

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA E NOS SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS COSTEIROS NO ENTORNO DO COMPLEXO
INDUSTRIAL DO SUPERPORTO DO AÇU (SÃO JOÃO DA BARRA, RJ)

LETÍCIA DE SOUZA GOMES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
AGOSTO - 2016

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA E NOS SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS COSTEIROS NO ENTORNO DO COMPLEXO
INDUSTRIAL DO SUPERPORTO DO AÇU (SÃO JOÃO DA BARRA, RJ)

LETÍCIA DE SOUZA GOMES

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
AGOSTO – 2016

CONCENTRAÇÃO DE METAIS NA ÁGUA E NOS SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS COSTEIROS NO ENTORNO DO COMPLEXO
INDUSTRIAL DO SUPERPORTO DO AÇU (SÃO JOÃO DA BARRA, RJ)

LETÍCIA DE SOUZA GOMES

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 25 de agosto de 2016.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Paulo Pedrosa Andrade – UENF

Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho – UENF

Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani – NUPEM/UFRJ

Prof. Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão – Orientador – UENF

Dedico este trabalho ao meu padrinho, Francisco, que me incentivou e apoiou durante toda a minha vida, sendo o meu exemplo e a minha inspiração para chegar até aqui. Essa vitória é nossa!

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo o apoio, amor e incentivo, em especial minha avó Maureni, meus pais (Marta e João) e a minha tia Rogéria. Amo vocês.

A minhas primas Laís, Lorena e Tamires, por estarem comigo em todos os momentos, por sempre acreditarem em mim e torcerem pelo meu sucesso.

Ao meu namorado Maicon, pela compreensão, amor e por sempre estar ao meu lado quando eu mais preciso. Obrigado por ser esse companheiro, e acima de tudo um amigo.

Ao meu orientador, Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão, pela oportunidade, paciência e por todo o ensinamento e experiência compartilhados durante esse tempo. Foi um prazer trabalhar com você.

Ao professor Carlos Eduardo Veiga de Carvalho, por toda ajuda e amizade durante esses quase seis anos, que com certeza foram de muito aprendizado. Agradeço também pela orientação e ajuda durante todos os campos, e pelos lanches preparados com muito carinho e que voltavam para casa intactos.

As alunas Thaís e Luísa, sem as quais eu não conseguiria executar esse projeto. Obrigada por toda ajuda e momentos de descontração. Vocês tornaram o trabalho no laboratório muito mais prazeroso.

Ao Alex e seus ajudantes, que não só nos levavam até o local dos campos, como também nos ajudavam e muito em toda coleta das amostras. Vocês foram fundamentais na execução desse trabalho.

Aos alunos da disciplina de Oceanografia que me ajudaram durante todos os campos.

Aos colegas do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) Thiago Rangel, Diogo Quitete, Bráulio Cherene e Alcemir pela boa vontade em me ajudar todas as vezes em que precisei e por me socorrerem nos momentos de desespero.

A todos os amigos da UENF, em especial Thaisy Castro Leite, pela amizade durante todos esses anos. Você é uma pessoa incrível que com certeza eu levarei para toda vida.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação de Ecologia e Recursos Naturais, por terem transmitido de forma tão eficaz um pouco das suas experiências e ensinamentos.

Aos professores Paulo Pedrosa e Maurício Mussi Molisani por aceitarem participar da banca examinadora dessa dissertação.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais pelo apoio logístico e estrutura para execução das análises.

A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

"Para se ter sucesso, é necessário amar de verdade o que se faz. Caso contrário, levando em conta apenas o lado racional, você simplesmente desiste. É o que acontece com a maioria das pessoas."

Steve Jobs

SUMÁRIO

RESUMO.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	8
1.1. Metais no ambiente aquático	9
1.2. Contaminação ambiental por portos	10
1.3. Porto do Açu	11
2. JUSTIFICATIVA.....	13
3. OBJETIVO	14
3.1. Objetivos específicos	14
4. HIPÓTESE.....	14
5. ÁREA DE ESTUDO	15
6. MATERIAL E MÉTODOS	15
6.1. Amostragem.....	15
6.2. Análises físico-químicas e preparação das amostras	18
6.3. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	18
6.4. Determinação da concentração de MPS	18
6.5. Determinação das concentrações de metais	19
6.5.1. Determinação de metais por ICP-OES	20
6.6. Análise de conteúdo de carbonato.....	22
6.7. Determinação da fração fina do sedimento.....	22
6.8. Análises Estatísticas	22
7. RESULTADOS	23
7.1. Coluna d' água.....	23
7.1.1. Concentração de metais na fração dissolvida.....	28
7.2. Sedimentos	41
7.2.2. Concentração de metais fracamente ligados ao sedimento.....	48

8. DISCUSSÃO.....	56
8.1. Coluna d'água.....	56
8.2. Metais no MPS.....	58
8.3. Sedimentos.....	61
9. CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
ANEXO.....	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Empresas do Complexo Industrial do Ponto do Açú (Fonte: Site da Prumo).
..... 13
- Figura 2.** Mapa da amostragem de água (círculos) e sedimentos (quadrados) nas regiões controle sul (CS) e norte (CN), próxima ao píer (PP), afastada do píer (AP) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2). 17
- Figura 3.** Draga utilizada para coleta de sedimentos..... 17
- Figura 4.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de pH das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....25
- Figura 5.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de saturação de oxigênio das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.25
- Figura 6.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de condutividade elétrica das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.26
- Figura 7.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de temperatura das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.26
- Figura 8.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de MPS das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....27
- Figura 9.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de alcalinidade das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.27
- Figura 10.** Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de COD das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....28

- Figura 11.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.29
- Figura 12.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.30
- Figura 13.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.30
- Figura 14.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.31
- Figura 15.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.32
- Figura 16.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 2. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.32
- Figura 17.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 2. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas

amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.33

Figura 18. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Al na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....35

Figura 19. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....36

Figura 20. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cr na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....36

Figura 21. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....37

Figura 22. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Fe na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....37

Figura 23. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....38

Figura 24. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ni na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....39

- Figura 25.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....39
- Figura 26.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....40
- Figura 27.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.....40
- Figura 28.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.....41
- Figura 29.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de carbonato das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).42
- Figura 30.** Distribuição granulométrica das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).43
- Figura 31.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na fração móvel das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).....44
- Figura 32.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Al, (B) Cd, (C) Cu e (D) Pb nos sedimentos das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).....45
- Figura 33.** Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Ba, (B) Cr, (C) Ni e (D) Zn nos sedimentos das regiões controle (Controle, n=2),

próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).....46

Figura 34. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Fe, (B) Ti e (C) V nos sedimentos das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).....47

Figura 35. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).49

Figura 36. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).49

Figura 37. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).50

Figura 38. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cd na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).50

Figura 39. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ni na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).51

Figura 40. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).51

Figura 41. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).52

Figura 42. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados

aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).52

Figura 43. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Fe na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).53

Figura 44. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cr na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).53

Figura 45. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Al na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).54

Figura 46. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coordenadas dos pontos de coleta.....	16
Tabela 2. Limites de detecção (LD) dos metais na fração dissolvida.	21
Tabela 3. Limites de detecção (LD) dos metais no MPS.	21
Tabela 4. Limites de detecção (LD) dos metais no sedimento.....	21
Tabela 5. Limites de detecção (LD) dos metais fracamente ligados as partículas de sedimento.	21
Tabela 6. Variação dos valores dos parâmetros físico-químicos, do MPS, alcalinidade e COD da coluna d'água (OD = oxigênio dissolvido, CE = condutividade elétrica, MPS = material particulado em suspensão, DP = desvio padrão, CV = coeficiente de variação). Valores com * apresentaram diferenças significativas entre as coletas ($p < 0,05$).	24
Tabela 7. Parâmetros descritivos de metais na fração dissolvida em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, na coleta de março (Cu, Mn, Pb, V e Zn) e na coleta de outubro (Ba e Ti) de 2015. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.	28
Tabela 8. Parâmetros descritivos de metais na fração particulada em $\mu\text{g.g}^{-1}$	34
Tabela 9. Variação nos valores da distribuição granulométrica e teores de carbonatos nos sedimentos amostrados	42
Tabela 10. Parâmetros descritivos de metais nos sedimentos em $\mu\text{g.g}^{-1}$	44
Tabela 11. Parâmetros descritivos de metais fracamente ligados aos sedimentos em $\mu\text{g.g}^{-1}$	48
Tabela 12. Concentração de metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ no material particulado em suspensão (mínimo-máximo) do presente estudo e de outras regiões costeiras do mundo.	60
Tabela 13. Concentração de metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos sedimentos (mínimo-máximo) do presente estudo e de outras regiões portuárias do mundo.	65
Tabela 14. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nas amostras da fração dissolvida, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança ($n=78$).....	75

Tabela 15. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nas amostras da fração particulada, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança (n=68).....	75
Tabela 16. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança (n=12).....	76

RESUMO

As zonas costeiras estão frequentemente sob pressão antrópica. Uma delas é a atividade portuária, que tem causado bastante preocupação devido aos efeitos negativos que causa no ambiente ao seu redor, tornando-se muitas das vezes uma fonte de poluentes. O Complexo Industrial do Porto do Açú está localizado no município de São João da Barra e está previsto para ser um dos maiores empreendimentos logísticos do país, e devido aos poucos estudos na área, é difícil estimar as consequências que um empreendimento de tal porte trará para o ambiente local. O presente estudo visa caracterizar a coluna d'água e avaliar as concentrações de metais nas frações dissolvida, particulada e no sedimento na área do porto no início de sua operação. Os parâmetros pH, saturação de oxigênio, condutividade elétrica, temperatura, material particulado em suspensão, alcalinidade e carbono orgânico dissolvido, apresentaram valores dentro do padrão esperado para áreas costeiras da região sudeste do Brasil. As concentrações dos metais analisados foram consideradas baixas quando comparadas com outras regiões portuárias altamente poluídas do mundo, o que mostra que as atividades portuárias da região não estão influenciando na concentração de metais no ambiente local, no entanto, o porto ainda se encontra no início de suas operações. Para que a região do Porto do Açú não seja mais uma área contaminada na zona costeira brasileira, é necessário que um programa de monitoramento eficiente seja implantado para que processos de contaminação por metais não venham a ocorrer na região.

Palavras-chaves: Zona costeira; porto; metais; Porto do Açú.

ABSTRACT

Coastal areas are often under anthropogenic pressure. One is the port activity, which has caused great concern due to adverse effects caused to the environment around them, making it much of the time a source of pollutants. The Industrial Complex of Açu Port is located in the municipality of São João da Barra and is expected to be one of the largest logistics projects in the country, and because of the few studies in the area, it is difficult to estimate the consequences of such a size enterprise will bring the local environment. This study aims to characterize the water column and assess the concentrations of metals in the dissolved fraction, particulate and sediment in the port area at the beginning of its operation. The parameters pH, oxygen saturation, electrical conductivity, temperature, suspended particulate matter, alkalinity and dissolved organic carbon, showed values within the standard expected for coastal areas of southeastern Brazil. The metal concentrations examined were considered low compared to other highly polluted port regions, which shows the port area activities are not influencing the concentration of metals in the local environment, however, the port still in the early its operations. For the Açu Port region is no longer a contaminated area in the Brazilian coastal zone, it is necessary that an efficient monitoring program is implemented so that contamination processes for metals will not occur in the region.

Keywords: Coastal areas; port; metals; Açu Port.

1. INTRODUÇÃO

A zona costeira brasileira se estende por mais de 8.500 km voltados para o oceano Atlântico (MMA, 2015) e abriga uma grande variedade de ecossistemas de alta importância ambiental, como manguezais, restingas, lagoas e praias (CASTRO, 2012), que são responsáveis pelo fornecimento de habitats e áreas de reprodução de inúmeros espécimes da flora e fauna brasileira (WWF, 2016).

Porém, este ambiente costeiro encontra-se constantemente ameaçado, pois além da ação da água, do vento e da gravidade que faz com que essa área seja submetida ao processo natural de erosão, ações antrópicas como o desmatamento, o escoamento urbano e a descarga descontrolada de esgoto não tratado em ambientes próximos a zona costeira, aceleram o processo de erosão e contribuem para a degradação deste ambiente (BAPTISTA NETO et al., 2000).

Estas ações antrópicas prejudiciais às áreas costeiras são consequências da superpopulação presente, uma vez que, segundo o IBGE (2010) mais da metade da população brasileira vive dentro de 100 km da costa. E, para dar suporte a esse adensamento populacional, o desenvolvimento de atividades socioeconômicas como agricultura, urbanização, exploração turística e atividades industriais e portuárias, surgem como outras pressões na zona costeira (LACERDA et al., 2002), resultando na contaminação dos ambientes aquáticos, devido o despejo de esgoto urbano e industrial (LOITZENBAUER & MENDES, 2014).

Nos últimos anos, a atividade portuária teve um aumento significativo no Brasil, resultando em construções de novos terminais portuários com o intuito de aumentar as atividades de importação e exportação no país. Em 1995 o setor portuário brasileiro movimentou cerca de 340 milhões de toneladas de carga bruta (BNDS, 2006). Em 2015 a quantidade divulgada pela Agência Nacional de Transportes Aquaviários (ANTAQ) foi quase o triplo, 1.008 milhões de toneladas, fazendo do setor portuário o responsável por mais de 90% das exportações do país (ANTAQ, 2016).

1.1. Metais no ambiente aquático

Os metais estão presentes naturalmente no ambiente, e por fazerem parte de reações biogeoquímicas, eles são transportados entre os compartimentos por processos naturais, no entanto, esses processos muitas vezes são alterados por atividades antrópicas (TAYAB, 1991).

Os metais podem ser liberados de suas fontes naturais por processos de envelhecimento natural que resultam no intemperismo da matriz geológica (NRIAGU, 1989), ou por fontes antropogênicas como atividade de agricultura; descarga de efluentes industriais ou de esgoto; acidentes com resíduos químicos entre outras, que fazem com que sejam carregados através da lixiviação do continente para o ecossistema aquático (VELUSAMY et al., 2014).

Uma vez no ambiente aquático, os metais podem sofrer uma variedade de transformações que alteram sua mobilidade. Alguns metais podem permanecer na água como íons livres ou terem suas espécies solúveis imobilizadas por processos de co-precipitação com espécies dissolvidas ou partículas em água como a matéria orgânica, ou através da formação de espécies insolúveis de metais (BRYAN; LANGSTON, 1992; LIMA et al., 2006).

Outros metais são rapidamente removidos da solução por interação com os componentes do sedimento (TAYAB, 1991), podendo ser adsorvidos por partículas finas onde a superfície de contato é maior, facilitando a agregação dos metais e formar complexos com carbonatos, óxidos de ferro e manganês, carbono orgânico e sulfetos (JENNE, 1976; SALAROLI, 2013). Estes são suportes geoquímicos importantes, pois regulam a mobilidade e a biodisponibilidade do metal, ou seja, a toxicidade do metal de acordo com as condições ambientais (BURUAEM et al., 2012).

Essa tendência dos metais de adsorverem a matéria orgânica e aos sedimentos de fina granulometria, facilita a sua assimilação por organismos, os incorporando a cadeia trófica (LIMA et al., 2006). Pois os sedimentos são locais importantes para a regeneração de nutrientes, onde bactérias constituem os agentes primários da degradação de matéria orgânica e a biomassa formada através da atividade microbiana representa uma importante fonte de nutrientes para os organismos bentônicos (BAPTISTA NETO et al., 2005).

Uma vez no sedimento, os metais podem retornar à coluna d'água através de processos de mudanças nas condições de pH, oxigênio dissolvido, potencial redox e aumento da concentração de ligantes orgânicos na fração dissolvida (TAYAB, 1991). Ao retornarem a coluna d'água, os metais podem ser absorvidos por organismos filtradores através da fração solúvel na água e pela retenção de partículas sólidas (RAINBOW, 2002). A fração dissolvida pode ainda ser absorvida pelos produtores primários, que são fonte de alimento para uma variedade de herbívoros, além disto, ao morrerem estes organismos podem ser consumidos por organismos detritívoros, levando a incorporação desses metais à cadeia trófica (MISHRA et al., 2008).

O transporte de metais no ambiente é dependente de uma série de complexos processos biológicos, geológicos e químicos. Pois os íons metálicos podem associar-se com ligantes orgânicos ou inorgânicos, e em solução ou em partículas. Tendo sua solubilidade aumentada com agentes complexantes e diminuída por precipitação, adsorção e/ou absorção biológica. Além dos parâmetros físico-químicos, como a salinidade, o potencial redox e a hidrologia do sistema, que também podem alterar os níveis de metais de forma direta ou indireta (TAYAB, 1991).

1.2. Contaminação ambiental por portos

Embora os portos tenham grande importância no cenário econômico nacional, a ausência de uma gestão ambiental eficiente tem feito com que suas implantações sejam atribuídas a uma série de efeitos negativos sobre a zona costeira, afetando o meio físico, químico e biológico ao seu redor (CASTRO, 2012).

Impactos como a alteração do transporte de sedimento através da construção de molhes; a poluição devido à produção de resíduos; e a descarga de vários contaminantes como águas residuais, esgoto, petróleo e compostos que são liberados por tintas anti-incrustantes, têm se tornado cada vez mais comuns após a instalação de áreas portuárias (BURUAEM et al., 2012).

Dentre os contaminantes que estão associados com áreas portuárias; alguns metais como Pb, Cd, Ti e V, que não têm função biológica conhecida; têm sido relatados a ser de grande preocupação (BURUAEM et al., 2012), pois sua alta toxicidade, a persistência no ambiente e a não degradabilidade faz com que esses poluentes causem diversos efeitos sobre a fauna e flora local (WANG et al., 2013).

A Baía de Guanabara, localizada no Estado do Rio de Janeiro, é um exemplo de área contaminada com metais através de portos. A região é relatada por diversos autores como um dos ambientes mais poluídos da costa brasileira (LUCA REBELLO, DE et al., 1986; BAPTISTA NETO et al., 2000; VILELA et al., 2004; PEREIRA et al., 2007; MAGALHÃES et al., 2014). Dentre as diversas fontes de poluição existentes na área, como os efluentes domésticos e industriais sem tratamento lançados diretamente na baía, os portos do Rio de Janeiro e o de Niterói nela localizados destacam-se por contribuírem com o aporte de contaminantes metálicos através de suas atividades de reparos de navios, dragagem e embarcações, tornando-se potenciais fontes de poluição para a biota, água e sedimento da região (PEREIRA et al., 2007; MAGALHÃES et al., 2014).

No trabalho de Vilela et al. (2004) realizado no entorno do porto de Niterói, observou-se que as amostras de sedimentos localizadas perto da área portuária continham as maiores concentrações de metais, e que estes eram os mesmos que faziam parte da composição das tintas utilizadas para pintar os navios.

Porém, as áreas com portos abrigados não são as únicas vulneráveis a contaminação. Portos que são classificados como externos, como o de Pecém localizado no estado do Ceará, também agem como fonte de contaminação para o ecossistema aquático ao redor (BURUAEM et al., 2012).

No estudo de Bruruaem et al. (2012), que avaliou a concentração de metais no entorno do porto de Pecém, foi observado que sedimentos próximos ao porto apresentavam um enriquecimento de metais, excedendo os padrões de referência locais.

Para que casos como esses de poluição e degradação ambiental sejam evitados ou pelo menos minimizados, o conhecimento dos processos físicos, geológicos, químicos e biológicos destes ambientes que sofrem ação antrópica direta ou indireta, se faz necessário, pois dão bases para conservação e uso sustentável destes ambientes.

1.3. Porto do Açu

O empreendimento do Complexo Industrial do Porto do Açu (Fig. 1) está localizado no município de São João da Barra - RJ e encontra-se sob a

responsabilidade da empresa Prumo Logística Global S.A., antiga LLX Logística, atualmente controlada pela empresa americana EIG Global Energy Partners (IBRAM, 2014).

Sendo construído desde outubro de 2007, o Complexo Industrial do Porto do Açú encontra-se atualmente em fase de operação, contando com uma área de 90 Km², onde serão instaladas indústrias offshore, pólo metalmeccânico, base de estocagem para granéis líquidos, estaleiros, base para tratamento de petróleo, termoelétricas, pátio logístico, terminal de reparo naval, entre outros (MMX, 2006). Possuindo 17 cais e até 23 m de profundidade, o porto terá capacidade para receber até 47 embarcações simultaneamente, incluindo navios de grande porte, que transportam até 320 mil toneladas de carga (PRUMO, 2013).

O Porto do Açú conta com dois terminais portuários: o Terminal 1 (T1) e o Terminal 2 (T2). O T1 é um terminal offshore dedicado à movimentação de minério de ferro e petróleo (PRUMO, 2013).

O minério que abastecerá o T1 será transportado através de um mineroduto que, partirá da cidade de Alvorada de Minas, no Estado de Minas Gerais e percorrerá um traçado de aproximadamente 500 km. O mineroduto para transporte de polpa de minério até o T1 terá uma capacidade anual de exportação de 26,6 milhões de toneladas (base úmida) de minério em forma de *pellet-feed*. (MMX, 2006).

O T2 é um terminal onshore instalado no entorno de um canal para navegação, que conta com 6,5 km de extensão, 300 metros de largura e profundidade de aproximadamente 10 m em toda a sua extensão, chegando a 14,5 m na sua maior profundidade. O T2 irá movimentar carga de projetos, contêineres, rochas, bauxita, grãos agrícolas, veículos, granéis líquidos e sólidos, carga geral e petróleo. O terminal também abriga uma área dedicada à indústria de suporte às operações de E&P de óleo e gás (PRUMO, 2013).

O Complexo Industrial do Porto do Açú prevê atração de investimentos de US\$ 40 bilhões e geração de 50 mil empregos. A previsão é que o porto movimente até 350 toneladas por ano entre exportações e importações, essa expansão industrial acarretará em um rápido aumento populacional no município de São João da Barra e uma mudança nas características ambientais locais.

Esse estudo faz parte do projeto de pesquisa “Estudos biogeoquímicos de impactos ambientais decorrentes da implantação do Complexo Industrial do Porto do Açú - acúmulo, transporte e incorporação de metais pesados em organismos vivos na Região Costeira do Norte do Estado do Rio de Janeiro”, coordenado pelo Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho e financiado pela FAPERJ.



Figura 1. Empresas do Complexo Industrial do Ponto do Açú (Fonte: Site da Prumo).

2. JUSTIFICATIVA

A implantação e operação do Porto do Açú é uma intervenção antrópica drástica na área costeira da região Norte Fluminense. Desta forma, se faz necessária a caracterização dos ecossistemas que estão sob influência direta e indireta, pois permitirá a formação de um banco de dados fundamental para avaliar danos futuros de sua operação. Pois muitas vezes é difícil estimar a extensão da entrada antropogênica de poluentes em ambientes naturais, devido a falta de dados de suas concentrações no período pré-empresendimento.

A zona costeira do Estado do Rio de Janeiro é alvo de uma série de estudos de monitoramento e caracterização (PEDROSA et al., 2006; FRERET-MEURER et al., 2010; JORGE, 2010), porém se faz necessário um detalhamento na área de

implementação do Porto do Açú, devido à falta de informações atuais sobre as condições ambientais locais.

Desta forma, o presente estudo pretende contribuir com a caracterização da distribuição de metais no ecossistema marinho, tanto na coluna d'água quanto em seus sedimentos ainda no início da operação do porto, para que no futuro seja possível estimar a extensão da influência que o empreendimento do Complexo Industrial do Porto do Açú terá sobre o ambiente regional.

3. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a distribuição de metais na zona costeira da área de implementação do Complexo Industrial do Porto do Açú visando estabelecer as concentrações, a biodisponibilidade e a variabilidade espacial e temporal encontrada no início da operação do empreendimento.

3.1. Objetivos específicos

- Estabelecer os parâmetros, como pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura, alcalinidade e COD;
- Determinar a distribuição espacial do material particulado em suspensão;
- Determinar as concentrações de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn em amostras de sedimento superficial, MPS e águas de superfície da região do Porto do Açú;
- Avaliar a biodisponibilidade de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn nos sedimentos.

4. HIPÓTESE

Como reflexo da baixa atividade antrópica com potencial poluidor na zona costeira da região, espera-se que os níveis de metais tanto na área portuária como nas áreas controle, se encontrarão em baixas concentrações no ambiente, com pouca heterogeneidade espacial. Assim, a hipótese de trabalho é que não serão encontradas variações significativas na distribuição de metais entre a área de

implementação do Porto do Açu e as áreas controle. A disponibilidade dos metais nos sedimentos será baixa, não excedendo 20% da concentração total.

5. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na zona costeira do município de São João da Barra que está localizado na região norte do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, próxima ao Complexo Industrial Porto do Açu.

O município de São João da Barra ocupa uma área de 455 Km² e conta com uma população de 34.273 habitantes (IBGE, 2016). A área é caracterizada por ter um clima tropical quente e úmido com inverno seco e com uma umidade relativa do ar elevada se mantendo constante durante o ano.

6. MATERIAL E MÉTODOS

6.1. Amostragem

O material utilizado na coleta e na estocagem das amostras foi previamente descontaminado com os seguintes reagentes: Extran Alcalino Merck (5%), HCl (0,5 N), água deionizada e água ultrapura.

A amostragem foi realizada em quatro áreas, na região do porto próxima ao píer de atracação do T1 (até 500 m) composta por 6 pontos de coleta; na região do porto afastada do píer de atracação do T1 (de 500 m a 1500 m) composta por 4 pontos de coleta; na área entre os terminais T1 e T2 composta por 4 pontos de coleta; e em duas regiões controles, uma ao norte e outra ao sul do Porto do Açu, cada uma com três pontos de coleta. As coordenadas dos pontos estão detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1. Coordenadas dos pontos de coleta.

Região	Pontos de coleta		Latitude	Longitude
	Coluna d'água	Sedimento		
Próxima ao píer	PP2	PP2	21°48'2"S	40°59'01"O
	PP3	PP3	21°48'3"S	40°58'49"O
	PP9	PP9	21°48'23"S	40°59'10"O
	PP10	PP10	21°48'18"S	40°58'35"O
	PP11	PP11	21°48'57"S	40°59'02"O
	PP12	PP12	21°48'51"S	40°58'28"O
Afastada do píer	AP1	AP1	21°47'30"S	40°59'08"O
	AP4	AP4	21°49'10"S	40°58'42"O
	AP13	AP13	21°48'14"S	40°57'59"O
	AP14	-	21°48'45"S	40°57'53"O
Entre terminais T1-T2	T1-T2 5	-	21°49'43"S	40°58'35"O
	T1-T2 6	T1-T2 6	21°50'18"S	40°58'26"O
	T1-T2 7	-	21°50'51"S	40°58'16"O
	T1-T2 8	T1-T2 8	21°51'24"S	40°58'11"O
Controle	CN1	--	21°43'24"S	40°59'59"O
	CN2	-	21°43'56"S	40°59'57"O
	CN3	CN3	21°44'27"S	40°59'53"O
	CS1	-	21°54'02"S	40°57'35"O
	CS2	-	21°53'31"S	40°57'43"O
	CS3	CS3	21°52'59"S	40°57'49"O

Três campanhas de coleta foram realizadas, duas para a amostragem de água, uma no mês de março e outra no mês de outubro de 2015, e uma para a amostragem do sedimento, que ocorreu em dezembro de 2015.

Nas campanhas para amostragem de água foram coletadas vinte amostras, sendo 14 na região do porto e 6 nas áreas controle (3 na norte e 3 na sul), as amostras foram restritas a 1 metro de profundidade (Fig. 2). Para a coleta foi utilizado um recipiente de polietileno de aproximadamente 12 litros, depois as amostras foram transferidas para duas garrafas de polietileno de 1 litro e as que eram para determinar a concentração do MPS foram transferidas para dois galões

de polietileno de 5 litros, ambas foram acondicionadas em gelo para posterior análise em laboratório.

Os sedimentos foram amostrados em 12 pontos (5 na região próxima ao píer, 3 na região afastada do píer, 2 entre os terminais T1 e T2, 1 na área controle norte e 1 na área controle sul) (Fig. 2). Para a coleta, foi utilizada uma draga (Fig. 3). Em cada ponto de amostragem foram coletadas na camada superficial (0-10 cm) amostras compostas de três pontos em um raio de 10 metros. Posteriormente, foram acondicionados em sacos plásticos e conservados em gelo até o laboratório, onde foram transferidos para o freezer para posterior análise.



Figura 2. Mapa da amostragem de água (círculos) e sedimentos (quadrados) nas regiões controle sul (CS) e norte (CN), próxima ao píer (PP), afastada do píer (AP) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2).

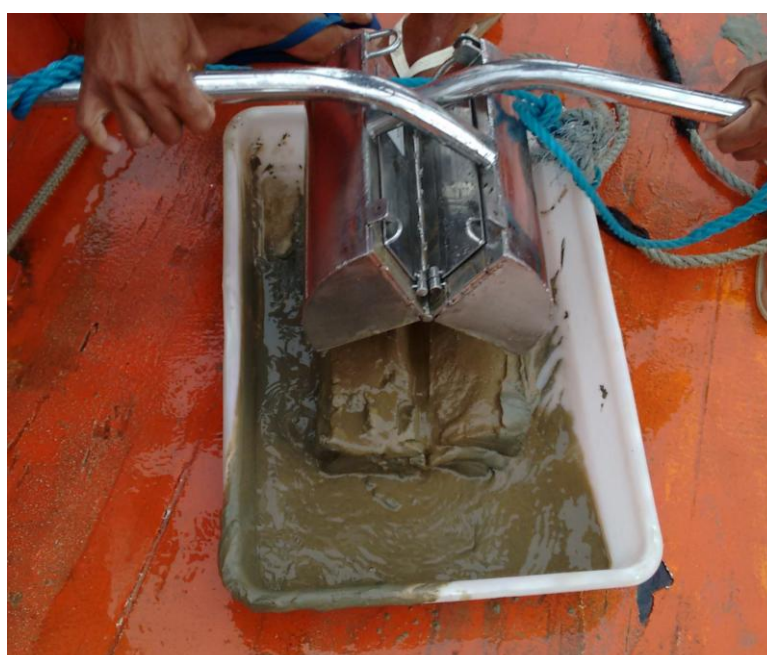


Figura 3. Draga utilizada para coleta de sedimentos.

6.2. Análises físico-químicas e preparação das amostras

No campo foram realizadas as seguintes medições: pH (Thermo Scientific Orion Star A221), oxigênio dissolvido (EcoSense DO200A), condutividade elétrica e temperatura (Thermo Scientific Orion 3 Star). Estes parâmetros foram aferidos com equipamentos portáteis.

Uma alíquota de 200 mL de água foi mantida sob refrigeração para determinação da alcalinidade total que foi medida utilizando um titulador automático (Mettler DL 21).

No laboratório, os sedimentos foram homogeneizados e separados por via úmida com o auxílio de uma peneira e água ultra pura, na fração <2 mm para análise granulométrica. As amostras de sedimento também foram separadas por via úmida na fração <63 µm, essas amostras foram secas em estufas (60°C) e maceradas para a determinação de metais.

6.3. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Para a determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), as amostras de água foram filtradas com filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F) com porosidade de 0,7 µm, previamente secos em estufas e pesados. O filtrado foi armazenado sob refrigeração em frascos âmbar de 40 mL com adição de 0,4 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄).

Os valores de concentrações de COD foram obtidos através da leitura em um analisador TOC – VCPH Shimadzu, por oxidação catalítica em alta temperatura, após acidificação e purga com ar ultrapuro. Os valores de COD foram expressos em mg.L⁻¹.

6.4. Determinação da concentração de MPS

A concentração do MPS foi determinada por gravimetria, após filtração das amostras de água armazenadas nos galões de 5 litros utilizando membranas de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm, previamente secas em estufas a 50 °C por aproximadamente 48 h e pesadas. O filtrado foi descartado e os filtros levados à

estufa por aproximadamente 48 h para secagem e posterior pesagem. A concentração de MPS foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\text{MPS (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{peso do filtro com amostra em mg}) - (\text{peso do filtro em mg})}{\text{volume filtrado em L}}$$

6.5. Determinação das concentrações de metais

Para a determinação das concentrações dos metais na fração dissolvida, 500 mL de amostras de água foram filtradas utilizando membranas de acetato de celulose (0,45 µm de poro). O filtrado foi acidificado a pH = 1 com HNO₃ suprapur e mantidos sob refrigeração até a determinação das concentrações de metais. As concentrações dos metais foram expressas em µg.mL⁻¹.

Para determinar as concentrações de metais no sedimento e no MPS foi realizada uma extração ácida seguindo o método 11466 da Organização Internacional de Normalização (ISO) (1995), que realiza uma digestão parcial (ou pseudo-total) da amostra. Essa metodologia representa uma lixiviação ácida capaz de dissolver a maior parte dos elementos de origem antrópica, liberando os elementos associados à matéria orgânica, argilas, óxidos, hidróxidos e carbonatos, sem causar ataque aos fragmentos cristalinos que são constituídos pela matriz de silicato e elementos a ela associados (SASTRE et al., 2002).

Para a extração dos metais foram pesados 3,0 g (peso seco) de sedimento e realizada uma pré-digestão, onde as amostras foram colocadas em tubos de digestão, nos quais foram adicionados 28 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO₃) e mantidos em temperatura ambiente por 16 h. Em seguida, foram levados ao bloco digestor por 2 h a 130 °C. Após ser resfriado, o extrato final foi filtrado em papel Quanty e aferido a um volume final de 40 mL para as amostras de sedimento e 25 mL para as amostras de MPS, pois essas tinham uma massa menor que as de sedimento (média = 0,17 g). Esse processo foi realizado em triplicata analítica e brancos foram processados juntamente com as amostras para manter o controle analítico do procedimento. As concentrações dos metais foram expressas em µg.g⁻¹.

As amostras de sedimento também foram analisadas quanto a fração de metais fracamente ligadas as partículas sedimentares, seguindo o método de Boniforti et al., (1998). Para isso cerca de 1,0 grama do sedimento foram colocados

em tubos de polietileno onde 5 mL de HCl 0,5N foram adicionados. Os tubos foram mantidos por 12 horas em agitação e em seguida centrifugados a 3000 rpm por 20 minutos. Os sobrenadantes foram analisados para obter as concentrações de metais que foram expressas em $\mu\text{g},\text{g}^{-1}$.

Para calcular a porcentagem biodisponível foi utilizada a equação abaixo citada em SOUZA et al., 1986 *apud* LIMA et al., 2006:

$$\%BD = \frac{C_m}{C_{pt}} \times 100$$

Sendo:

%BD= Porcentagem biodisponível

C_m= Concentração da fase móvel do metal

C_{pt}= Concentração pseudo-total do metal na amostra

6.5.1. Determinação de metais por ICP-OES

A determinação das concentrações de alumínio (Al), ferro (Fe), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) foram quantificadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da marca Varian-Liberty Series II.

A concentração dos elementos no MPS, no sedimento e na fração fracamente ligada foi calculada com base na seguinte equação:

$$C_{(\mu\text{g}/\text{g})} = \frac{(C_{(\mu\text{g}/\text{mL})} - \text{Branco}) \times V_{(\text{mL})}}{m_{(\text{g})}}$$

Sendo:

C= concentração

V = volume

m = massa

O limite de detecção do método dos elementos analisados foi determinado através da leitura de brancos e de soluções padrões. A partir desses resultados foi

feita a regressão linear entre as concentrações e a intensidade do sinal das soluções padrões (SKOOG; LEARY, 1992). O cálculo do limite de detecção foi feito a partir da seguinte fórmula:

$$LD = (3 \times DP_{br}) / a$$

Sendo:

LD= Limite de detecção

DP_{br} = Desvio padrão dos brancos

a= inclinação da curva

Seguem abaixo as tabelas com os limites de detecção de cada metal para cada metodologia.

Tabela 2. Limites de detecção (LD) dos metais na fração dissolvida.

Metal	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe
LD (ng.mL⁻¹)	21	48	0,7	6	4	32
Metal	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
LD (ng.mL⁻¹)	1	3	14	1	1	9

Tabela 3. Limites de detecção (LD) dos metais no MPS.

Metal	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe
LD (µg.g⁻¹)	44,8	4,4	0,2	5,1	1,2	64,9
Metal	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
LD (µg.g⁻¹)	0,7	1,6	2,4	2,8	0,3	9,8

Tabela 4. Limites de detecção (LD) dos metais no sedimento.

Metal	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe
LD (µg.g⁻¹)	31,9	0,05	0,008	0,2	0,15	23,5
Metal	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
LD (µg.g⁻¹)	0,5	0,15	0,1	4,7	0,03	0,5

Tabela 5. Limites de detecção (LD) dos metais fracamente ligados as partículas de sedimento.

Metal	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe
LD (µg.g⁻¹)	0,35	0,003	0,002	0,003	0,01	0,7
Metal	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
LD (µg.g⁻¹)	0,5	0,02	0,07	0,004	0,004	0,05

6.6. Análise de conteúdo de carbonato

Para análise do conteúdo de carbonato foi utilizado 1,0 g (peso seco) do sedimento <63 µm. Essas amostras foram colocados em tubos de polietileno com 5 mL de HCl 0,5N e mantidos por 12 horas em agitação, em seguida centrifugados a 3000 rpm por 20 minutos. Depois de retirado o sobrenadante, o sedimento foi levado à estufa a 60 °C por 48h e posteriormente pesado. Os valores foram então calculados a partir da diferença entre o peso inicial e final da amostra após o tratamento ácido (LEVENTHAL & TAYLOR, 1990).

6.7. Determinação da fração fina do sedimento

No presente estudo, a análise granulométrica foi realizada na fração <2 mm e determinada através do analisador de partículas por difração a laser (Shimadzu SALD-3101). Os resultados foram expressos em porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica (BLOTT et al., 2004).

6.8. Análises Estatísticas

Para a análise estatística foram empregados os testes não paramétricos Mann-Whitney para comparação entre as coletas de março e outubro, e o teste de Kruskal-Wallis para a comparação das concentrações de metais entre as diferentes áreas de amostragem. Todos os cálculos foram feitos utilizando o programa Statistica 99' Edition.

7. RESULTADOS

7.1. Coluna d' água

Na tabela 6 são apresentadas as medidas dos parâmetros físico-químicos, MPS, alcalinidade e COD amostrados nas duas campanhas para coleta de água (março e outubro de 2015).

Pode-se notar uma grande homogeneidade espacial nos valores dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água com valores de coeficiente de variação inferiores a 5% nas duas coletas (Tab. 6). As concentrações de alcalinidade também apresentaram baixa variabilidade espacial ($CV < 10\%$). Por outro lado, as concentrações de COD ($CV > 20\%$) e principalmente MPS ($CV > 30\%$) apresentaram variações relevantes em suas concentrações (Tab. 6).

Quando comparado os resultados das duas coletas foi observado que o pH não apresentou diferença significativa entre as coletas. Por outro lado, todos os outros parâmetros, saturação de oxigênio ($p < 0,001$); condutividade elétrica ($p < 0,01$); temperatura ($p < 0,001$); MPS ($< 0,001$) alcalinidade ($p < 0,001$) e COD ($p < 0,01$), foram diferentes significativamente entre as duas coletas, apresentando os maiores valores na coleta 1 (março), com exceção do MPS que obteve as maiores concentrações na coleta 2 (outubro).

Tabela 6. Variação dos valores dos parâmetros físico-químicos, do MPS, alcalinidade e COD da coluna d'água (OD = oxigênio dissolvido, CE = condutividade elétrica, MPS = material particulado em suspensão, DP = desvio padrão, CV = coeficiente de variação). Valores com * apresentaram diferenças significativas entre as coletas ($p < 0,05$).

Coleta 1 – Março						
Parâmetros	N	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
pH	40	8,16	8,92	8,22	0,17	2,01
OD (%)	40	98	104	101,5*	1,57	1,53
CE (mS/cm)	40	52,7	53,6	53,1*	0,27	0,5
Temperatura (°C)	40	25,9	26,5	26,2*	0,37	0,85
MPS (mg.L ⁻¹)	40	0,49	4,33	1,36*	1,14	83,4
Alcalinidade (mEq.L ⁻¹)	40	2,74	3,44	3,08*	0,22	7,17
COD (mg.L ⁻¹)	40	1,61	3,40	2,29*	0,50	23,32
Coleta 2 – Outubro						
Parâmetros	N	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
pH	38	8,18	8,23	8,19	0,01	0,14
OD (%)	38	93	96	94,5*	0,90	0,9
CE (mS/cm)	38	51,8	53,1	52,8*	0,28	0,54
Temperatura (°C)	38	24,7	25,0	24,8*	0,14	0,55
MPS (mg.L ⁻¹)	38	4,78	18,9	8,26*	3,21	35,32
Alcalinidade (mEq.L ⁻¹)	38	2,58	2,81	2,64*	0,06	2,78
COD (mg.L ⁻¹)	38	0,99	2,65	1,50*	0,51	31,58

Embora o pH tenha apresentado uma distribuição espacial relativamente homogênea, pôde-se observar uma diferença significativa ($p < 0,05$) dos valores entre as áreas de estudo na coleta 1, com o grupo controle apresentando maiores valores (Fig. 4A). Na coleta de 2 não foram notadas diferenças entre as áreas estudadas (Fig. 4B).

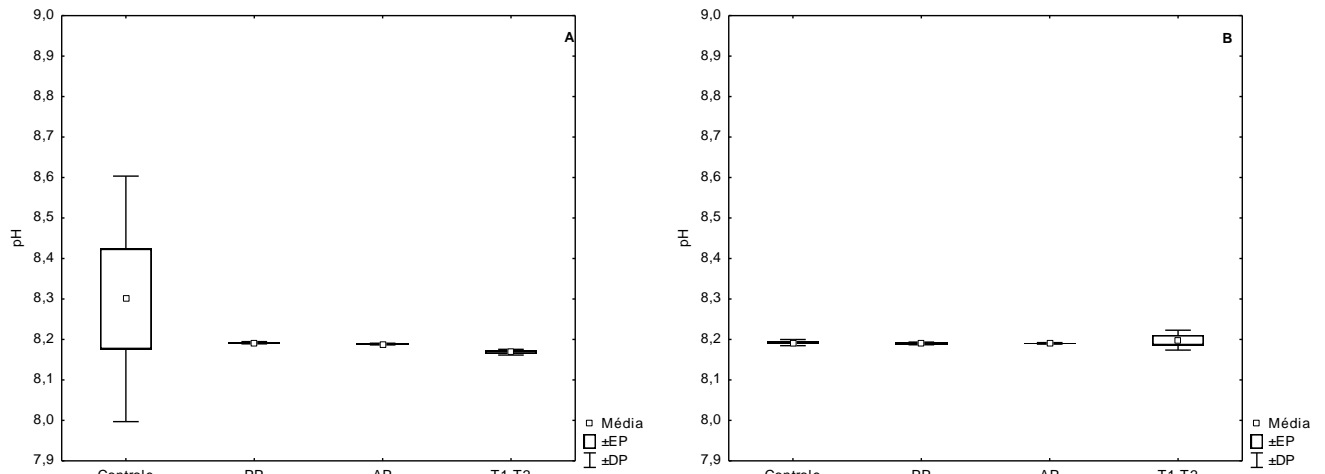


Figura 4. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de pH das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

Os valores de saturação de oxigênio dissolvido apresentaram uma baixa variabilidade espacial, com saturações variando entre 98% e 104% na coleta 1 e na coleta 2 os valores variaram entre 93% e 96%. Em ambas as coletas não foram observadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as áreas de amostragem (Fig. 5).

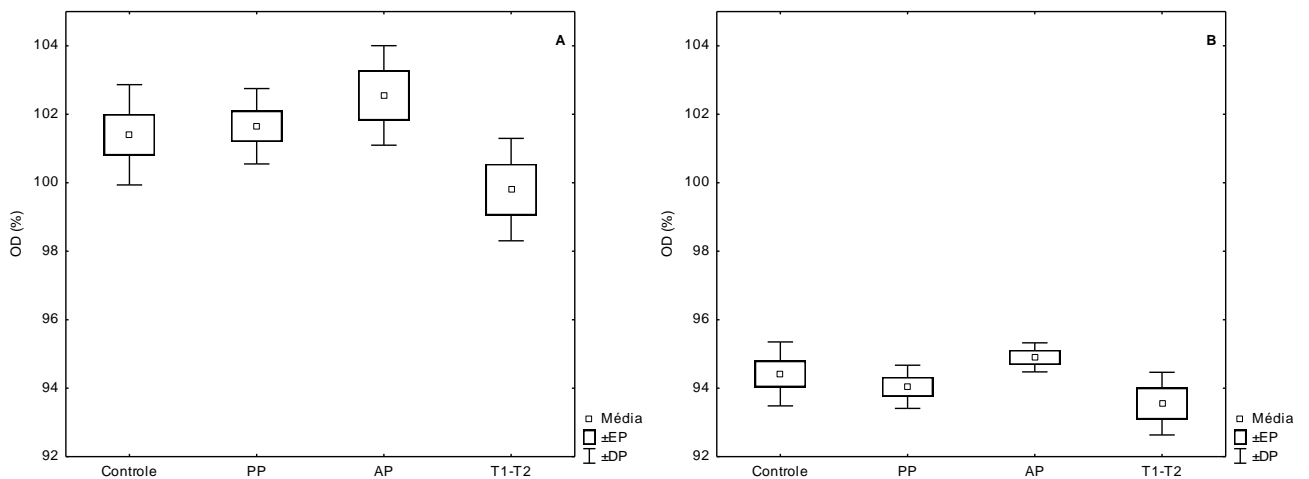


Figura 5. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de saturação de oxigênio das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

Apesar do baixo coeficiente de variação espacial (Tab. 6) nos valores de condutividade elétrica, ao analisarmos a variabilidade entre as quatro regiões de estudo foram verificadas diferenças significativas entre as áreas delimitadas. Como podem ser observados na Figura 6A, os valores de condutividade elétrica na coleta 1 foram maiores na região controle e menores na região próxima ao píer ($p < 0,05$).

Já na coleta 2 não foram observadas diferenças significativas entre as regiões estudadas (Fig. 6B).

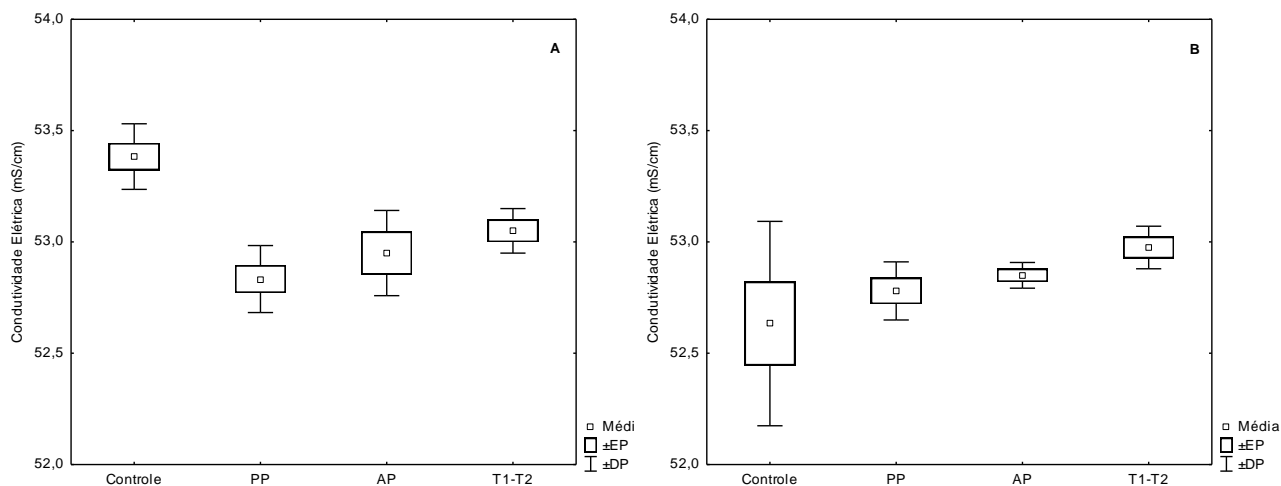


Figura 6. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de condutividade elétrica das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

A temperatura não apresentou diferença entre as áreas de estudo ($p > 0,05$) em nenhuma das duas coletas, apresentando uma média de 26,2 °C na coleta 1 e de 24,8 °C na coleta 2 (Tab. 6) (Fig. 7).

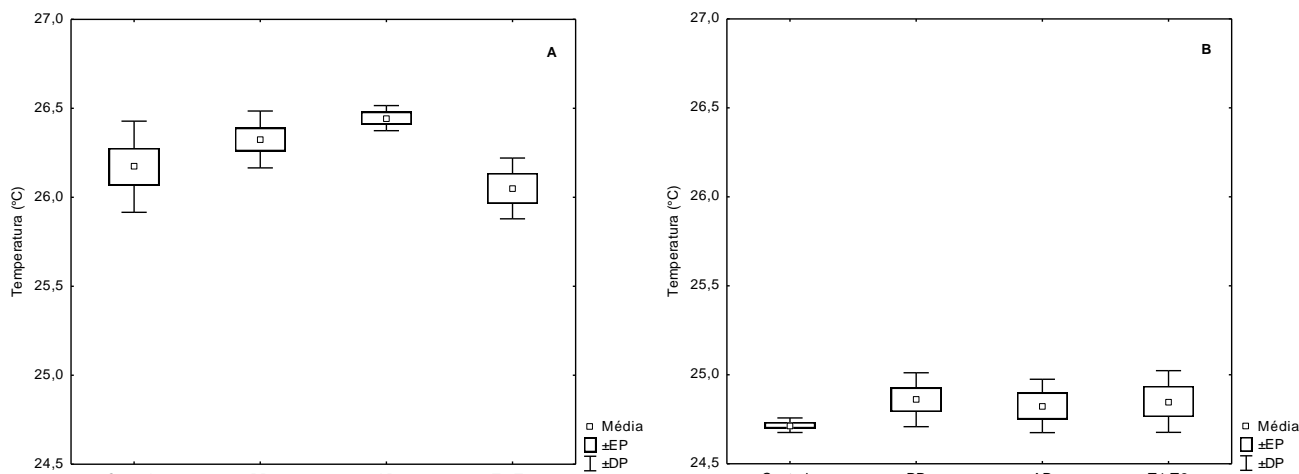


Figura 7. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de temperatura das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

Comparando-se as concentrações de MPS entre as 4 áreas estudadas, foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$). As concentrações de MPS foram maiores no transecto T1 – T2 nas duas campanhas de amostragem (Fig. 8). Na

campanha 1 os valores de MPS variaram entre 0,49 mg.L⁻¹ e 4,33 mg.L⁻¹. Na campanha 2 os valores variaram entre 4,78 e 18,9 mg.L⁻¹.

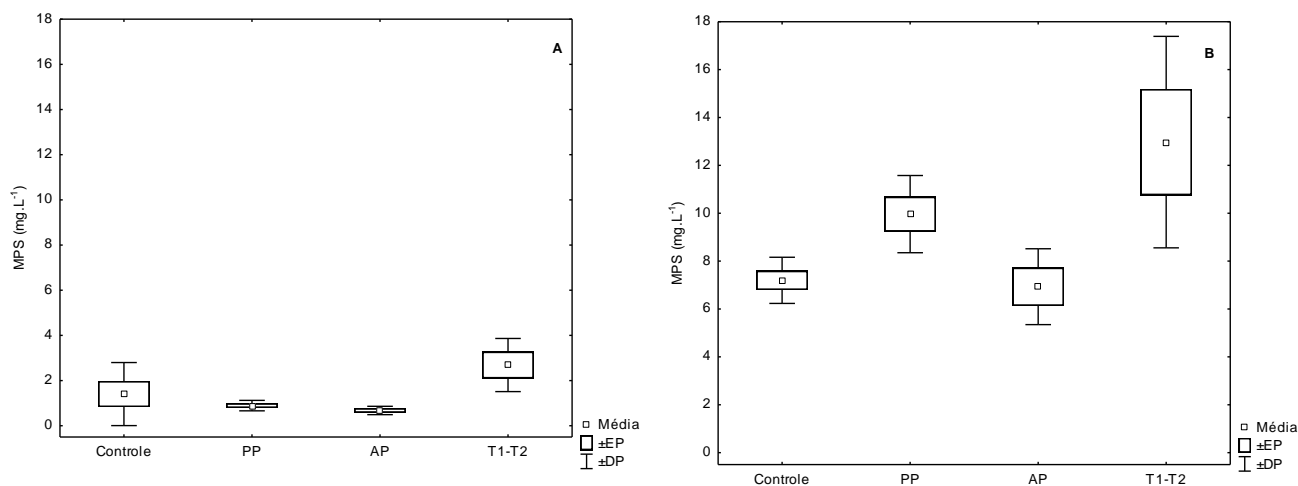


Figura 8. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de MPS das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

A alcalinidade na coleta 1 apresentou diferenças significativas em suas concentrações entre as 4 áreas ($p < 0,05$) (Fig. 9A), variando entre 2,74 mEq./L (controle) e 3,44 mEq./L (T1 – T2). Na coleta 2 não foi observada diferença entre as áreas de amostragem ($p > 0,05$) (Fig. 9B).

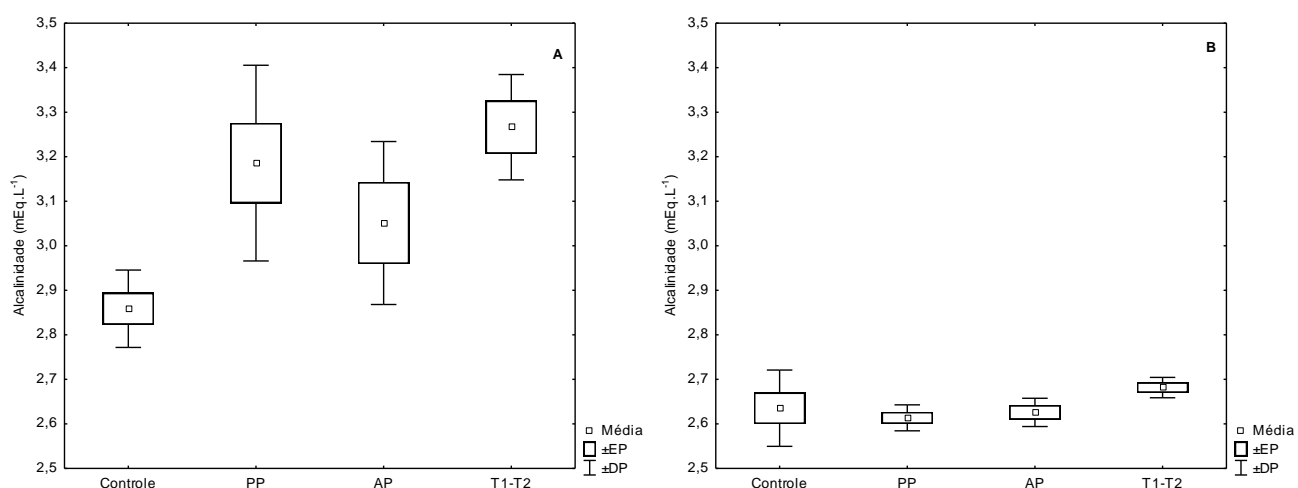


Figura 9. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de alcalinidade das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

As concentrações de COD apresentaram diferenças significativas entre as quatro regiões estudadas ($p < 0,05$). As concentrações de COD na coleta 1 foram

maiores no transecto T1 – T2 do que nas demais áreas de amostragem, variando entre 1,61 mg.L⁻¹ (controle) e 3,40 mg.L⁻¹ (T1 – T2) (Fig. 10A). Na coleta 2, as quatro áreas de amostragem não apresentaram diferença significativa (p>0,05) (Fig. 10B).

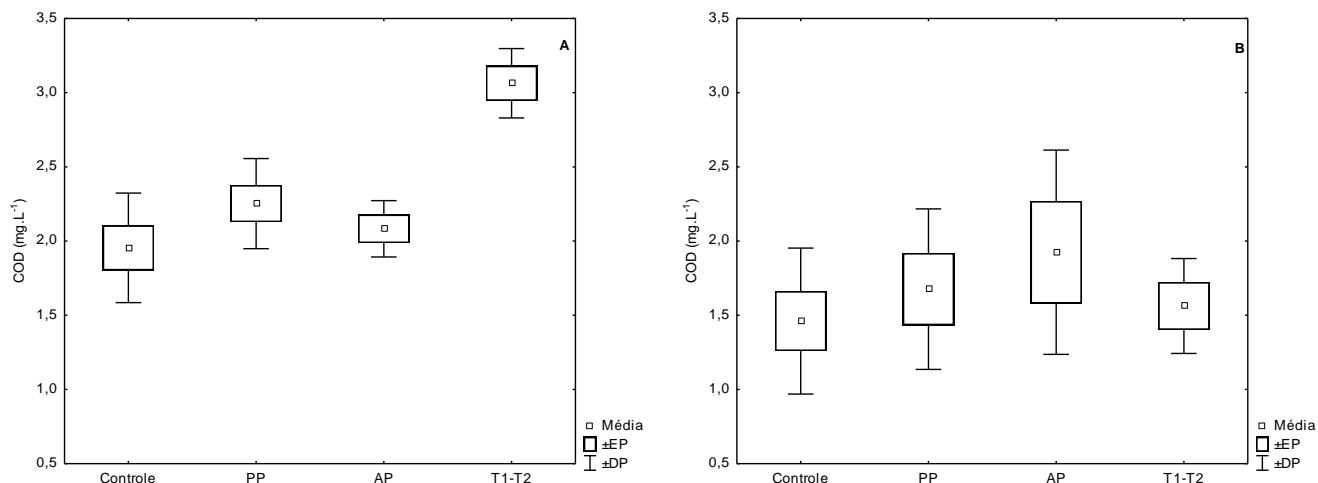


Figura 10. Média, erro padrão e desvio padrão dos valores de COD das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

7.1.1. Concentração de metais na fração dissolvida

A maioria dos metais analisados na fração dissolvida apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção, com exceção dos metais Cu, Mn, Pb, V e Zn na coleta 1 e, Ba e Ti na coleta 2, cujos valores estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros descritivos de metais na fração dissolvida em ng.mL⁻¹, na coleta de março (Cu, Mn, Pb, V e Zn) e na coleta de outubro (Ba e Ti) de 2015. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

Coleta 1 – Março							
Metais	N	N (nd)	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Cu	40	28	<4	7	5	0,5	11
Mn	40	0	1,0	2,2	1,5	0,2	16
Pb	40	31	<14	20	12	6	52,5
V	40	0	1,1	3	2	0,4	23
Zn	40	27	<9	16	1	1,7	17
Coleta 2 – Outubro							
Ba	38	24	<2	7	2	1	30,5
Ti	38	0	111	122	112	2	2

Os metais que não foram detectados em nenhuma das duas coletas foram Al, Cd, Cr, Fe e Ni.

Para o Cu, poucas amostras apresentaram concentrações acima do limite de detecção. A região que apresentou o maior número de pontos com concentrações detectáveis foi a região próxima ao píer com cinco pontos. As concentrações variaram de nd a 7 ng.mL⁻¹ na região controle. Não foram observadas diferenças significativas entre as áreas estudadas ($p>0,05$) (Fig. 11).

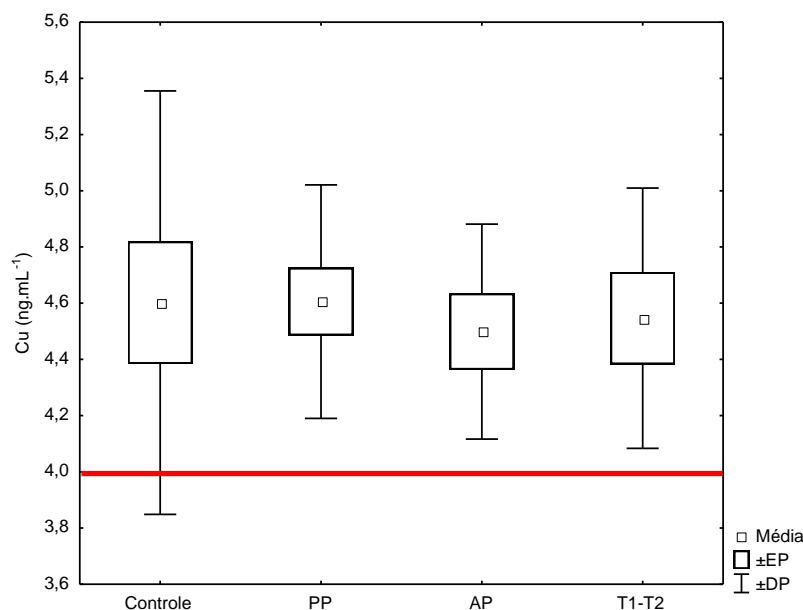


Figura 11. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Mn apresentaram diferenças significativas entre as quatro regiões ($p<0,05$). A maior média foi observada na região do transecto T1 – T2 e a menor na região controle (Fig. 12), variando entre 1 ng.mL⁻¹ na região controle e 2,2 ng.mL⁻¹ na região afastada do píer.

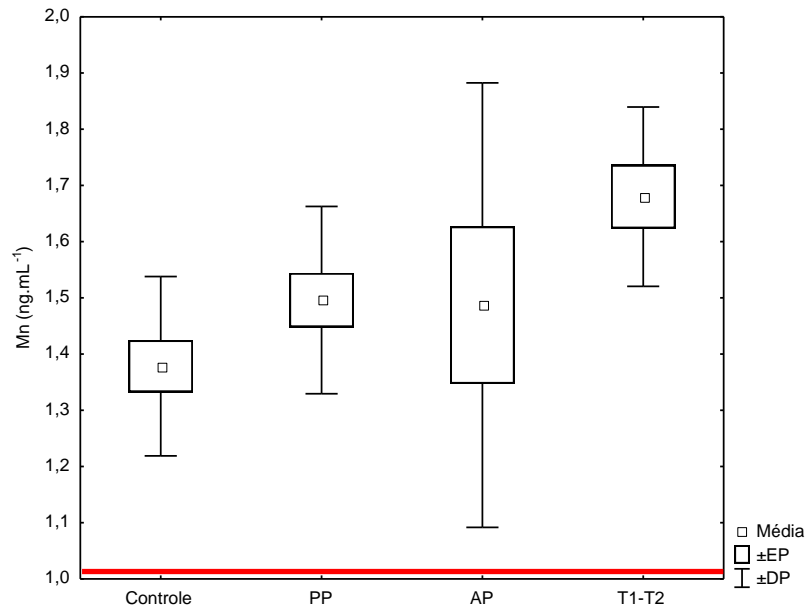


Figura 12. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Pb variaram entre nd e 20 ng.mL⁻¹ na região próxima ao píer . Não foram observadas diferenças significativas entre as áreas estudadas (p>0,05) (Fig. 13).

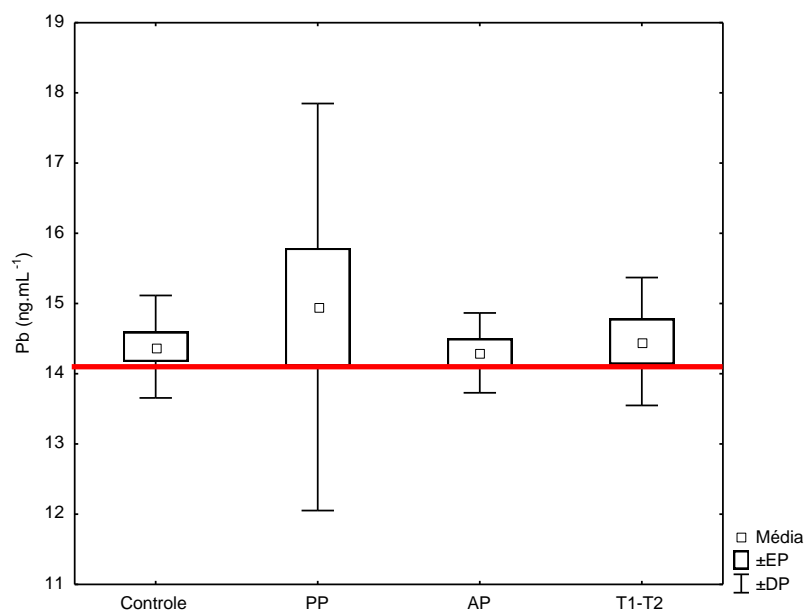


Figura 13. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de V variaram de 1,1 ng.mL⁻¹ (na região controle) a 3 ng.mL⁻¹ na região próxima ao píer. No entanto, não foram observadas diferenças significativas entre as regiões estudadas ($p>0,05$) (Fig. 14).

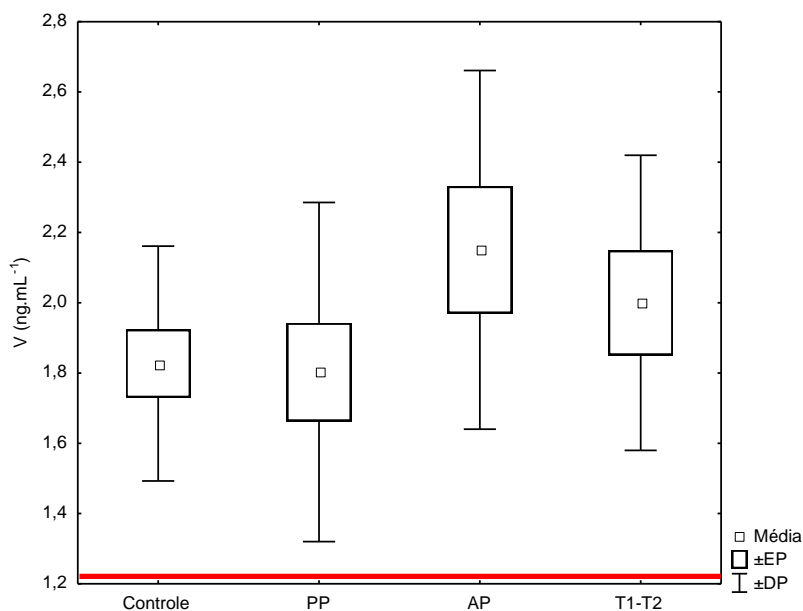


Figura 14. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

O Zn também apresentou poucas amostras com concentrações acima do limite de detecção. As regiões que apresentaram o maior número de pontos com concentrações detectáveis foram as regiões controle e a região entre os terminais T1-T2. O Zn também não apresentou diferença significativa entre as regiões estudadas ($p>0,05$), variando de nd a 16 ng.mL⁻¹ (T1 – T2) (Fig. 15).

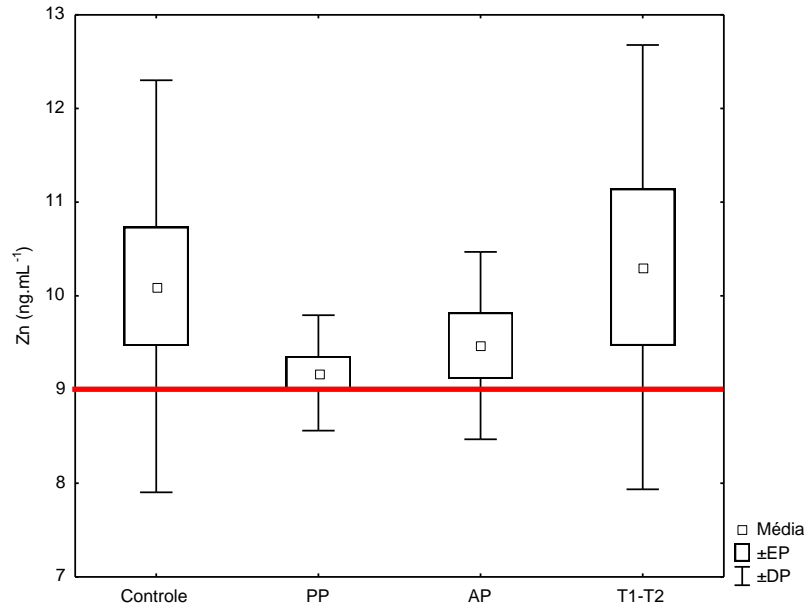


Figura 15. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 1. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

Na coleta 2, os únicos metais que apresentaram concentrações acima do limite de detecção foram Ba e Ti. As concentrações de Ba variaram entre nd e 7 ng.mL⁻¹ na região afastada do píer, e não apresentaram diferenças significativas entre as regiões estudadas (p>0,05) (Fig. 16).

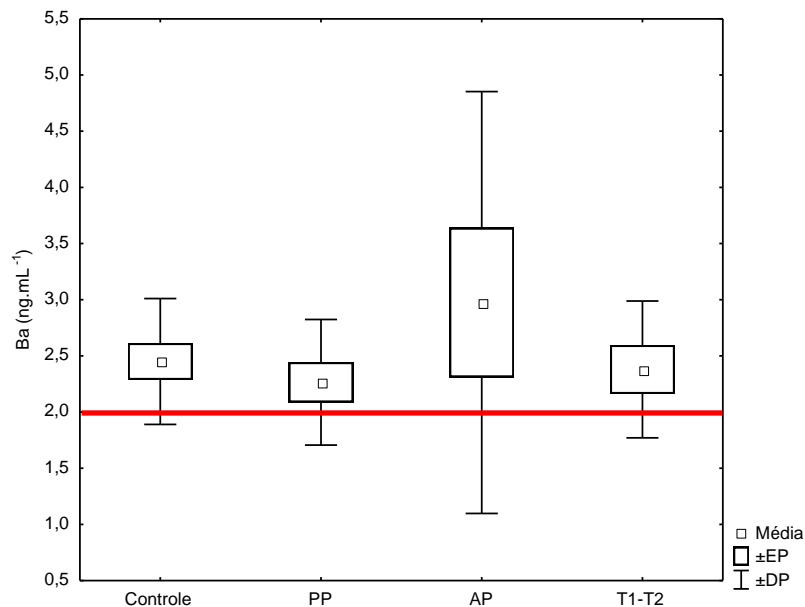


Figura 16. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na fração dissolvida das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4), na coleta 2. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

O Ti variou entre $111 \mu\text{g.mL}^{-1}$ na região próxima ao píer e 112 ng.mL^{-1} na região controle, e também não foram observadas diferenças significativas entre as regiões estudadas ($p>0,05$) (Fig. 17).

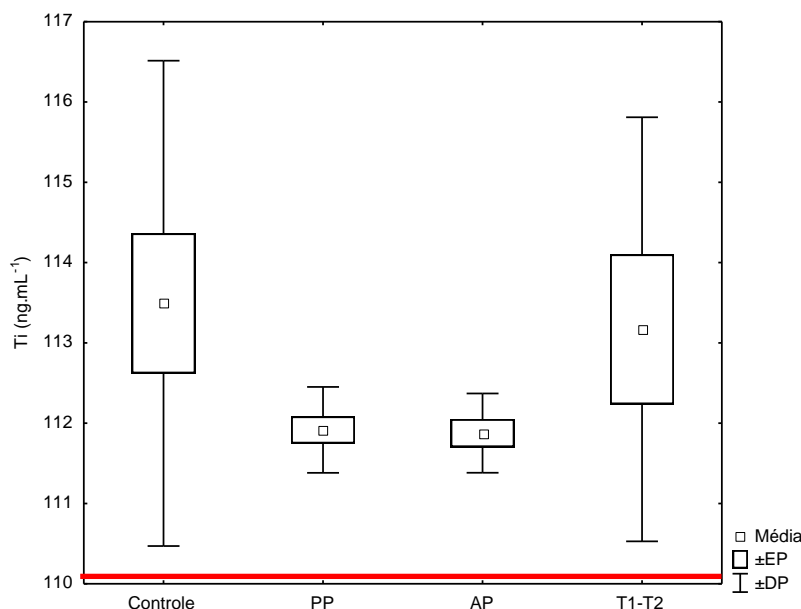


Figura 17. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na fração dissolvida das regiões controle (Controle, $n=6$), próxima ao píer (PP, $n=6$), afastada do píer (AP, $n=4$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=4$), na coleta 2. A linha vermelha indica o limite de detecção. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

7.1.2. Concentração de metais na fração particulada

Todos os metais apresentaram pelo menos um ponto com concentrações detectáveis, com exceção do Cd que em todos os pontos de amostragem teve suas concentrações abaixo do limite de detecção ($0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Para todos os metais analisados, as concentrações foram maiores na coleta 2 quando comparadas a coleta 1 ($p<0,05$), com exceção do Pb que não apresentou diferenças significativas entre as duas coletas. Os valores estão detalhados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros descritivos de metais na fração particulada em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Coleta 1 – Março							
Metais	N	N (nd)	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Al	30	0	92,5	5613	1644	1639	99
Ba	30	13	<4,4	19,3	7,5	4,0	54
Cr	30	1	<5,1	40,7	23	8,0	35
Cu	30	20	<1,2	4,7	1,6	0,85	52
Fe	30	0	115	3880	1111	1048	94
Mn	30	0	2,3	36,6	14,1	10,4	73
Ni	30	9	<1,6	4,5	2,3	0,8	36
Pb	30	25	<2,4	8,8	2,9	1,5	50
Ti	30	5	<2,8	243	48,3	59,2	122,5
V	30	0	0,7	7,6	2,8	2,1	74
Zn	30	26	<9,8	65,3	12,0	10,1	84
Coleta 2 – Outubro							
Al	38	0	4605	18234	8682	2909	33,5
Ba	38	0	11,2	66,5	22,3	9,2	41
Cr	38	3	<5,1	108,6	17,1	20,5	120
Cu	38	2	<1,2	16,6	3,8	3,2	85
Fe	38	0	2538	8706	4737	1365	29
Mn	38	0	30,8	107,6	59,4	19,5	33
Ni	38	0	1,67	7,35	4,2	1,4	33
Pb	38	23	<2,4	10,9	3,2	1,8	56
Ti	38	0	104	432	246	87	35
V	38	0	6,4	21,8	11,4	3,4	29,5
Zn	38	2	<9,8	69,4	22,7	10,7	47

Na coleta 1, as concentrações de Al variaram de 92,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 5613 $\mu\text{g.g}^{-1}$, apresentando diferenças significativas entre as regiões ($p < 0,001$), tendo suas maiores concentrações no transecto T1-T2. (Fig. 18A). Na coleta 2, as concentrações variaram de 4605 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 18234 $\mu\text{g.g}^{-1}$, não apresentando diferença significativa entre as áreas de amostragem (Fig. 18B).

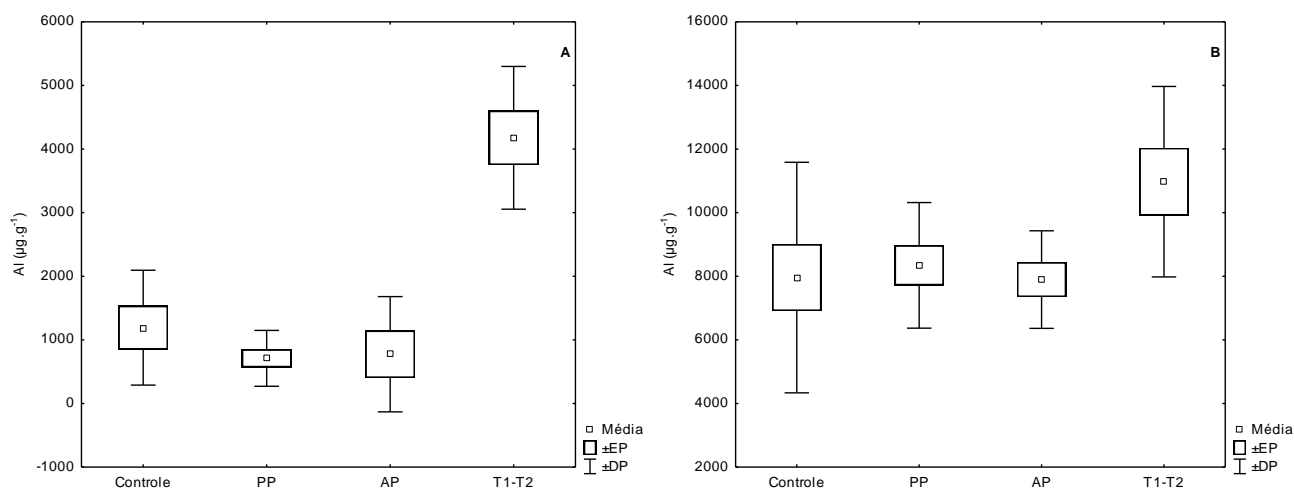


Figura 18. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Al na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

As concentrações de Ba na coleta 1 variaram de nd a 19,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, apresentando diferenças significativas entre as regiões ($p < 0,01$), com as maiores concentrações na região controle e as menores na região próxima ao píer (Fig. 19A). Na coleta 2 as concentrações de Ba não apresentaram diferença significativa entre as áreas, variando de 11,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 66,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 19B).

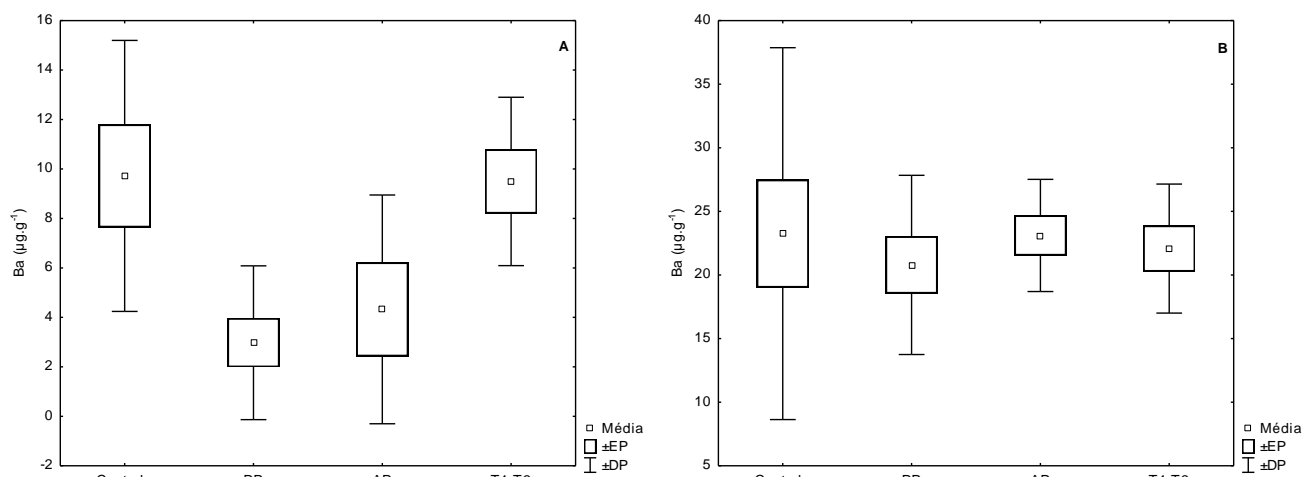


Figura 19. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Cr no MPS não apresentaram diferenças entre as áreas em nenhuma das duas campanhas de amostragem ($p > 0,05$). Na campanha 1, suas concentrações variaram de nd a $40,7 \mu\text{g.g}^{-1}$, e na campanha 2 de nd a $108,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 20).

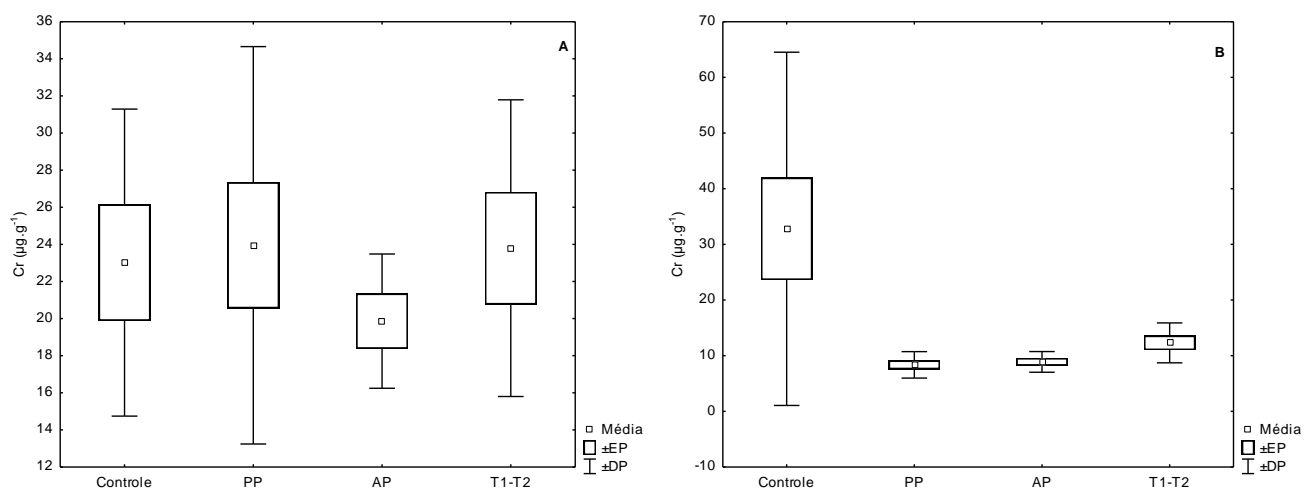


Figura 20. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cr na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

Não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de Cu no MPS entre as quatro regiões estudadas em nenhuma das duas campanhas. As

concentrações de Cu no MPS na campanha 1 variaram entre nd e $4,7 \mu\text{g.g}^{-1}$, e na campanha 2 as concentrações variaram de nd a $16,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 21).

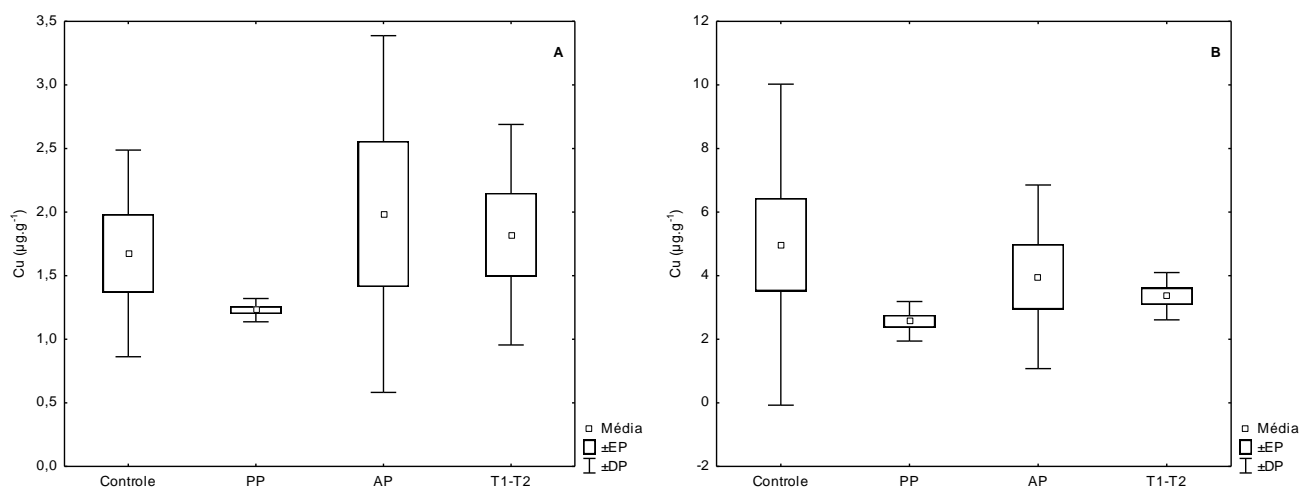


Figura 21. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Fe no MPS apresentaram diferenças significativas entre as regiões estudadas. A região do transecto T1–T2 tanto na coleta 1 ($p < 0,001$), quanto na coleta 2 ($p < 0,05$) apresentou as maiores concentrações de Fe no MPS (Fig. 22). Na coleta 1, as concentrações variam de $115 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $3880 \mu\text{g.g}^{-1}$ e na coleta 2 de $2538 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $8706 \mu\text{g.g}^{-1}$.

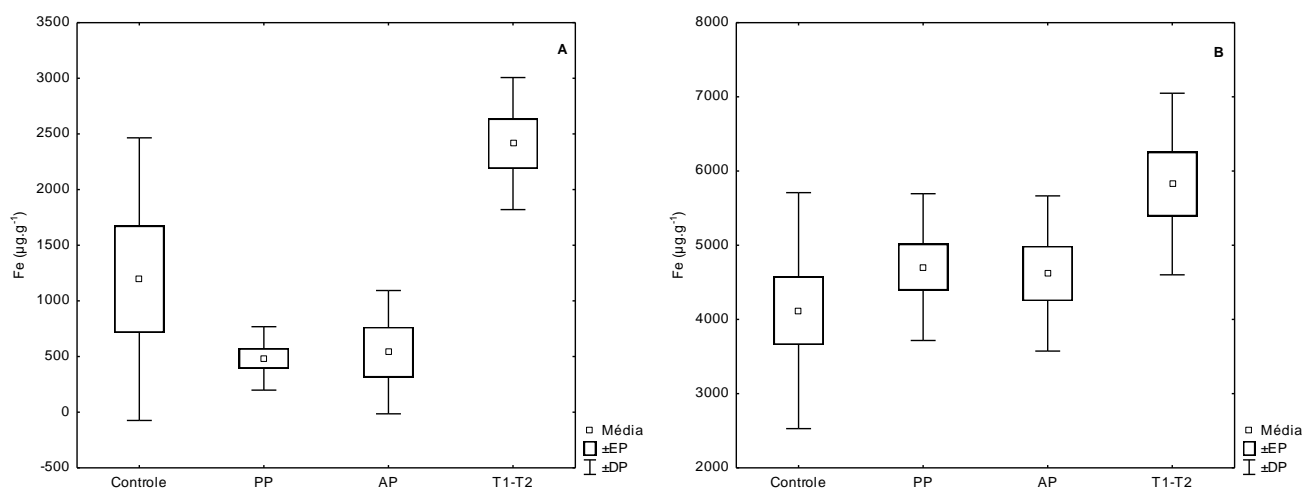


Figura 22. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Fe na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

As concentrações de Mn no MPS da coleta 1 apresentaram diferenças significativas entre as regiões estudadas ($p < 0,01$), com as maiores concentrações no transecto T1 – T2 (Fig. 23). As concentrações de Mn na coleta 1 variam de $2,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $36,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, na coleta 2 variaram de $30,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $107,6 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na coleta 2 não foram observadas diferenças significativas entre as regiões de estudo.

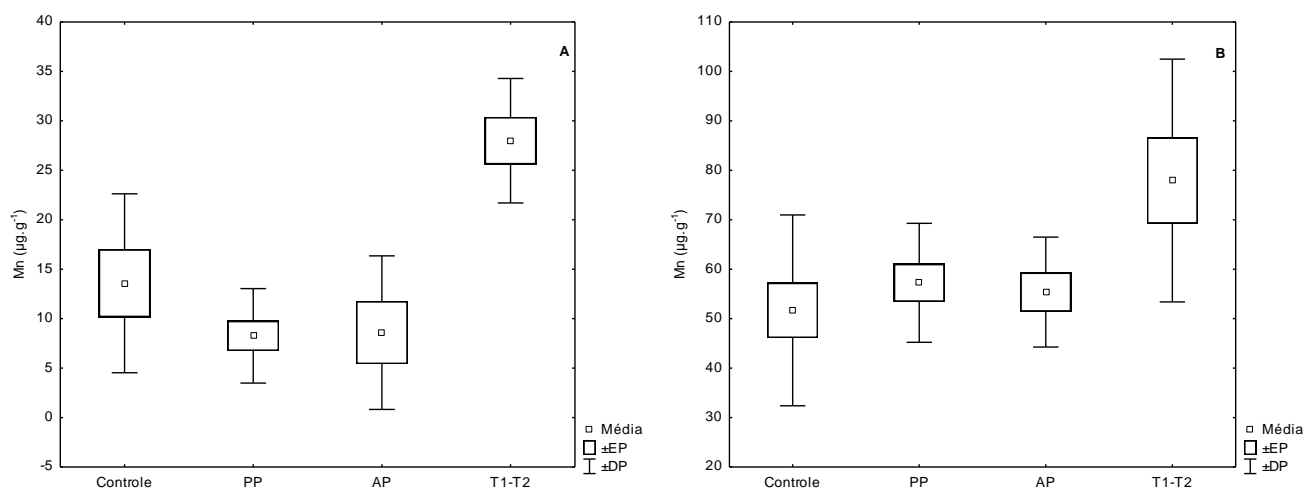


Figura 23. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na fração particulada das regiões controle (Controle, $n=6$), próxima ao píer (PP, $n=6$), afastada do píer (AP, $n=4$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=4$). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

As concentrações de Ni no MPS da coleta 1 variaram entre nd e $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$, apresentando diferenças significativas entre as regiões estudadas ($p < 0,05$), com as amostras coletadas na região do transecto T1 – T2 apresentando as maiores concentrações (Fig. 24A). Já na coleta 2 as concentrações de Ni no MPS variaram entre $1,67 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $7,35 \mu\text{g.g}^{-1}$, não tendo diferenças significativas entre as áreas de estudo ($p > 0,05$) (Fig. 24B).

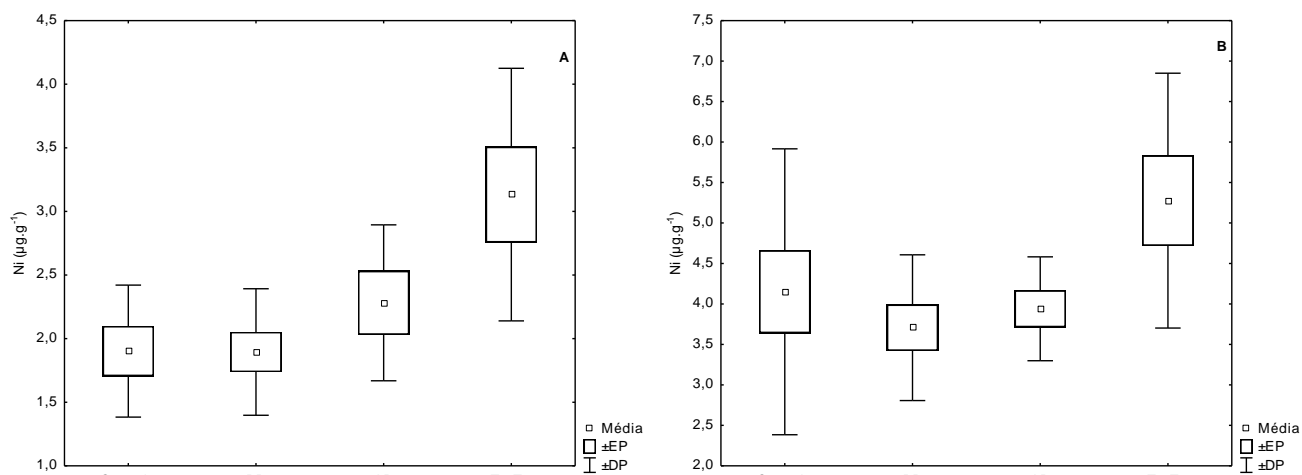


Figura 24. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ni na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Pb no MPS não apresentaram diferenças significativas entre as regiões de amostragem em nenhuma das duas coletas ($p > 0,05$). Na coleta 1 as concentrações variam de nd a $8,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ e na coleta 2 de nd a $10,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 25).

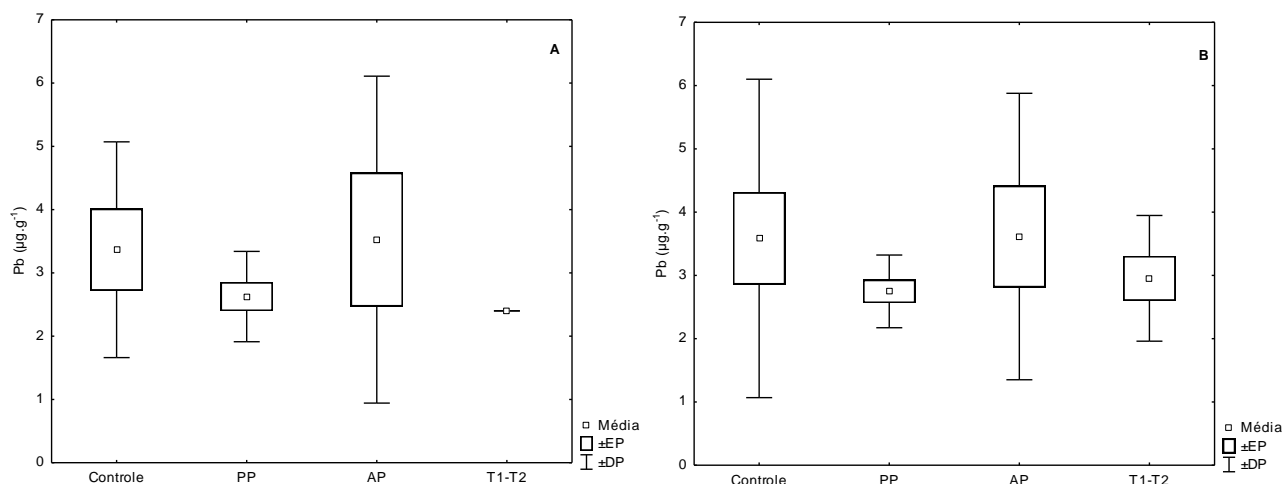


Figura 25. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de Ti no MPS apresentaram diferenças significativas entre as regiões estudadas em ambas as coletas ($p < 0,01$). As maiores concentrações médias foram encontradas nas amostras do transecto T1 – T2 nas duas coletas (Fig.

26). Na coleta 1 as concentrações de Ti no MPS variaram entre nd e $243 \mu\text{g.g}^{-1}$ e na coleta 2 entre $104 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $432 \mu\text{g.g}^{-1}$.

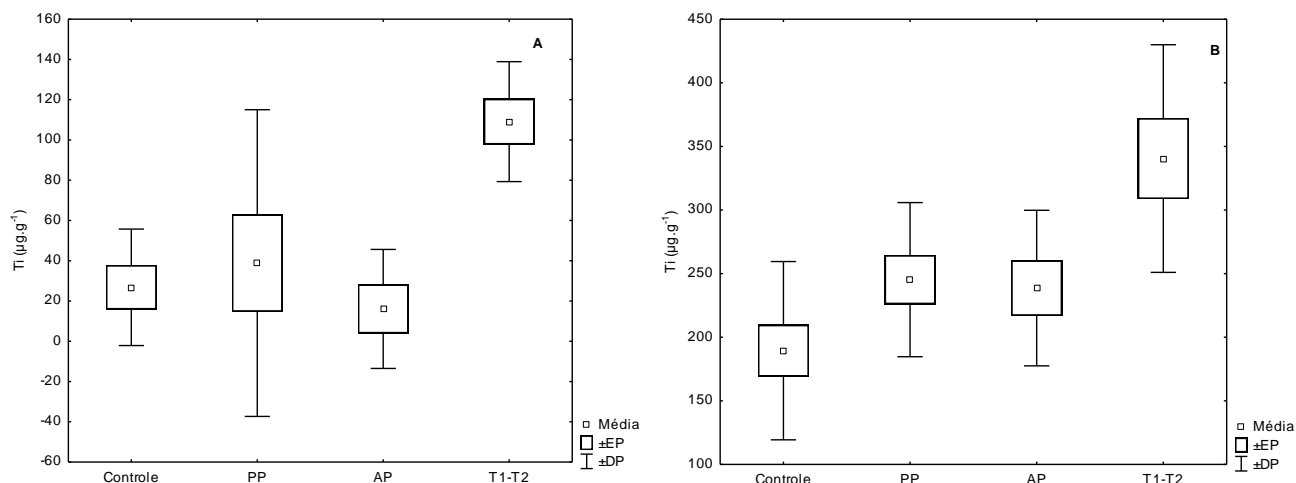


Figura 26. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na fração particulada das regiões controle (Controle, $n=6$), próxima ao píer (PP, $n=6$), afastada do píer (AP, $n=4$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=4$). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

As concentrações de V no MPS da coleta 1 apresentaram variações significativas entre as quatro regiões ($p < 0,01$), variando entre $0,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $7,6 \mu\text{g.g}^{-1}$. Nesta coleta a região que apresentou as maiores concentrações foi a região do transecto T1 – T2 (Fig. 27A). Já as concentrações de V no MPS da coleta 2 não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as regiões amostradas, com as concentrações variando entre $6,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $21,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 27B).

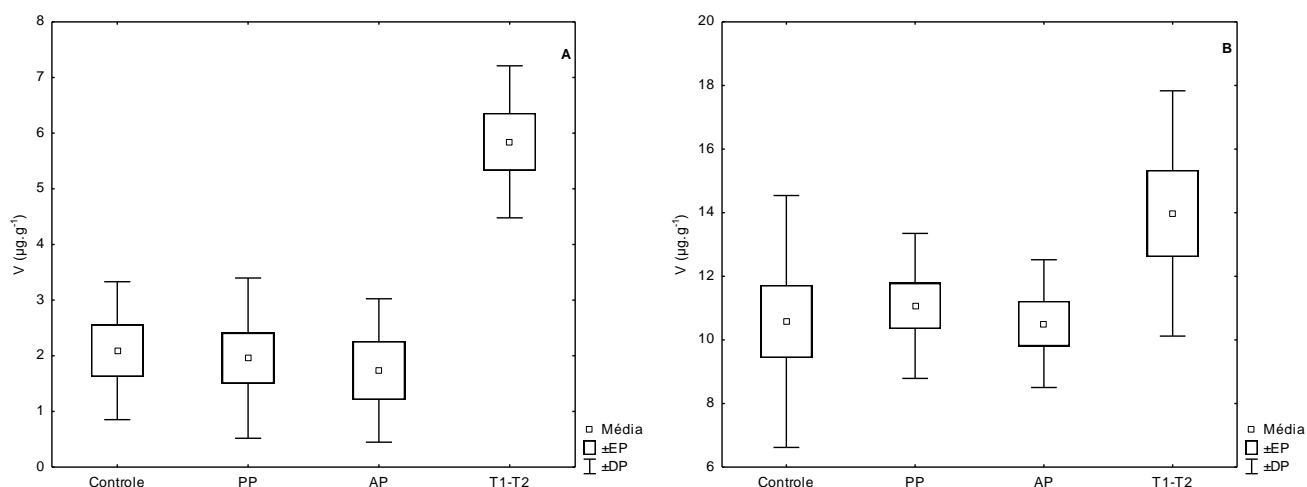


Figura 27. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na fração particulada das regiões controle (Controle, $n=6$), próxima ao píer (PP, $n=6$), afastada do píer (AP, $n=4$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=4$). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro.

As concentrações de Zn nas amostras de MPS da coleta 1 variaram de nd a 65,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$, não apresentando diferenças significativas entre as regiões estudadas (Fig. 28A). Na coleta 2, as concentrações de Zn no MPS variaram entre nd e 69,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$, e também não apresentaram diferenças significativas entre as quatro regiões (Fig. 28B).

Na primeira coleta as amostras de MPS da região entre os terminais T1 e T2 apresentaram maiores concentrações de Al ($p < 0,001$), Fe ($p < 0,001$), Mn ($p < 0,01$), Ni ($p < 0,05$), Ti ($p < 0,01$) e V ($p < 0,01$) enquanto que as concentrações de Zn, Pb, Cu e Cr no MPS não apresentaram diferenças estatísticas significantes (Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28). Já na segunda coleta a maioria dos metais não apresentou diferenças significantes em suas concentrações ($p > 0,05$) entre as regiões estudadas (Figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28).

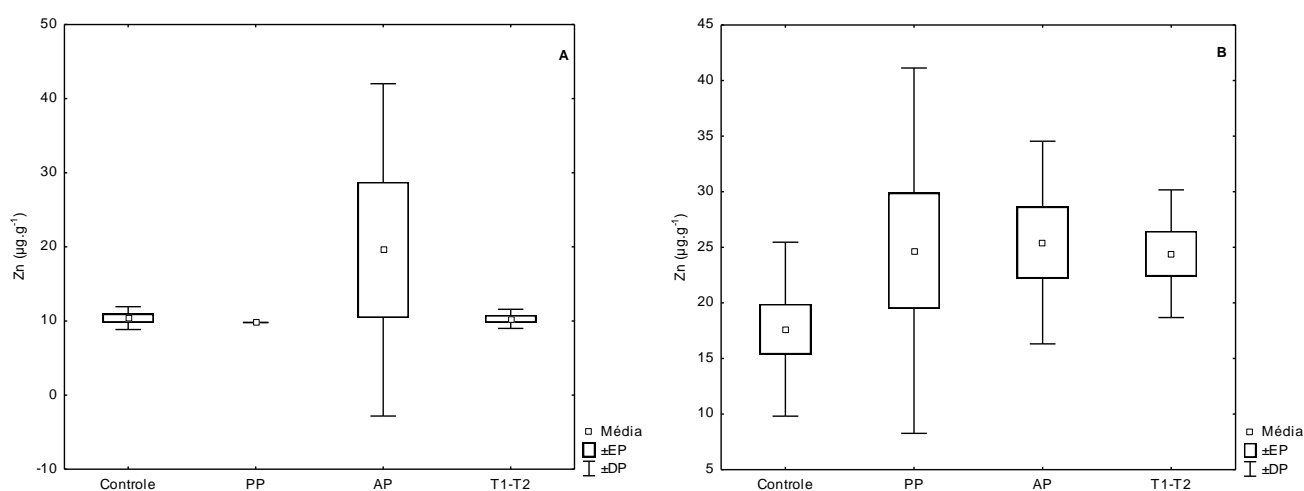


Figura 28. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na fração particulada das regiões controle (Controle, n=6), próxima ao píer (PP, n=6), afastada do píer (AP, n=4) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=4). (A) Na coleta de março e (B) na coleta de outubro. Para os cálculos, nas amostras em que não foram detectadas concentrações, foram adotados os valores do limite de detecção.

7.2. Sedimentos

Na tabela 9 são apresentadas as porcentagens de areia, silte, argila e as concentrações de carbonato nos sedimentos superficiais do Porto do Açú e de áreas controles na amostragem de dezembro de 2015.

Pode-se observar uma grande variabilidade espacial tanto para os parâmetros granulométricos como para as concentrações de carbonato no sedimento, com altos valores de coeficiente de variação. A porcentagem de areia nos sedimentos foi o

parâmetro que apresentou a maior variabilidade (CV>150%), seguido da porcentagem de argila (CV>50%), depois a porcentagem de silte (CV>40%). O carbonato também apresentou variações relevantes em suas concentrações (CV>20%).

Tabela 9. Variação nos valores da distribuição granulométrica (%) e teores de carbonatos nos sedimentos amostrados

Parâmetros	N	Dezembro				
		Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Areia	12	0,73	100	22,2	33,6	151
Silte	12	0	70,2	57,1	23,8	42
Argila	12	0	33,0	20,7	11,4	55
Carbonato	11	12,5	32,9	19,1	5,2	27

Observa-se na Figura 29 que há diferenças significativas nas concentrações de carbonatos entre as regiões estudadas ($p < 0,01$). A porcentagem de carbonato no sedimento foi menor na região controle e maior na região afastada ao píer (Fig. 29). A média da porcentagem de carbonato foi de 19,1%, e as concentrações variaram entre 12,5% (controle) e 32,9% (região afastada do píer).

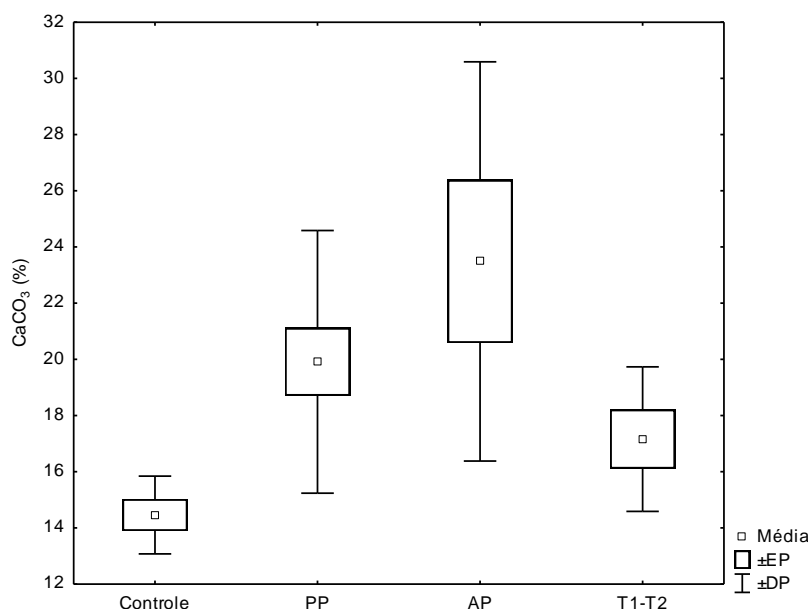


Figura 29. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de carbonato das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

A Figura 30 apresenta a distribuição granulométrica entre os pontos amostrados, agrupados pelas regiões de interesse. A fração de sedimentos finos (silte+argila) foi predominante em quase todos os pontos de amostragem, variando de 80% (controle norte) a 99% (região próxima ao píer). Somente dois pontos de amostragem tiveram um predomínio de fração grosseira, os pontos 4 e 13 da região mais afastada do píer, que apresentaram 100% e 86% de areia, respectivamente.

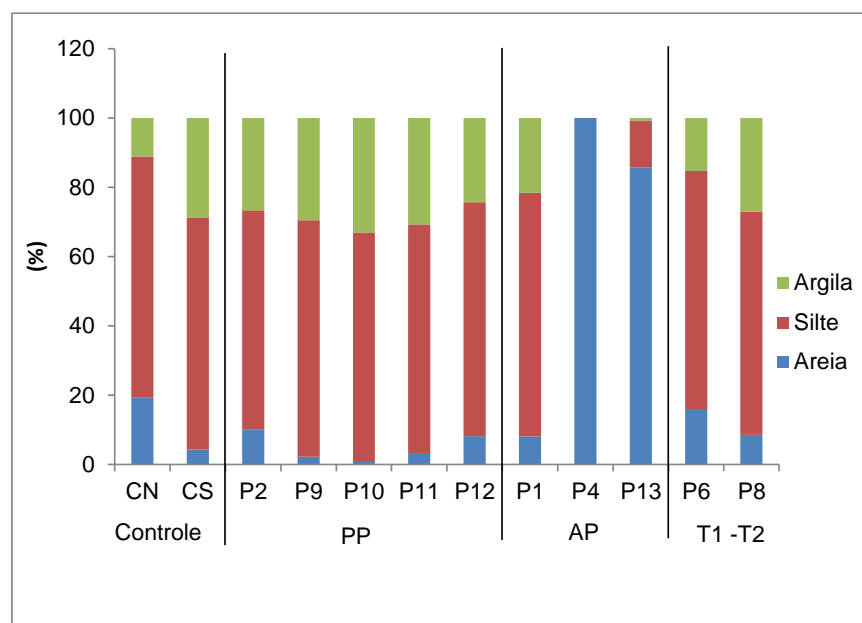


Figura 30. Distribuição granulométrica das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

7.2.1. Concentração de metais no sedimento

Nos sedimentos, todas as amostras apresentaram concentrações de todos os metais analisados acima do limite de detecção (Tab. 10).

Tabela 10. Parâmetros descritivos de metais nos sedimentos em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Metais	N	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Al	12	21947	56729	36036	7476	20
Fe	12	13984	29622	21971	3658	16
Mn	12	178	420	316	69,0	21
Ti	12	4,7	564	93,6	120	128
Ba	12	25,2	52,5	38,8	6,9	17
Zn	12	25,3	48,5	37,7	5,7	15
Cr	12	18,3	32,9	26,5	4,0	15
V	12	6,5	33,4	19,3	6,9	36
Pb	12	7,8	77,8	14,5	13,9	96
Ni	12	6,9	12,1	9,9	1,4	14
Cu	12	4,9	10,7	8,4	1,3	15
Cd	12	0,59	1,3	0,98	0,18	18

As concentrações de Mn variaram de $178 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $420 \mu\text{g.g}^{-1}$, com diferenças significativas entre as regiões estudadas ($p < 0,01$). As maiores concentrações de Mn nas amostras de sedimento foram observadas na região controle e as menores na região do transecto T1 – T2 (Fig. 31).

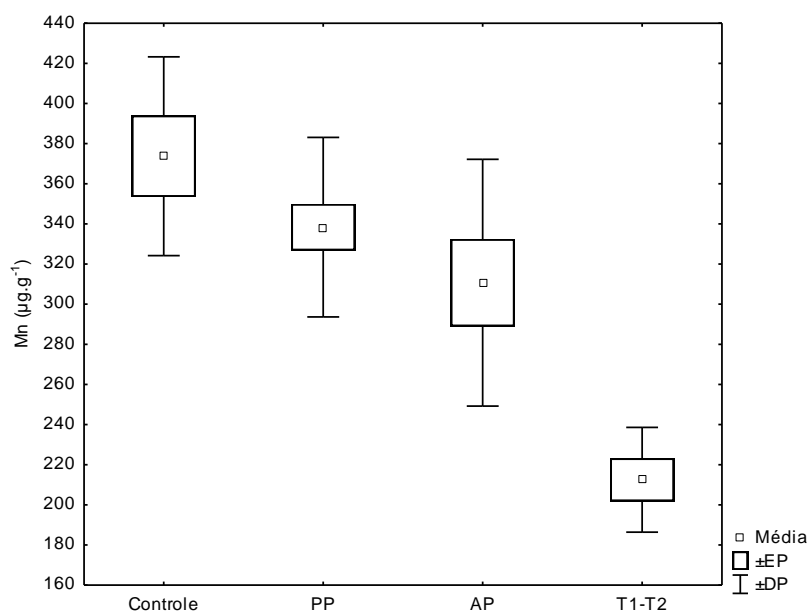


Figura 31. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn nos sedimentos das regiões controle (Controle, $n=2$), próxima ao píer (PP, $n=5$), afastada do píer (AP, $n=3$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=2$).

Os metais Al ($p < 0,05$), Cd ($p < 0,01$), Cu ($p < 0,05$) e Pb ($p < 0,001$), apresentaram diferenças significativas em suas concentrações no sedimento entre as quatro regiões estudadas. As maiores concentrações de Al, Cd, Cu e Pb nos sedimentos foram encontradas nas amostras da região afastada do píer (Fig. 32). As concentrações de Al nos sedimentos variaram entre $21947 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $56729 \mu\text{g.g}^{-1}$, e as menores concentrações foram observadas na área do transecto T1 – T2 (Fig. 32A). As concentrações de Cd nos sedimentos variaram de $0,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $1,3 \mu\text{g.g}^{-1}$, e as menores concentrações foram observadas na área controle (Fig. 32B). As concentrações de Cu nos sedimentos variaram de $4,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $10,7 \mu\text{g.g}^{-1}$, e as menores concentrações foram observadas na área controle (Fig. 32C). As concentrações de Pb nos sedimentos variaram de $7,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $77,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, e as menores concentrações foram observadas na área próxima ao píer (Fig. 32D).

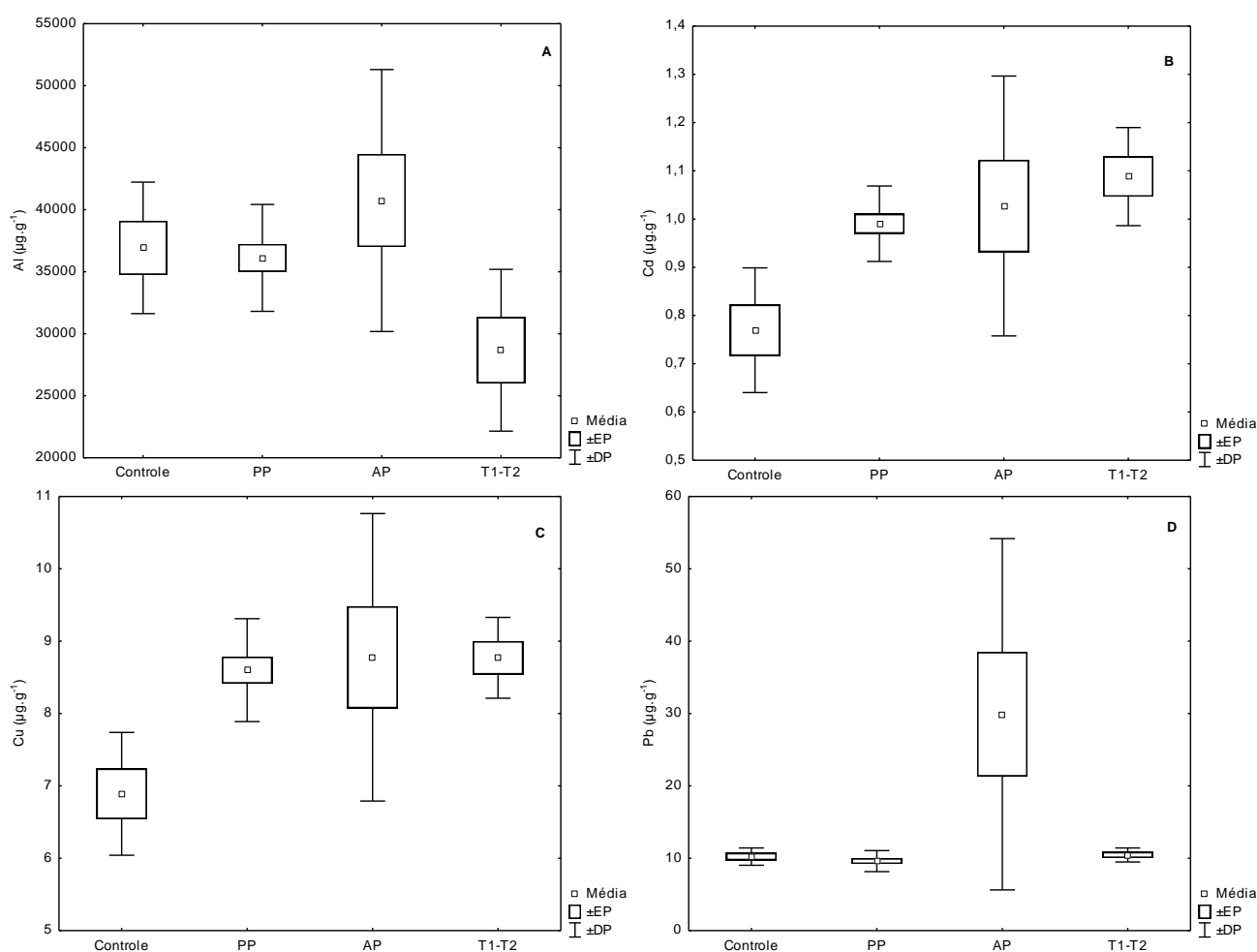


Figura 32. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Al, (B) Cd, (C) Cu e (D) Pb nos sedimentos das regiões controle (Controle, $n=2$), próxima ao píer (PP, $n=5$), afastada do píer (AP, $n=3$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=2$).

Os metais Ba ($p < 0,01$), Cr ($p < 0,05$), Ni ($p < 0,05$) e Zn ($p < 0,05$) apresentaram diferenças significativas em suas concentrações no sedimento, com as maiores concentrações na região do transecto T1 – T2 (Fig. 33). As concentrações de Ba nos sedimentos variaram de $25,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $52,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ e as menores concentrações foram observadas na região controle (Fig. 33A). As concentrações de Cr nos sedimentos variaram entre $18,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $33,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, e as menores concentrações também foram observadas na região controle (Fig. 33B). As concentrações de Ni nos sedimentos variaram entre $6,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $12,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ e a região controle foi a que apresentou os menores valores (Fig. 33C). As menores concentrações de Zn nos sedimentos também foram encontradas na região controle, variando entre $25,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $48,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 33D).

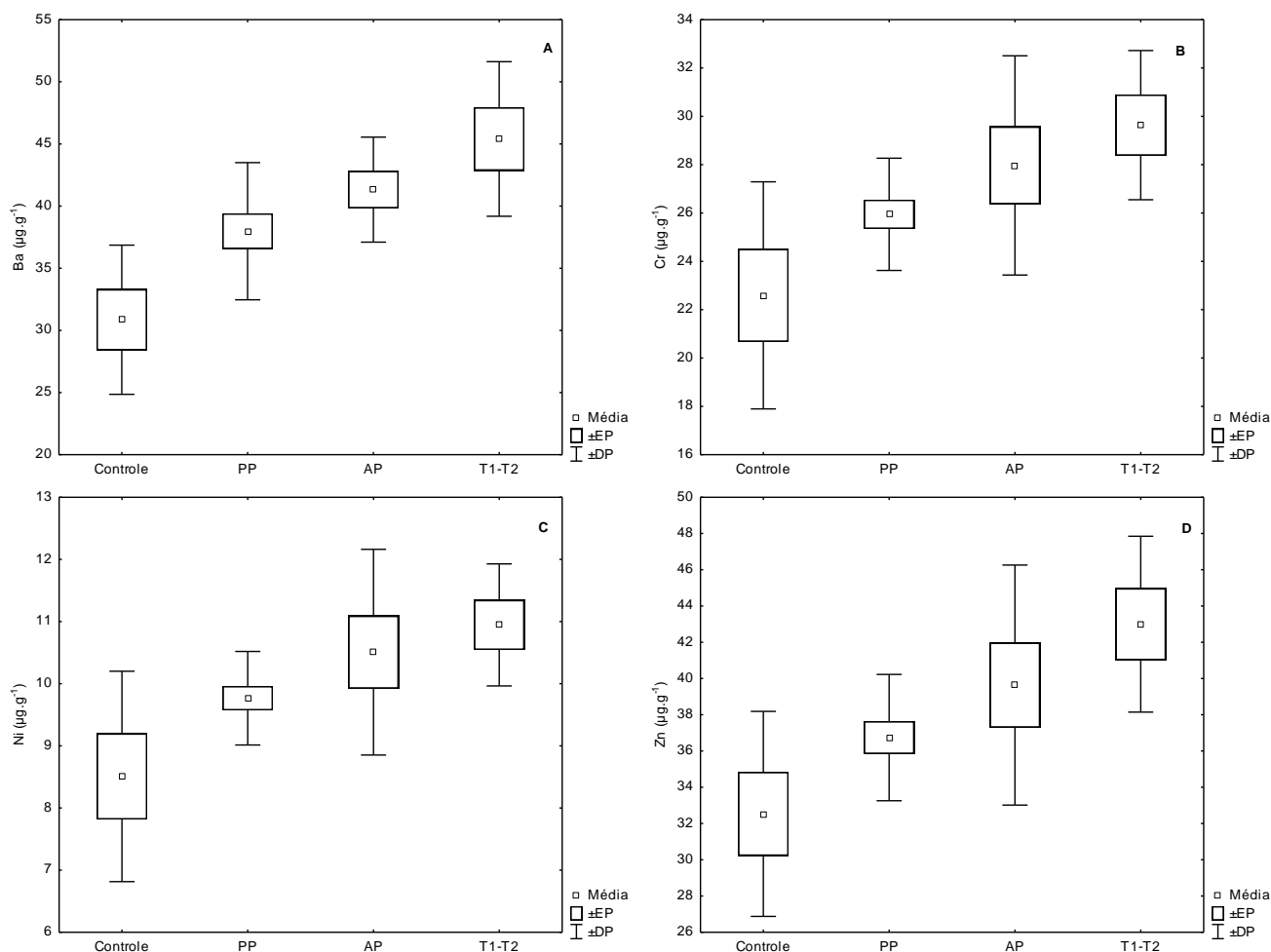


Figura 33. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Ba, (B) Cr, (C) Ni e (D) Zn nos sedimentos das regiões controle (Controle, $n=2$), próxima ao píer (PP, $n=5$), afastada do píer (AP, $n=3$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=2$).

As concentrações dos metais Fe, Ti e V não apresentaram diferenças significativas entre as regiões de estudo ($p>0,05$) (Fig. 34), variando entre 13984 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 29622 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 4,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 564 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 6,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 33,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Em síntese podemos destacar a região controle com as menores concentrações nos sedimentos de Cd, Cr, Ba, Cu, Ni e Zn, a região T1-T2 com as maiores concentrações de Cd, Ba, Cr, Ni e Zn e a região afastada do píer com as maiores concentrações de Al, Cu e Pb (Figuras 31, 32 e 33).

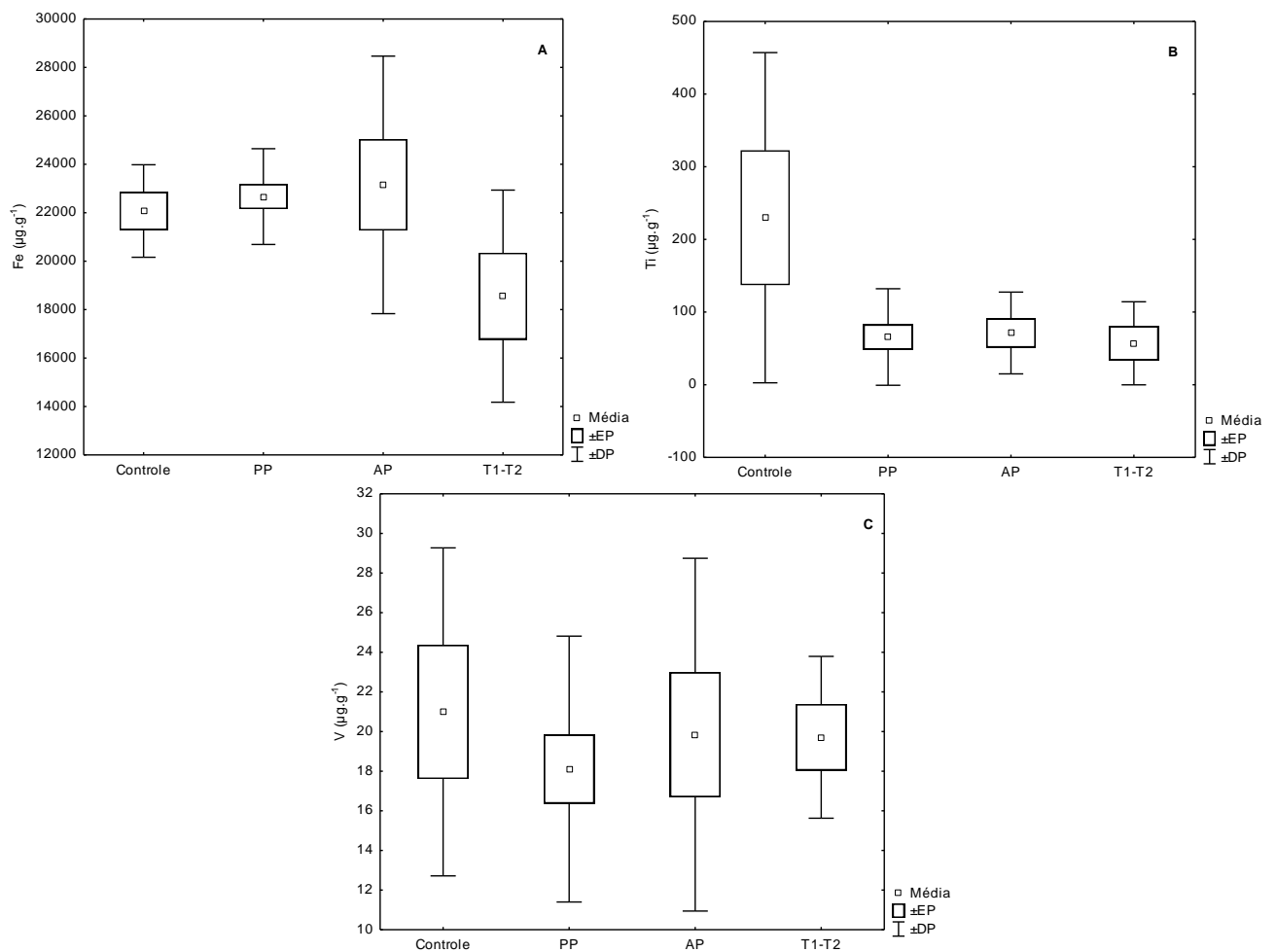


Figura 34. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de (A) Fe, (B) Ti e (C) V nos sedimentos das regiões controle (Controle, $n=2$), próxima ao píer (PP, $n=5$), afastada do píer (AP, $n=3$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=2$).

7.2.2. Concentração de metais fracamente ligados ao sedimento

Os metais também foram determinados quanto à fração que está fracamente ligada as partículas sedimentares (fração móvel) e que por isso, estão mais disponíveis para serem incorporados pela biota. Os resultados estão amostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros descritivos de metais fracamente ligados aos sedimentos em $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Metais	N	N (nd)	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Fe	34	22	<0,7	2535	345	748	216,5
Mn	34	0	119	385	201	69	34
Al	34	20	<0,35	935	109	267	245,5
Pb	34	22	<0,07	79,8	2,8	13,6	482
Zn	34	27	<0,05	8,9	1,4	2,8	204
Ba	34	0	0,52	2,9	0,85	0,5	54
V	34	0	0,05	4,1	0,35	0,9	264
Cr	34	0	0,03	2,1	0,27	0,6	221
Ni	34	0	0,07	1,1	0,25	0,3	114
Cu	34	0	<0,01	2,7	0,20	0,6	273
Cd	34	25	<0,002	0,2	0,03	0,06	205
Ti	34	32	<0,004	0,7	0,03	0,1	441

O Mn foi o metal que apresentou a maior porcentagem de sua concentração na porção fracamente ligada dos sedimentos. As concentrações de Mn variaram de $119 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $385 \mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $201 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 35A). O percentual médio dos metais fracamente ligados ao sedimento foi de 65% e observou-se uma diferença significativa entre as regiões de estudo com a região controle apresentando o menor percentual ($p < 0,01$) (fig. 35B).

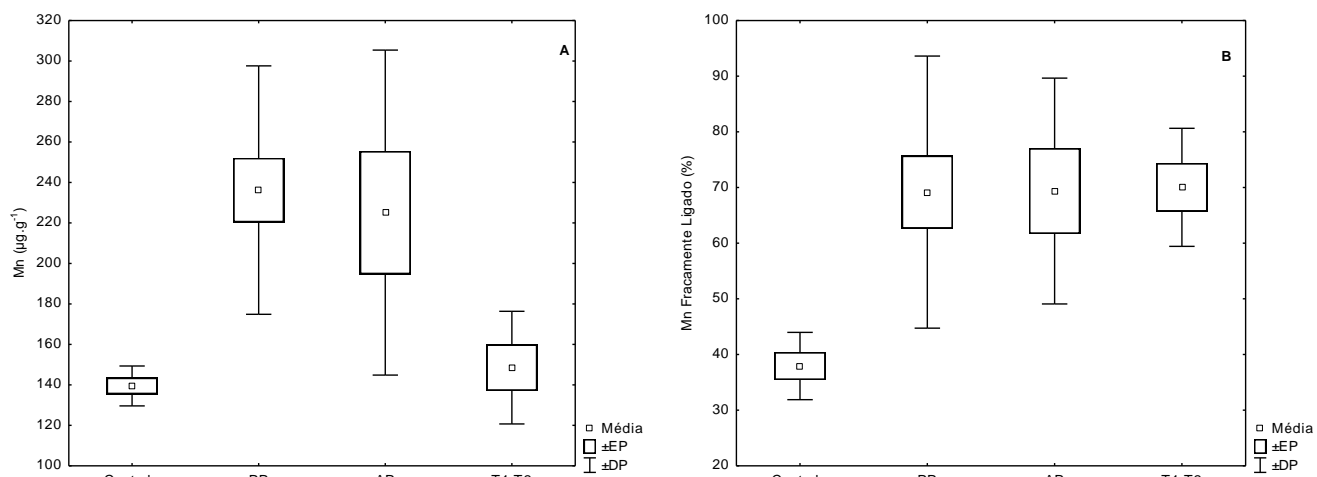


Figura 35. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Mn na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

O Pb obteve uma concentração média na porção fracamente ligada de $2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, variando de nd a $79,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 36A), e apresentou um percentual médio de metais fracamente ligados de 8%. Para o Pb também foi observado um menor percentual na região controle ($p < 0,05$) (Fig. 36B).

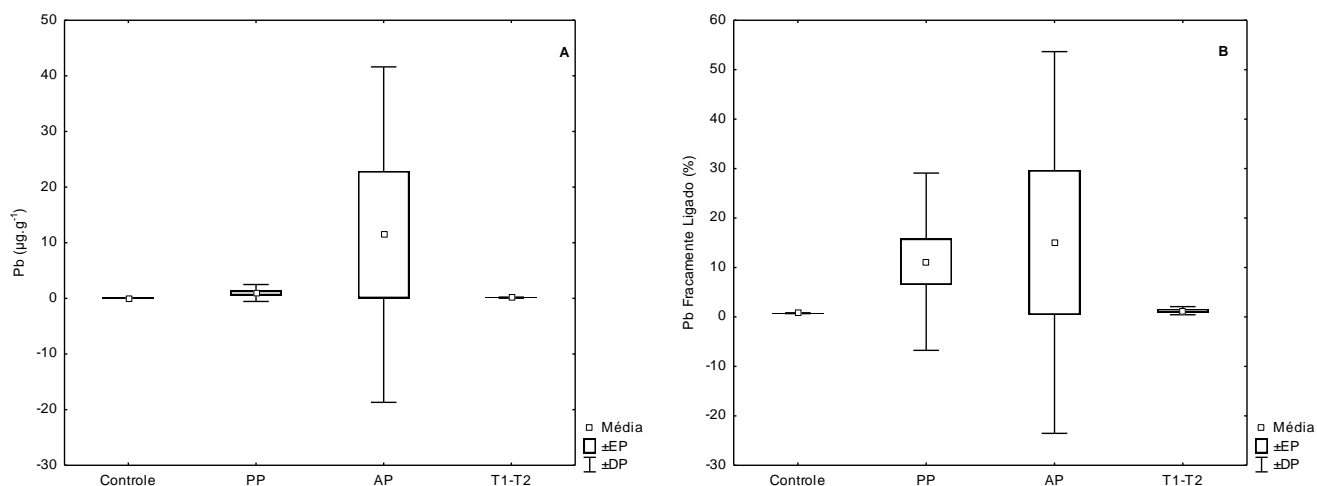


Figura 36. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Pb na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

As concentrações mínima e máxima de Zn na porção fracamente ligada dos sedimentos variaram de nd a $8,9 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente, e o valor médio foi de $1,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 37A). O percentual médio de metais fracamente ligados foi de 3,5%, e apresentou diferenças significativas entre as regiões estudadas com a região do

transecto T1-T2 apresentando o menor percentual e a região próxima ao píer o maior ($p < 0,01$) (Fig. 37B).

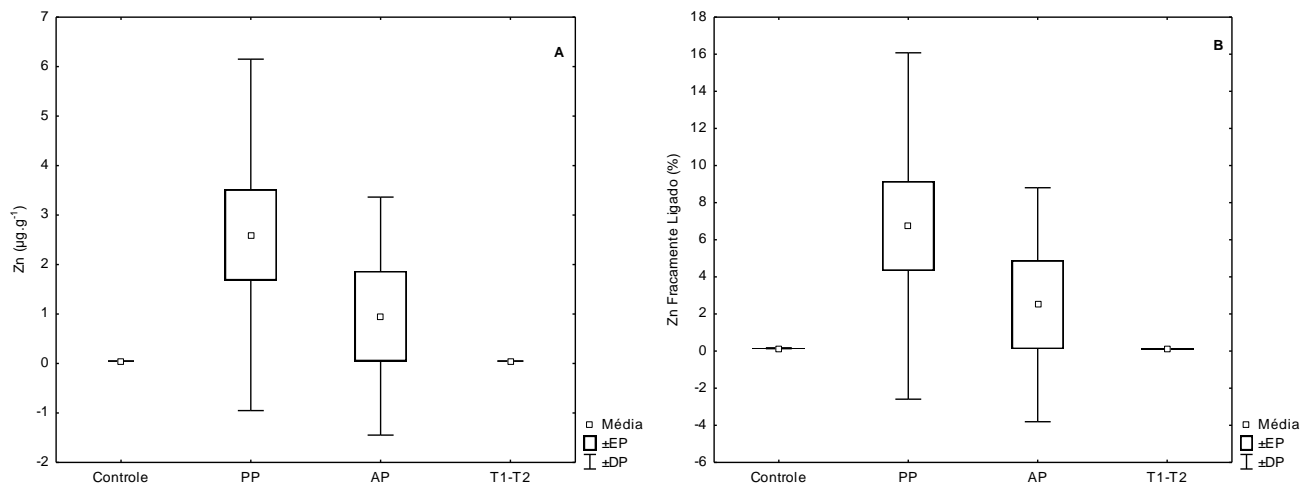


Figura 37. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Zn na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

Para o Cd a média das concentrações na porção fracamente ligada foi de $0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$, variando de nd a $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 38A), e o percentual médio de metais fracamente ligados foi de 2,9%. Pode-se observa diferenças significativas entre as regiões para o percentual médio, onde a região do transecto T1-Te apresentou o menor percentual e a região próxima ao píer o maior percentual. (Fig. 38B).

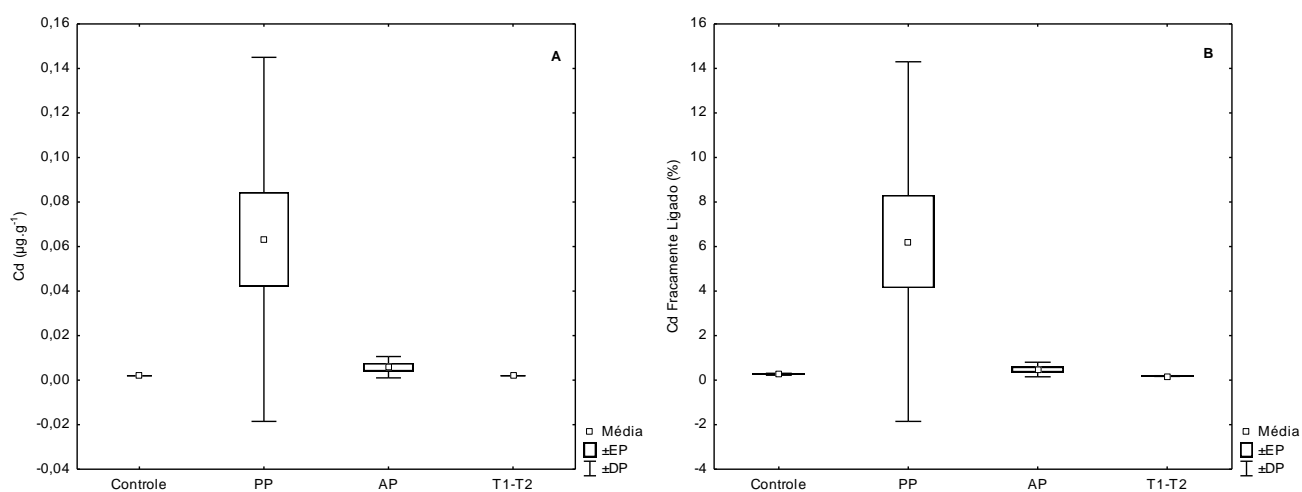


Figura 38. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cd na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

Para o Ni a média das concentrações na porção fracamente ligada aos sedimentos foi de $0,25 \mu\text{g.g}^{-1}$, variando de $0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (39A). O percentual médio de metais fracamente ligados foi de 2,6%, e podem-se observar diferenças significativas entre as regiões, com o menor percentual na região do transecto T1-Te e o maior na região afastada do píer ($p < 0,05$) (Fig. 39B).

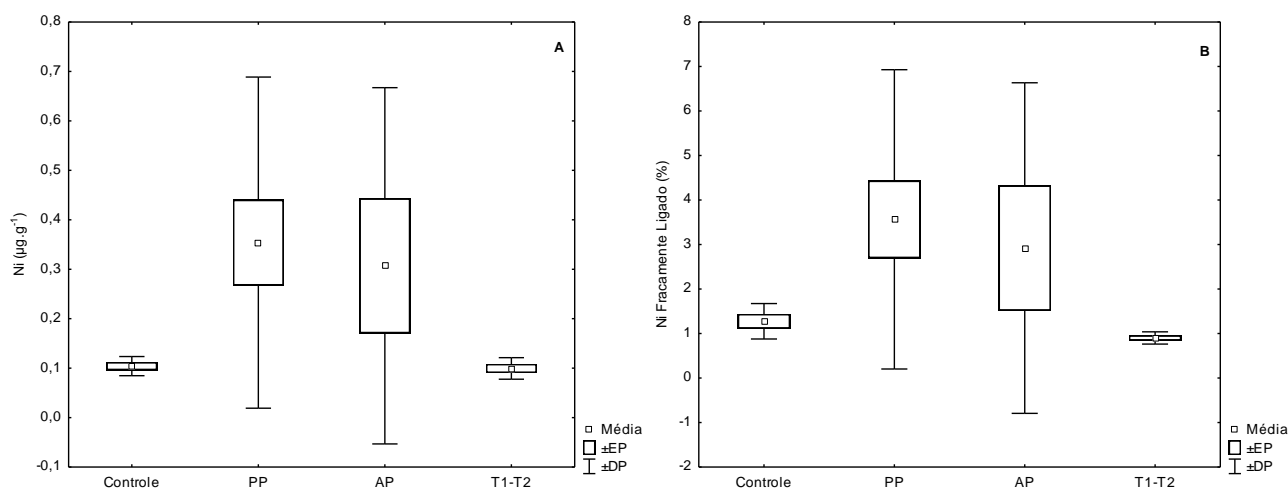


Figura 39. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ni na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

O Cu obteve uma média das concentrações na porção fracamente ligada de $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$, variando de nd a $2,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 40A). O percentual médio de metais fracamente ligados do Cu foi de 2,5%, e não foram observadas diferenças significativas entre as regiões estudadas (Fig. 40B).

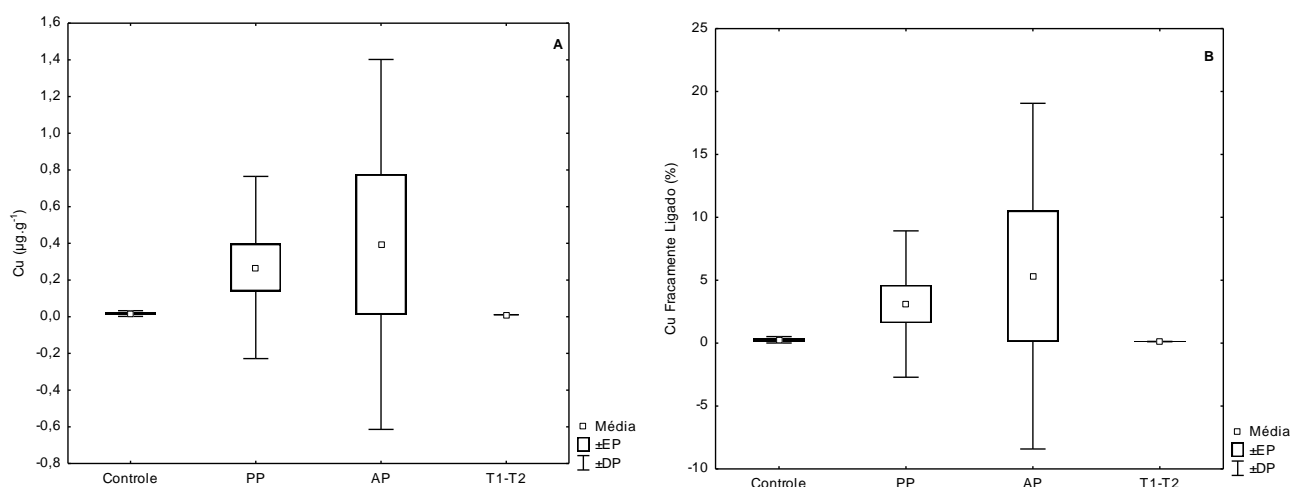


Figura 40. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cu na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

Para o Ba foi observada uma média das concentrações na porção fracamente ligada de $0,85 \mu\text{g.g}^{-1}$, variando de $0,52 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $2,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 41A), e o percentual médio de metais fracamente ligados do Ba foi de 2,2%, não apresentando diferenças significativas entre as regiões estudadas (Fig. 41B).

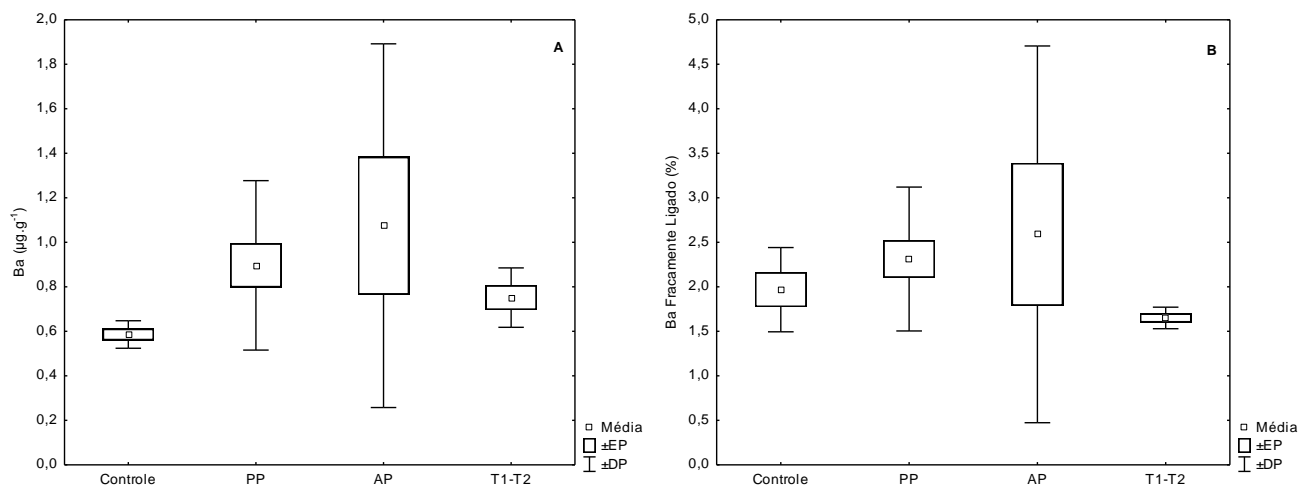


Figura 41. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ba na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

As concentrações de V na porção fracamente ligada variaram de $0,05 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $4,1 \mu\text{g.g}^{-1}$, tendo uma média de $0,35 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 42A). O percentual de metais fracamente ligados do V não apresentou diferenças significativas entre as quatro regiões e a média foi de 1,8% (Fig. 42B).

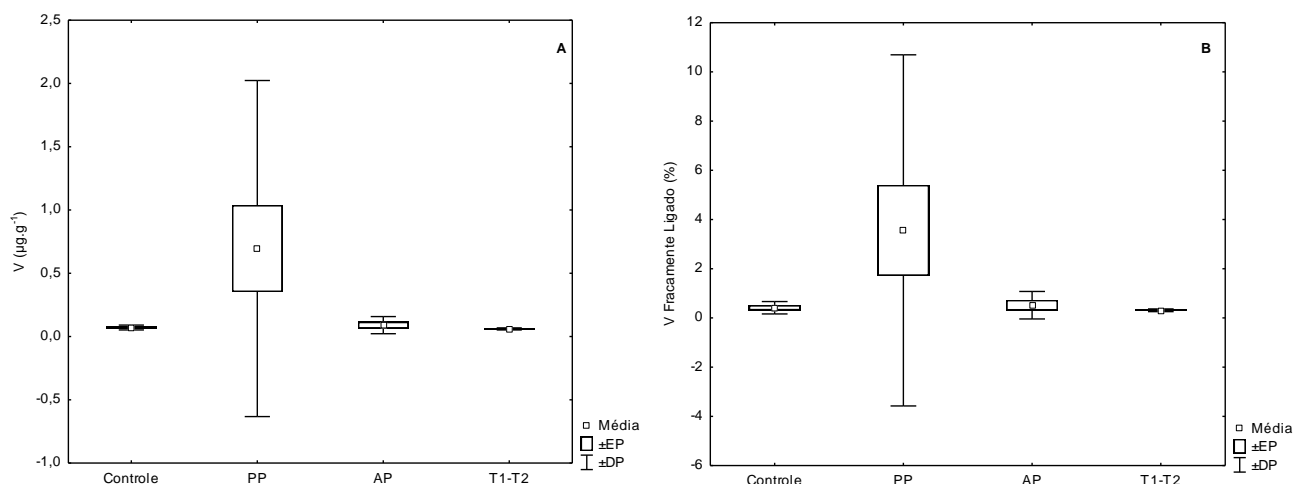


Figura 42. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de V na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

O Fe obteve uma concentração média na porção fracamente ligada de 345 $\mu\text{g.g}^{-1}$, variando de nd a 2535 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 43A) e o percentual médio de metais fracamente ligados foi de 1,5%, também não apresentando diferenças entre as quatro regiões de estudo (Fig. 43B).

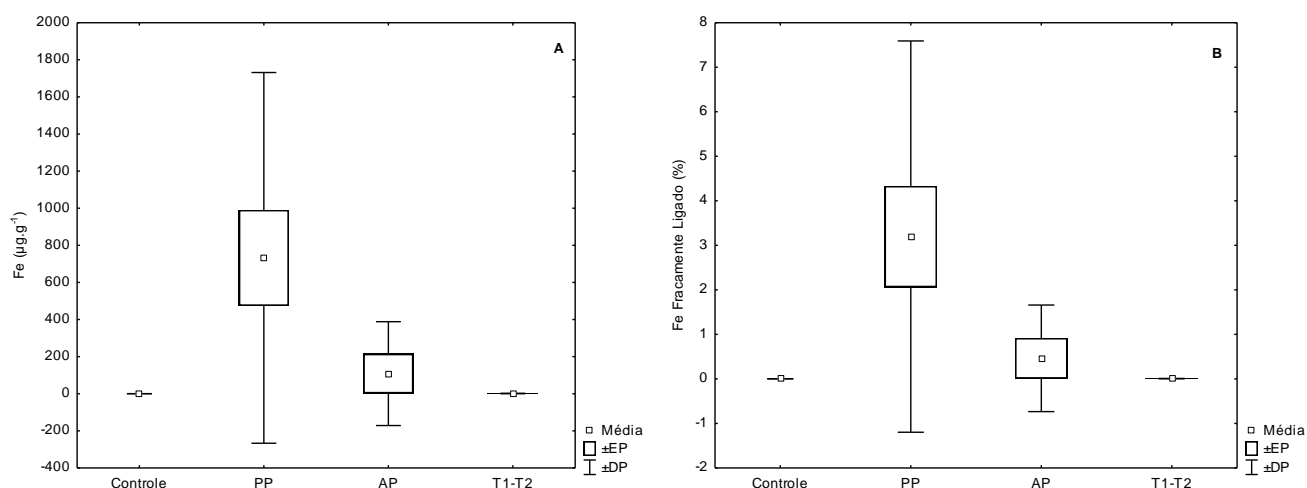


Figura 43. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Fe na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

As concentrações de Cr na porção fracamente ligada variaram de 0,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 2,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$, o valor médio para a porção fracamente ligada foi de 0,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 44 A). O percentual médio foi de 1% e apresentou diferenças significativas entre as regiões estudadas, com o menor percentual na região controle e o maior na região próxima ao píer ($p < 0,01$) (Fig. 44B).

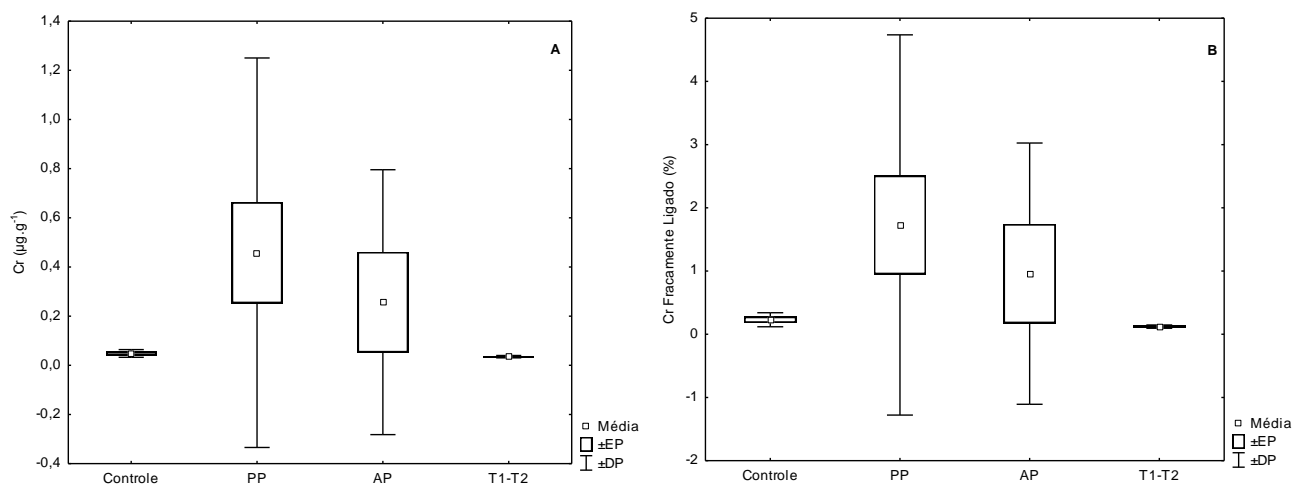


Figura 44. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Cr na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

As concentrações de Al na porção de metais fracamente ligados variaram de nd a $935 \mu\text{g.g}^{-1}$, com uma média $109 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 45A). O Al apresentou um percentual médio de metais fracamente ligados aos sedimentos muito baixo, com média de 0,3%, e não foram observadas diferenças significativas entre as regiões de estudo. (Fig. 45B).

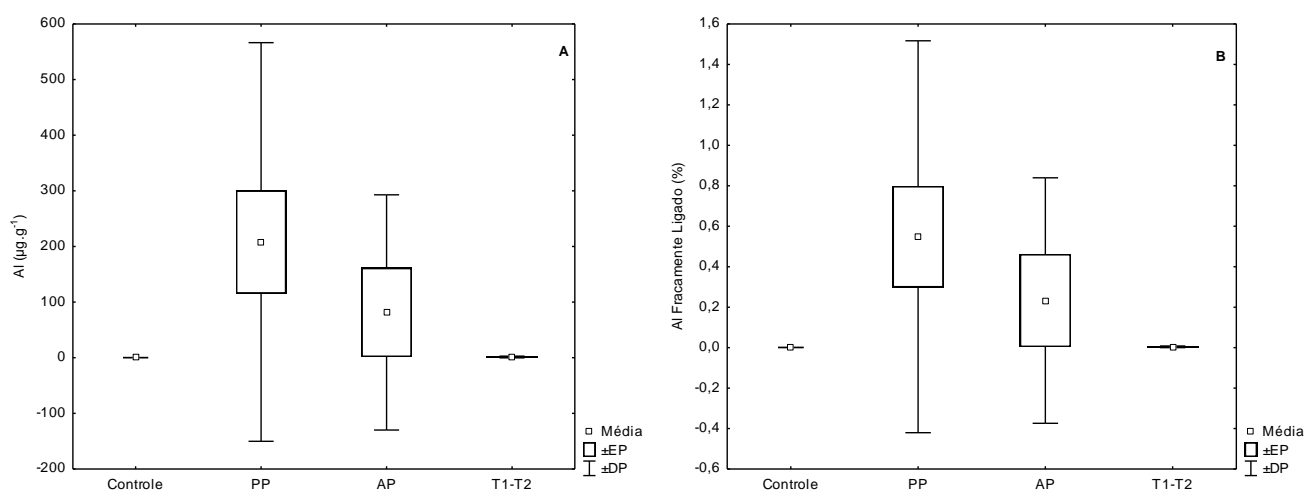


Figura 45. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Al na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, n=2), próxima ao píer (PP, n=5), afastada do píer (AP, n=3) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, n=2).

Para o Ti, as concentrações na fração de metais fracamente ligados variaram de nd a $0,7 \mu\text{g.g}^{-1}$, com média de $0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Fig. 46A). E, assim como o Al, o Ti também obteve um percentual médio de metais fracamente ligados baixo, com média de 0,03%, e as regiões estudadas não apresentaram diferenças significativas entre elas (Fig. 46B).

De um modo geral pode-se observar um padrão de distribuição espacial nas concentrações de metais fracamente ligados aos sedimentos. Mn ($p < 0,01$), Pb ($p < 0,05$), Zn ($p < 0,01$), Ni ($p < 0,05$) e Cr ($p < 0,01$) apresentaram maiores variabilidades e maiores concentrações de metais fracamente ligados aos sedimentos nas regiões próximas ao píer (PP) e afastadas do píer (AP), enquanto suas concentrações foram baixas e com pouca variabilidade nos sedimentos das regiões controle e entre os terminais T1 e T2 (T1-T2). As concentrações de Cd, Cu, Ba, Fe e Al fracamente ligados aos sedimentos também apresentaram grande variabilidade nas regiões próximas ao píer (PP) e afastadas do píer (AP) e pouca variabilidade nos sedimentos das regiões controle e entre os terminais T1 e T2 (T1-

T2), no entanto essas concentrações não variaram significativamente entre as regiões ($p>0,05$).

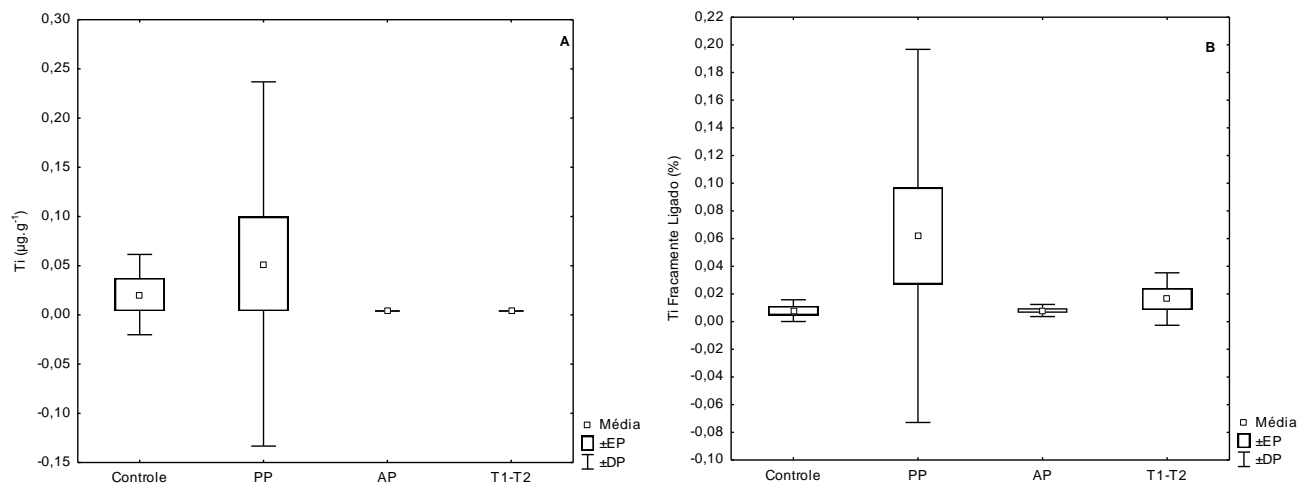


Figura 46. Média, erro padrão e desvio padrão das concentrações de Ti na (A) fração fracamente ligada e o (B) percentual de metais fracamente ligados aos sedimentos, das regiões controle (Controle, $n=2$), próxima ao píer (PP, $n=5$), afastada do píer (AP, $n=3$) e entre os terminais T1-T2 (T1-T2, $n=2$).

8. DISCUSSÃO

8.1. Coluna d'água

Considerando todos os pontos amostrados, os valores de pH foram todos maiores do que 8,0 caracterizando as águas como alcalina (Fig. 4), típicos de águas marinhas que têm altas concentrações de carbonatos e bicarbonatos (CAMPOS, 2010). Esse padrão também foi observado por Berg & Rebello (1986) quando analisaram o pH da Baía de Guanabara, na região costeira do Rio de Janeiro. Quando se trata de ambientes aquáticos, o pH é um dos parâmetros mais importantes, pois pode influenciar a composição de espécies químicas, afetar a disponibilidade de nutrientes e a toxicidade de muitos elementos traços no ambiente (MOURA, 2007).

A condutividade elétrica está relacionada com a presença de íons dissolvidos na água. Quanto maior a concentração de íons dissolvidos na água, maior é a condutividade elétrica. (MOURA, 2007). Neste trabalho, a condutividade elétrica encontra-se na mesma ordem de grandeza observada por Junior (2010) em amostras coletadas em 2008 na mesma região do presente estudo e na baía de Sepetiba (RJ).

A concentração do oxigênio dissolvido é resultante de fatores físicos, químicos e biológicos, pois suas principais fontes são a atmosfera e a fotossíntese, e as principais perdas são pela decomposição da matéria orgânica, respiração de organismos aquáticos, oxidação de íons metálicos e perdas para a atmosfera (ESTEVES, 1998). No presente estudo a concentração de oxigênio dissolvido foi maior em março (Fig. 5), o que está relacionada com maiores temperaturas (Fig. 7) e incidência luminosa do verão que faz com que a taxa fotossintética seja maior e conseqüentemente a concentração de oxigênio dissolvido (ESTEVES, 1998). O aumento da saturação de oxigênio no verão também foi observado por Teixeira & Gaeta (1991), na Enseada do Flamengo em Ubatuba (SP) e os autores atribuíram esse aumento a provável maior atividade biológica dos produtores primários.

O COD apresentou uma correlação positiva (ANEXO) com o oxigênio dissolvido, e também teve as maiores concentrações em março. Uma vez que a produção primária é aumentada, aumenta-se também a decomposição de matéria

orgânica particulada que é uma das principais fontes de COD para os ambientes aquáticos (WETZEL, 1992). Outra fonte de COD para a região, em especial a do transecto T1-T2 que apresentou as maiores concentrações, pode ser o despejo de efluentes industriais, que estaria contribuindo com o incremento nas concentrações de COD nessa região. Junior (2010) observou valores de COD semelhantes ao do atual trabalho na mesma região estudada, e também um aumento das concentrações em áreas onde ocorriam o lançamento de efluentes domésticos e industriais.

Além das maiores temperaturas em março o que faz com que a atividade fotossintética seja aumentada, no mês de outubro a concentração de MPS foi maior (Fig. 8), o que resulta numa maior turbidez e redução da penetração de luz na coluna d'água limitando a atividade fotossintética, conseqüentemente diminuindo a liberação de oxigênio e a decomposição de matéria orgânica, e resultando na diminuição das concentrações de COD (UNCLES et al., 1998). Essa relação do oxigênio dissolvido com o COD, temperatura e MPS pode ser observada na análise de correlação (ANEXO), onde o oxigênio dissolvido apresenta uma forte correlação com a temperatura e o COD, e uma correlação inversa com a concentração de MPS.

As concentrações de MPS da região são influenciadas pelo rio Paraíba do Sul que é uma fonte significativa de partículas em suspensão para a plataforma continental adjacente (LACERDA et al., 1993 *apud* REZENDE et al., 2004). No entanto, apesar do rio Paraíba do Sul ter apresentado a maior vazão no mês de março (contato pessoal), a concentração do MPS na área estudada foi menor neste mês do que em outubro, mostrando que outros fatores, como o regime de ventos e maré, devem ser mais importantes na região.

A alcalinidade apresentou fortes correlações positivas com as concentrações de oxigênio dissolvido e COD, evidenciando que essas variáveis são afetadas pelos mesmos processos e uma correlação inversa com o MPS. Uma possível explicação para essas associações é que os processos de produção e consumo de matéria orgânica alteram o balanço do CO₂. Desta forma, afetam o equilíbrio do sistema carbonato. Os principais contribuintes para a alcalinidade são os íons carbonato e bicarbonato e esses íons são produtos de reações do CO₂ com as moléculas de água (CAMPOS, 2010). Os dados de alcalinidade deste estudo são semelhantes aos de outras regiões costeiras do mundo, como no Mar Negro localizado entre o

sudeste da Europa e da Ásia ocidental, onde os autores observaram valores de alcalinidade entre 3,2 mEq.L⁻¹ e 3,3 mEq.L⁻¹ (MULLER et al., 2001).

8.2. Metais no MPS

O MPS tem uma forte influência no comportamento de metais no ambiente marinho costeiro, pois o movimento dos metais e os associados, como sedimentação ou permanência na coluna d'água são determinados pela dinâmica das partículas (BALLS, 1986).

Os metais analisados no MPS da área de estudo tiveram a seguinte abundância geoquímica: Al>Fe>Ti>Mn>Cr>Zn>Ba>V>Ni>Pb>Cu. A maioria dos metais apresentou maiores concentrações no mês de outubro (Tabela 8), e em relação às regiões estudadas as maiores concentrações de metais (com exceção do Ba) foram observados região do transecto T1-T2 (Fig. 18A, 22, 23A, 24A, 26 E 27A). Assim como a concentração do MPS, a variação sazonal observada nas concentrações de metais no MPS pode estar relacionada com o regime de ventos e marés na época das diferentes coletas.

Uma forte correlação foi observada entre os metais Al, Fe, Mn, Ti e V (ANEXO). Essas fortes correlações sugerem que esses metais são provenientes de fontes similares e/ou são controlados por processos geoquímicos semelhantes. Os metais citados têm como característica comum serem elementos ligados a matriz mineralógica e podem ter origem de partículas naturais provenientes de processos erosivos (KERN & WESTRICH, 1995; BELTRAME et al., 2009). Os elevados valores de Al, Fe e Mn podem indicar a presença de partículas como argilominerais e hidróxidos e óxidos de Fe e Mn, respectivamente, na constituição do material particulado (BALLS et al., 1994). Alguns estudos relatam uma forte relação do V com hidróxidos de Fe (AUGER et al., 1999; NIAGRU, 1988 *apud* HATJE et al., 2001). Balls et al. (1994) encontraram a mesma relação de metais com o grupo dos óxidos de Mn. Portanto, é possível inferir que partículas de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn presentes na coluna d'água são importantes na dinâmica dos metais pesados no MPS.

As concentrações de metais no MPS do presente estudo foram comparadas com as de outras regiões costeiras do mundo (Tabela 12). Quando comparados com

as encontradas na Baía de Sepetiba (RJ), que é uma área que sofre forte influência antrópica devido as atividades industriais e portuárias em suas imediações, as concentrações de todos os metais analisados foram superiores as encontradas no presente estudo (LACERDA et al., 1987).

Quando comparados os resultados deste estudo com os da Baía de Guanabara, que também fica localizada no Rio de Janeiro e sofre influência de atividades portuárias, as concentrações encontradas por Melo (2004) também foram superiores a deste estudo, com exceção do V.

No trabalho de Carvalho et al. (2002) foram analisadas as concentrações dos metais Cu, Cr, Zn, Mn e Fe no MPS do rio Paraíba do Sul, que segundo os autores tem uma contribuição relevante na entrada de metais traços para o ambiente marinho adjacente. As concentrações dos metais (com exceção do Cu) encontradas pelos autores também superiores ao do presente estudo, evidenciando o efeito de diluição das fontes continentais por fontes marinhas. Além disso, a baixa vazão atípica do o rio Paraíba do Sul durante as coletas do presente estudo poderia explicar em parte as concentrações de metais mais baixas neste estudo.

Os valores encontrados no presente trabalho também foram inferiores aos encontrados em outras regiões costeiras do mundo, como o estuário de Ganges na Índia e a área portuária de Quebec, no Canadá (SUBRAMANIAN et al., 1988; POURABADEHEI & MULLIGAN, 2016).

Tabela 12. Concentração de metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ no material particulado em suspensão (mínimo-máximo) do presente estudo e de outras regiões costeiras do mundo.

Localização	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
São João da Barra ^a	92,5 - 18234	<5,1 - 108,6	<1,2 - 16,6	115 - 8706	2,3 - 107,6	<1,6 - 7,35	<2,4 - 10,9	<2,8 - 432	0,7 - 21,8	<9,8 - 69,4
Áreas costeiras do Rio de Janeiro										
Baía de Sepetiba ^b	-	58,9 - 680	26,1 - 116	-	353 - 1036	-	51,3 - 320	-	-	219 - 798
Baía de Guanabara ^c	2519 - 15145	80,2 - 309	36,6 - 117,5	3817- 19495	1600 - 4262,5	66,8 - 556	50,1 - 245,6	-	0,3 - 0,8	404,3 - 1333,6
Rio Paraíba do Sul ^d	-	34 - 202	36 - 169	31307 - 92932	948 - 4072	-	-	-	-	34 - 202
Outras áreas costeiras do mundo										
Estuário Ganges (Índia) ^e	43000 – 87000	70 - 130	20 – 80	23000 - 57000	480 - 970	39 - 66	22 - 47	2500 - 5000	85 - 220	50 - 250
Lago Mar Chiquita ^f	-	-	nd - 22,921	-	-	-	302	-	-	<3,97 - 16,922
Quebec (Canadá) ^g	-	67,5 - 78,6	78,9 - 208,2	-	-	38,3 - 59,7	15,2 - 118,6	-	-	158,2 - 379

Este estudo^a, Lacerda et al. (1987)^b, Melo (2004)^c, Carvalho et al. (2002)^d, Subramanian, Jha, Grieken (1988)^e, Beltrame, De Marco, Marcovecchio (2009)^f e Pourabadehei & Mulligan (2016)^g.

8.3. Sedimentos

As concentrações de carbonato encontradas no presente estudo foram muito altas quando comparadas a outros estudos em áreas costeiras da região Sudeste do Brasil. Hortellani et al. (2005) observaram no sistema estuarino de Santos – São Vicente valores muito abaixo dos encontrados no presente trabalho. Buruaem et al. (2012) quando analisaram as concentrações de carbonato nos sedimentos na região do porto de Santos também encontraram valores inferiores, porém os mesmos autores quando analisaram os portos de Mucuripe e Pecém, ambos localizados em Fortaleza no Ceará, observaram valores semelhantes aos do presente trabalho.

Elevadas concentrações de carbonato nos sedimentos podem estar relacionadas à intensa atividade de algas calcárias associadas a outros organismos que encontram na costa brasileira (do Maranhão até o Norte Fluminense) condições favoráveis para o seu desenvolvimento (GOMES et al., 2001). Outro fator que resulta em altas concentrações de carbonato é a abundância de algumas espécies de organismos como foraminíferos coccolitoforídeos e de fragmentos de conchas que se depositam como carbonato de cálcio (CARVALHO et al., 2005).

No geral, os sedimentos da região costeira no entorno do porto do Açú foram classificados como silte-argilosos. Geralmente, em áreas portuárias a distribuição de partículas finas está associada aos efeitos hidrodinâmicos de transporte de sedimentos que são induzidos pelos molhes, criando áreas de depósito de sedimentos. No entanto, no presente estudo não foi observada diferenças entre a área portuária e as áreas controles, logo outros fatores como o aporte fluvial e/ou regime de marés e ação das ondas podem estar afetando a granulometria local. Altas porcentagens de partículas de silte e argila também foram observadas por Rezende et al. (2004) na mesma área do presente estudo antes do início da construção do porto, mostrando a influência do rio Paraíba do Sul nos sedimentos da plataforma continental.

Sedimentos finos (<63 μm) têm uma forte capacidade de adsorver metais, sendo associado seu acúmulo com o aumento das concentrações de metais, através de mecanismos de sorção, devido a maiores áreas de superfície em relação as grandes partículas (GUERRA-GARCÍA & GARCÍA-GÓMEZ, 2005).

De acordo com Casado-Martinez et al. (2006), os metais são alguns dos principais contaminantes em sedimentos e material dragado de portos. No Brasil, estudos mostram enriquecimentos na concentração de metais em sedimentos de portos, quando comparadas as concentrações naturais (BURUAEM et al., 2012). Na poluída Baía de Guanabara as maiores concentrações de metais são encontradas na região do Porto do Rio e Janeiro (BAPTISTA NETO et al., 2006). No sistema estuarino da ilha de Vitória (ES) as maiores concentrações de metais foram encontradas no canal do porto (JESUS et al., 2004). Os sedimentos do porto de Montevideo no Uruguai são altamente poluídos por metais, com as regiões de menor hidrodinamismo apresentando as maiores concentrações (MUNIZ et al., 2004).

De acordo com os resultados é possível observar que nos sedimentos, os metais Al e Fe são os metais predominantes, enquanto Cd é o metal menos abundante. Os metais analisados nos sedimentos do presente trabalho seguiram a seguinte abundância geoquímica: Al>Fe>Mn>Ti>Ba>Zn>Cr>V>Pb>Cu>Cd. Os metais apresentaram as maiores concentrações na região portuária, um grupo na região do transecto T1-T2 (Cd, Ba, Cr, Ni e Zn) e outro grupo na região afastada do píer (Al, Cu e Pb). As regiões próxima ao píer e controle apresentaram as menores concentrações de metais nos sedimentos.

Os metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni e Zn correlacionaram-se positivamente, o que sugerem que esses metais são oriundos de fontes semelhantes. Já a não-correlação de Mn, Pb, Ti e V com o primeiro grupo de metais indica que estes são proveniente de outras fontes (ANEXO). Somente os metais Cd e Cu apresentaram correlação positiva com os carbonatos, essa correlação pode estar associada aos complexos formados por esses metais e os carbonatos formando carbonatos de cádmio (calcita) e de cobre (malaquita), respectivamente (BILINSKI et al., 1976; ASael et al., 2007). Além da semelhança química do cádmio com o cálcio por possuírem um tamanho semelhante, o que faz com que ele substitua o cálcio nos minerais (FERNANDES & MAINIER, 2014). Os restantes dos metais provavelmente são de origem continental, pois não apresentam uma correlação com a concentração de carbonato que é um indicador típico de sedimentos marinhos autóctones.

De forma a avaliar as concentrações dos metais encontradas nos sedimentos das regiões do presente estudo, estas foram comparadas com os dados de outras

regiões que têm atividades portuárias sendo exercidas em suas imediações (Tabela 13).

O trabalho de Abdel Ghani et al. (2013), onde foram analisados metais na fração total dos sedimentos do porto Oriental de Alexandria no Egito apresentou um padrão de abundância dos metais semelhante ao atual trabalho, com os metais Al, Fe e Mn apresentando as maiores concentrações.

As concentrações de Al e Fe nos sedimentos do porto do Açú superiores as as encontradas nos sedimentos do porto de Pecém classificados como moderadamente poluídos (BURUAEM et al., 2012).

As concentrações dos metais Cd, Cu e Ni apresentaram a mesma faixa de variação dos portos de Mucuripe, Pecém e de Santos que tiveram concentrações desses metais excedendo os valores de background, apresentando um enriquecimento para esses metais, após a utilização de diferentes índices de contaminação.

Quando comparados a outras regiões portuárias do mundo, as concentrações dos metais derivados de atividades antropogênicas, como Cr, Cu, Ni e Zn do presente estudo encontram-se muito abaixo das concentrações descritas por outros autores (GUERRA-GARCÍA & GARCÍA-GÓMEZ, 2005; MCCREADY et al., 2006; ABDEL GHANI et al., 2013; MUNIZ et al., 2015).

O Pb apresentou valores inferiores aos encontrados por Abdel et al. (2013) e Muniz et al. (2015) nos portos de Alexandria e Montevidéu, respectivamente. Comparando-se com portos brasileiros, os valores de Pb observados no porto do Açú se localizam-se em um patamar intermediário, com valores superiores aos relatos para os portos de Pecém e Mucuripe, e inferiores a sedimentos dos portos de Niterói e Vitória. As concentrações de Pb em sedimentos contaminados podem estar associadas com resíduos urbanos e industriais, e emissões de veículos (MATTHAI & BIRCH, 2001).

Os valores de alguns metais analisados neste trabalho, como Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, foram comparados com a Resolução CONAMA Nº 454/12, para determinar se as concentrações de metais representam uma ameaça à biota aquática. Todos os elementos apresentam valores abaixo do limiar no qual não há menor possibilidade de efeitos adversos à biota, ou seja, valores abaixo do Nível 1.

Em relação à fração fracamente ligada ao sedimento, o Mn foi o metal que se mostrou mais biodisponível para a biota marinha local. Assim, espera-se que os animais diretamente associados a este compartimento, contenham níveis elevados destes metais devido à sua maior disponibilidade nos sedimentos. Em geral, os outros metais tiveram a maior parte de suas frações encontradas como não-biodisponíveis, isto é, associada à fração geoquímica total.

Esse padrão também foi observado por Lima et al. (2006), que analisaram as concentrações de metais na plataforma continental do Amazonas. Os autores também encontraram um percentual médio biodisponível maior para o Mn com relação aos outros metais analisados (Cu, Ni, Zn, Cr e Co).

Lacerda et al. (1987) também observaram que de todos os metais analisados (Mn, Zn, Cu, Pb, Cr e Cd), o Mn foi o que apresentou uma maior porcentagem na fração fracamente ligada as partículas sedimentares. Os autores observaram que quando comparadas as concentrações de metais fracamente ligados em sedimentos e material particulado em suspensão, a disponibilidade dos metais diminuíram no primeiro compartimento, indicando que os metais são mais fortemente ligados a sedimentos de fundo. Isso explica os baixos percentuais encontrados no presente estudo para os metais analisados na fração fracamente ligada aos sedimentos.

Tabela 13. Concentração de metais em $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos sedimentos (mínimo-máximo) do presente estudo e de outras regiões portuárias do mundo.

Localização	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
São João da Barra ^a	21947 – 56729	0,6 - 1,3	18 - 32,9	4,9 - 10,7	13984 - 29622	178 - 420	7,0 - 12,1	7,8 - 77,8	6,5 - 33,4	25,3 - 48,5
Outras áreas portuárias do Brasil										
Porto de Vitória ^b	-	-	35 - 280	5 – 660	-	-	6 - 245	5 - 292	-	27 - 812
Porto de Niterói ^c	-	-	75 - 230	35 - 1450	18500 - 5500	105 - 405	30 - 110	45 - 120	-	115-850
Porto de Santos ^d	-	<0,50 - 1,5	<5,0 - 97,5	-	-	-	1,3 - 44,2	<2,0 - 205	-	6,0 - 312
Porto de Mucuripe ^e	1600 – 33600	<0,60 - 1,4	3,3 - 50	<0,7 - 16,8	1300 - 24700	-	<2,00 - 21,5	<2,00 - 6,7	-	25- 583,5
Porto de Pecém ^e	8300 – 44600	<0,60 -1,23	17,7 - 63,1	5,5 - 18,8	11000 – 27800	-	11,5 - 24,7	<2,00 - 3,5	-	215 - 640
Porto de Santos ^e	16200 – 37800	<0,60	26,3 - 42,7	9,0 - 27,3	19100 – 3230	-	10,9 - 22,3	7,6 - 16,7	-	509 - 1077
Outras áreas portuárias do mundo										
Porto de Ceuta ^f	-	nd	13 - 381	5 - 865	10,4 -8310	61 - 332	8 - 671	10 - 516	-	29 - 695
Porto de Sydney ^g	-	0,2 - 10	6 - 298	3 - 1060	-	-	-	5 - 1420	-	17 - 11300
Porto Oriental de Alexandria ^h	774 – 6360	0,3 - 1,8	-	3,8 - 129	10 - 30240	7,8 - 189	-	1,3 - 112	2,8 - 23,1	2,9 - 206,9
Porto de Montevideú ⁱ	-	<0,2	36 - 146	51,26 - 243,30 μg^{-1}	-	-	22 - 28,4	17,4 - 180	-	102 - 508,7

Este estudo^a, Jesus et al. (2004)^b, Baptista Neto et al. (2005)^c, Hortellani et al. (2008)^d, Buruaem et al. (2012)^e, Guerra-García & García-Gomez (2005)^f, McCready et al. (2006)^g, Abdel Ghani et al. (2013)^h e Muniz et al. (2015)ⁱ.

9. CONCLUSÕES

Os parâmetros analisados na coluna d'água mostraram-se em plena concordância com os valores existente na literatura para a região costeira do Rio de Janeiro, não apresentando nenhum valor anormal.

Era esperado que não houvesse grandes variabilidades entre as concentrações de metais nas áreas portuárias e controles devido às atividades portuárias ainda estarem no início, no entanto, este não foi o padrão observado. As análises de metais na fração particulada e nos sedimentos mostraram que as concentrações de metais diferem de forma significativa entre as áreas, com coeficientes de variação chegando até 122% na fração particulada e 128% nos sedimentos.

De uma forma geral a maior parte dos metais apresentou menores concentrações na região controle e concentrações mais elevadas nas regiões sob influência direta do porto. Esse padrão foi observado tanto para os metais analisados no sedimento, quanto nos analisados na fração fracamente ligada. Isso mostra que mesmo estando no início de suas operações, as atividades do porto podem estar influenciando nas concentrações de metais na área estudada.

As análises dos metais na fração fracamente ligada às partículas sedimentares indicam que o Mn é o elemento de maior percentual biodisponível (65%) para o ambiente, podendo ser assimilado ou não pela cadeia trófica.

Embora os valores de metais encontrados na área de estudo sejam baixos quando comparados com outras áreas poluídas, é provável que se não houver um programa de monitoramento eficiente na região do Porto do Açu, haja um aumento das concentrações de metais na área resultando na contaminação do ambiente local.

Acredita-se que este trabalho seja relevante para a compreensão da dinâmica de metais pesados na região costeira no entorno do Porto do Açu, pois no futuro será possível quantificar a influência do porto nas concentrações de metais no ambiente local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL GHANI, S.; ZOKM, G. EL; SHOBIER, A.; OTHMAN, T.; SHREADAH, M. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 1, p. 1–12, 2013. National Institute of Oceanography and Fisheries
- ANTAQ, Agência Nacional de Transportes Aquaviários. Movimentação Portuária. Disponível em: <<http://www.antaq.gov.br/anuario/>>. Acesso em: 19/4/2016.
- ASAEI, D.; MATTHEWS, A.; BAR-MATTHEWS, M.; HALICZ, L. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). **Chemical Geology**, v. 243, n. 3–4, p. 238–254, 2007.
- AUGER, Y.; BODINEAU, L.; LECLERCQ, S.; WARTEL, M. Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. **Continental Shelf Research**, v. 19, n. 15–16, p. 2003–2018, 1999.
- BALLS, P. W. Composition of suspended particulate matter from scottish coastal waters - Geochemical implications for the transport of trace metal contaminants. **The Science of The Total Environment**, v. 57, p. 171–180, 1986.
- BALLS, P. W.; LASLETT, R. E.; PRICE, N. B. Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the forth estuary, Scotland. **Netherlands Journal of Sea Research**, v. 33, n. 1, p. 1–17, 1994. Elsevier.
- BAPTISTA NETO, J. A.; CRAPEZ, M.; MCALISTER, J. J.; VILELA, C. G. Concentration and Bioavailability of Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). **Journal of Coastal Research**, v. 21, n. 4, p. 811–817, 2005.
- BAPTISTA NETO, J. A.; GINGELE, F. X.; LEIPE, T.; BREHME, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geology**, v. 49, n. 7, p. 1051–1063, 2006.
- BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; MCALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v. 109, p. 1–9, 2000.
- BELTRAME, M. O.; MARCO, S. G. DE; MARCOVECCHIO, J. E. Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 85, n. 1, p. 45–56, 2009.
- BERG, C. M. G. VAN DEN; REBELLO, A. DE L. Organic-Copper interactions in Guanabara Bay, Brazil. An electrochemical study of copper complexation by dissolved organic material in a tropical bay. **The Science of The Total Environment**, v. 58, p. 37–45, 1986.

- BILINSKI, H.; HUSTON, R.; STUMM, W. Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of pb(II), cu(II), cd(II) and zn(II) in dilute solutions by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 84, n. 1, p. 157–164, 1976.
- BLOTT, S. J.; CROFT, D. J.; PYE, K.; SAYE, S. E.; WILSON, H. E. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 232, n. 1, p. 63–73, 2004.
- BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, Accumulation and Effects of Heavy-Metals in Sediments with Special Reference to United-Kingdom Estuaries - a Review. **Environmental Pollution**, v. 76, n. 2, p. 89–131, 1992.
- BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479–488, 2012. Elsevier Ltd.
- CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. 1ª ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.
- CARVALHO, A. M. DE; NETO, A. R. P.; SANTOS, V. L. C. S. Distribuição geoquímica dos teores de carbonato, carbono orgânico total, lipídios, hidrocarbonetos (HPAs) e metais pesados nos sedimentos da região oceânica do Rio de Janeiro. **Candombá**, v. 1, n. 1, p. 70–84, 2005.
- CARVALHO, C. E. V; SALOMÃO, M. S. M. B.; MOLISANI, M. M.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D. Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. **Science of the Total Environment**, v. 284, n. 1–3, p. 85–93, 2002.
- CASADO-MARTÍNEZ, M. C.; BUCETA, J. L.; BELZUNCE, M. J.; DELVALLS, T. A. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. **Environment International**, v. 32, n. 3, p. 388–396, 2006.
- CASTRO, S. M. DE. **Conflitos ambientais e participação social em processos de avaliação ambiental estratégica para o setor portuário: dragagem em foco**, 2012. Universidade federal do Rio de Janeiro.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 454, de 01 de Novembro de 2012. , 2012. Brasil.
- ESTEVES, F. DE A. **Fundamentos da Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998.
- FERNANDES, L.; MAINIER, F. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194–199, 2014.

- FRERET-MEURER, N. V.; ANDREATA, J. V.; MEURER, B. C.; et al. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay , Angra dos Reis , Rio de Janeiro , Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 627–629, 2010. Elsevier Ltd.
- GOMES, A. S.; VILLAÇA, R.; PEZZELLA, C. A. C. Atol das Rocas - Ecosistema único no Atlântico Sul. **Ciência Hoje**, v. 39, n. 172, p. 32–39, 2001.
- GUERRA-GARCÍA, J. M.; GARCÍA-GÓMEZ, J. C. Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. Environmental implications. **Journal of Environmental Management**, v. 77, n. 1, p. 1–11, 2005.
- HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D. M. Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 1, p. 63–77, 2001.
- HORTELLANI, M. A.; SARKISA, J. E. S.; BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - S??o Vicente Estuarine System, S??o Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6, p. 1140–1149, 2005.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. São João da Barra. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=330500>>. Acesso em: 16/1/2015.
- IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração. Porto do Açú faz primeiro embarque de minério. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=237453>. Acesso em: 16/1/2015.
- ISO, International Organization for Standardization. ISO 11466 - Soil quality - Extraction of trace metals soluble in aqua regia. , p. 6, 1995.
- JENNE, E. A. Trace element adsorption by sediments and soil-sites and processes. **Symposium on molybdenum**, v. 2, p. 425–553, 1976.
- JESUS, H. C. DE; ABREU COSTA, E. DE; FERREIRA MENDONÇA, A. S.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-es. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.
- JORGE, F. DE O. **Caracterização de Sedimentos Marinhos do Litoral do Estado de São Paulo , Plataforma Continental do Rio de Janeiro e da Ilha Rei George , Antártica , por Espectroscopia Mossbauer , PIXE , e Susceptibilidade Magnética : um Estudo de Magnetismo Ambiental**, 2010. Universidade de São Paulo.

- JUNIOR, J. M. DA S. **Distribuição de mercúrio e caracterização elementar e isotópica da matéria orgânica em águas superficiais ultrafiltradas na Baía de Sepetiba e no estuário do Rio Paraíba do Sul**, 2010. Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- KERN, U.; WESTRICH, B. Sediment contamination by heavy metals in a lock-regulated section of the River Neckar. **Marine and Freshwater Research**, v. 46, n. 1, p. 101–106, 1995.
- LACERDA, L. D.; KREMMER, H. H.; KJERFVE, B.; et al. South American basins: LOICZ (Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone) global change assessment and synthesis of river catchment - coastal sea interaction and human dimensions. **LOICZ Reports and Studies**, v. 21, p. 1383–4304, 2002.
- LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 65, p. 163–173, 1987.
- LEVENTHAL, J.; TAYLOR, C. Comparison of methods to determine degree of pyritization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2621–2625, 1990.
- LIMA, E. A. R. DE; SIQUEIRA, G. W.; LIMA, W. N. DE. Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. **Ciências Naturais**, v. 1, n. 1, p. 105–114, 2006.
- LOITZENBAUER, E.; MENDES, C. A. B. A Faixa Terrestre da Zona Costeira e os Recursos Hídricos na Região Hidrográfica do Atlântico Sul, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, p. 81–94, 2014.
- LUCA REBELLO, A. DE; HAEKEL, W.; MOREIRA, J.; SANTELLI, R.; SCHROEDER, F. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. **Marine Chemistry**, v. 18, n. May 1984, p. 215–225, 1986.
- MAGALHÃES, T. R. F.; NEVES, R. A. F.; VALENTIN, J. L.; FIGUEIREDO, G. M. Do the changes in temperature and light affect the functional response of the benthic mud snail *Heleobia australis* (Mollusca: Gastropoda)? **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, p. 1197–1205, 2014.
- MATTHAI, C.; BIRCH, G. Detection of anthropogenic Cu, Pb and Zn in continental shelf sediments off Sydney, Australia - a new approach using normalization with cobalt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1055–1063, 2001.
- MCCREADY, S.; BIRCH, G. F.; LONG, E. R. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity - A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. **Environment International**, v. 32, p. 455–465, 2006.
- MELO, G. V. DE. Transporte de Metais Pesados no Sedimento em Suspensão na Baía de Guanbara, em um ciclo de Maré. , p. 102, 2004.

- MISHRA, V. K.; UPADHYAY, A. R.; PANDEY, S. K.; TRIPATHI, B. D. Concentrations of heavy metals and aquatic macrophytes of Govind Ballabh Pant Sagar an anthropogenic lake affected by coal mining effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 141, n. 1, p. 49–58, 2008.
- MMA, Ministério do Meio Ambiente. Limites da Zona Costeira. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/gestao-territorial/gerenciamento-costeiro/a-zona-costeira-e-seus-m%C3%BAtiplos-usos/caracteristicas-da-zona-costeira>>. Acesso em: 15/1/2015.
- MMX, MMX/MPC. Mineração Pesquisa e Comércio Ltda. EIA - Estudo de Impacto Ambiental do Porto do Açú. Rio de Janeiro: CAL - Consultoria Ambiental Ltda. v. 1, 408 p. 2006.
- MOURA, E. M. **Mapeamento do halo de dispersão formado por efluentes industriais lançados na Baía do Guarujá no trecho compreendendo entre o bairro de Val-de-Cães e o Distrito de Icoaraci**, 2007. Universidade Federal do Pará.
- MULLER, F. L. L.; GULIN, S. B.; KALVØY, Å. Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. **Marine Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 233–251, 2001.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; et al. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). **Environment International**, v. 29, n. 8, p. 1019–1028, 2004.
- MUNIZ, P.; VENTURINI, N.; MARTINS, C. C.; et al. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): A 12-year comparison. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 63, n. 3, p. 311–330, 2015.
- PEDROSA, P.; PARANHOS, R.; SUZUKI, M. S.; et al. Hidroquímica de massas d'água oceânicas em regiões da margem continental brasileira, Bacia de Campos, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, n. 1, p. 101–119, 2006.
- PEREIRA, E.; NETO, J. A. B.; SMITH, B. J.; MCALLISTER, J. J. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments--Rio de Janeiro/Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, p. 739–750, 2007.
- POURABADEHEI, M.; MULLIGAN, C. N. Effect of the resuspension technique on distribution of the heavy metals in sediment and suspended particulate matter. **Chemosphere**, v. 153, p. 58–67, 2016.
- PRUMO, Prumo Logística Global. O empreendimento. Disponível em: <<http://www.prumologistica.com.br/pt/superporto-do-acu/Paginas/o-empreendimento.aspx>>. Acesso em: 16/1/2015.

- RAINBOW, P. S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? **Environmental Pollution**, v. 120, n. 3, p. 497–507, 2002.
- REZENDE, C. E.; OVALLE, A. R. C.; SOUZA, C. M. M.; CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D. Geochemistry and Spatial Distribution of Heavy Metals in Continental Shelf Sediments from two Offshore Oil Fields in South-Eastern Brazil. In: L. de Lacerda; R. E. Santelli; E. K. Duursma; J. J. Abrão (Eds.); **Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments**. p.355–364, 2004.
- SALAROLI, A. B. **Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertioga (SP)**, 2013. Universidade de São Paulo.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd , Cu , Pb and Zn in environmental samples : Microwave- assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, n. March 2016, p. 59–72, 2002.
- SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principle of instrumental analysis**. 4^a ed. Saunders College Publishing, 1992.
- SUBRAMANIAN, V.; JHA, P. K.; GRIEKEN, R. VAN. Heavy metals in the Ganges estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 19, n. 7, p. 290–293, 1988.
- TAYAB, M. R. **Environmental impact of heavy metal pollution in natural aquatic systems**, 1991. The University of West London.
- TEIXEIRA, C.; GAETA, S. A. Variação nictemeral da clorofila a, produção primária do fitoplâncton e fatores ambientais da região de Ubatuba (Lat. 23°30'S Long. 45°06'). **Boletim do Instituto Oceanográfico de São Paulo**, v. 39, n. 1, p. 15–24, 1991.
- UNCLES, R. J.; EASTON, A. E.; GRIFFITHS, M. L.; et al. Concentrations of suspended chlorophyll in the tidal Yorkshire Ouse and Humber Estuary. **Science of the Total Environment**, v. 210–211, p. 367–375, 1998.
- VELUSAMY, A.; SATHEESH KUMAR, P.; RAM, A.; CHINNADURAI, S. Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 81, n. 1, p. 218–224, 2014.
- VILELA, C. G.; BATISTA, D. S.; NETO, J. A. B.; CRAPEZ, M.; MCALLISTER, J. J. Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niterói Harbor (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 76, p. 161–171, 2004.
- WANG, S.-L.; XU, X.-R.; SUN, Y.-X.; LIU, J.-L.; LI, H.-B. Heavy metal pollution in coastal areas of South China: a review. **Marine pollution bulletin**, v. 76, n. 1–2, p. 7–15, 2013.

WETZEL, R. G. Gradient-dominated ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems. **Hydrobiologia**, v. 229, n. 1, p. 181–198, 1992.

WWF, World Wide Fund for Nature. Zona Costeira. Disponível em: <http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/questoes_ambientais/biomas/bioma_costeiro/>. Acesso em: 19/4/2016.

ANEXO

(Correlações entre os parâmetros analisados)

Tabela 14. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nas amostras da fração dissolvida, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança (n=78).

	pH	OD (%)	CE	Temperatura	MPS	Alcalinidade
OD (%)	-0,1034					
CE	-0,5131	0,3245				
Temperatura	-0,0440	0,8219	0,3295			
MPS	0,1661	-0,9082	-0,3125	-0,8186		
Alcalinidade	-0,2337	0,7715	0,3057	0,7212	-0,7137	
COD	-0,2025	0,5020	0,0273	0,3904	-0,3662	0,6239

Tabela 15. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nas amostras da fração particulada, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança (n=68).

	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V
Ba	0,8926									
Cr	-0,2456	-0,2168								
Cu	0,7240	0,7415	-0,0218							
Fe	0,9806	0,8720	-0,2341	0,7241						
Mn	0,9837	0,8880	-0,2509	0,7392	0,9859					
Ni	0,7962	0,6873	0,0271	0,7690	0,7823	0,7958				
Pb	0,3063	0,4097	0,0746	0,4771	0,3091	0,3363	0,3212			
Ti	0,9553	0,8460	-0,2912	0,7007	0,9477	0,9452	0,7544	0,2548		
V	0,9853	0,8849	-0,2454	0,7261	0,9706	0,9835	0,7983	0,3126	0,9591	
Zn	0,7214	0,7318	-0,2139	0,6904	0,7374	0,7462	0,7337	0,2569	0,7104	0,7418

Tabela 16. Correlação de Spearman entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em negrito as correlações significativas a 95% de confiança (n=12).

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	CaCO ₃	% Areia
Ba	0,3770													
Cd	0,3468	0,7431												
Cr	0,4622	0,8983	0,7905											
Cu	0,5174	0,7350	0,8810	0,8227										
Fe	0,8182	0,2204	0,4770	0,3431	0,4768									
Mn	0,3207	-0,5541	-0,1524	-0,3384	-0,0549	0,5353								
Ni	0,4639	0,8835	0,7854	0,9891	0,8342	0,3431	-0,3115							
Pb	0,1543	0,2622	0,2129	0,3342	0,2885	0,1821	0,1482	0,3546						
Ti	-0,0927	-0,2969	-0,1361	-0,0759	-0,1202	-0,0028	0,3154	-0,1036	0,0014					
V	0,0826	0,0459	0,2880	0,2784	0,2322	0,2300	0,2230	0,2314	-0,0034	0,8485				
Zn	0,4490	0,9364	0,8185	0,9790	0,8263	0,3426	-0,3597	0,9655	0,3538	-0,1280	0,2342			
CaCO ₃	0,2717	0,2493	0,3730	0,1634	0,4051	0,2313	-0,0745	0,1848	-0,1100	-0,0368	0,0929	0,1715		
% Areia	0,0070	0,3427	-0,1259	0,0490	-0,3217	0,1049	-0,1399	0,1818	0,5874	-0,0210	-0,0699	0,0629	-0,0182	
% Silte+Argila	-0,0070	-0,3427	0,1259	-0,0490	0,3217	-0,1049	0,1399	-0,1818	-0,5874	0,0210	0,0699	-0,0629	0,0182	-1,0000