38°42'22,20" W	SURURÚ	0,3885	1,460	3,261	5,509 ± 1,235	0,7971	0,2939	27,75 ± 1,76	23,63 ± 1,85
CABUÇÚ	12°45'47,40" S	PÉ-DE-GALINHA	7,299 ± 1,54	224,5 ± 12,7	43,27 ± 3,21	17,52 ± 4,23	3,798 ± 0,617	1,010 ± 0,214	120,9 ± 5,74	27,97 ± 2,34
	38°45'13,20" W									
ILHA DAS FONTES	12°41'22,80" S	SURURU	0,3885	33,38 ± 2,34	32,23 ± 2,87	10,27 ± 1,78	0,7971	1,438 ± 0,576	63,34 ± 3,28	44,29 ± 3,46
	38°38'31,20" W									
ILHA DO BARÃO	13° 3'19,80" S	PAPA-FUMO	0,5261	7,214 ± 2,52	61,68 ± 5,88	6,238 ± 0,542	0,9791	3,300 ± 0,564	83,57 ± 4,21	45,99 ± 1,24
	38°48'3,00" W	SURURÚ	2,253 ± 0,557	7,227 ± 1,23	13,30 ± 1,07	5,596 ± 1,122	0,7971	0,2939	39,84 ± 1,89	30,39 ± 1,32
ILHA DO PATY	12°42'32,40" S	PÉ-DE-GALINHA	1,254 ± 0,87	84,52 ± 3,19	9,493 ± 1,02	11,22 ± 1,21	4,089 ± 1,020	0,2195	50,31 ± 3,22	90,43 ± 3,12
	38°37'36,00" W									
JIRIBATUBA	13° 3'18,00" S	SURURÚ	11,17 ± 0,67	11,98 ± 0,79	19,88 ± 1,78	5,905 ± 0,105	0,6019 ± 1,430	2,302 ± 0,154	75,86 ± 1,42	39,63 ± 1,32
	38°47'45,60" W									
MADRE DE DEUS	12°44'20,60" S	PAPA-FUMO	0,5261	26,29 ± 1,73	173,6 ± 14,5	7,054 ± 1,006	0,9791	0,4318 ± 0,022	132,1 ± 11,3	73,33 ± 10,10
	38°37'17,00" W	PÉ DE GALINHA	0,5165	152,1 ± 10,5	18,34 ± 1,03	7,197 ± 0,231	0,8209	0,2195	43,97 ± 3,78	48,27 ± 2,17
MAPELE	12°46'5,58" S	SURURÚ	0,3885	65,69 ± 2,40	55,04 ± 2,15	7,811 ± 1,031	0,7971	0,2939	122,3 ± 7,78	40,62 ± 2,76
	38°26'30,12" W									
SÃO BRÁS	12°36'36,00" S	SURURÚ	0,3885	35,05 ± 2,78	64,21 ± 2,32	12,48 ± 1,06	0,7971	0,2939	119,7 ± 9,15	62,94 ± 2,76
	38°43'39,00" W									
S. F. DO CONDE	12°37'23,40" S	SURURÚ	0,3885	27,86 ± 12,17	35,13 ± 2,07	8,503 ± 1,021	0,7971	1,095 ± 0,103	53,03 ± 3,21	37,66 ± 1,15
	38°41'1,20" W									
SURURÚ (<i>Brachidontes exustus</i>)										
PAPA-FUMO (<i>Anomalocardia brasiliana</i>)										
PÉ-DE-GALINHA (<i>Macoma constricta</i>)										