



**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA  
TERRA (DOT)**

**Avaliação de metais traços e nutrientes em sedimentos no sistema estuarino da baía de  
Vitória – ES, Brasil**

**LEONARDO DA SILVA LIMA**

**Niterói**

**Agosto / 2017**

**LEONARDO DA SILVA LIMA**

**Avaliação de metais traços e nutrientes em sedimentos no sistema estuarino da baía de  
Vitória – ES, Brasil**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra do Departamento de Geologia e Geofísica pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Federal Fluminense para a obtenção do grau de mestre. Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha.

Orientador: Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca

**Niterói**

**Agosto / 2017**

**LEONARDO DA SILVA LIMA**

**Avaliação de metais traços e nutrientes em sedimentos no sistema estuarino da baía de  
Vitória – ES, Brasil**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra do Departamento de Geologia e Geofísica pertencente ao Instituto de Geociências da Universidade Federal Fluminense para a obtenção do grau de mestre.  
Área de Concentração: Geologia e Geofísica Marinha.

Aprovado em: \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca – UFF – Orientador

---

Prof.a Dr.a Elisamara Sabadini Santos – UFF

---

Prof. Dr. Carlos Marclei Arruda Rangel – UFF

---

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino – PUC-RJ

À minha família pelo apoio incondicional e pela confiança em mim depositados.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca, pela orientação deste trabalho, confiança e pelo incentivo.

Ao projeto FEC 3.645 (Avaliação da Disposição Oceânica no Ponto I e Execução do Gerenciamento Ambiental das obras do Porto do Rio de Janeiro), pelos recursos disponibilizados, imprescindíveis para a realização deste trabalho e sua divulgação em eventos científicos.

À Secretaria de Portos (SEP) que, por meio do Termo de Execução Descentralizada nº 02/2015, possibilitou a realização deste trabalho e subsidiou as atividades de campo e a participação em eventos científicos.

Aos professores Elisamara Sabadini Santos, Carlos Marclei Arruda Rangel e Luiz Carlos Bertolino, pela participação na banca examinadora.

Aos colegas de Pós-Graduação Fillipi Brandão Lagedo, Jessica de Freitas Delgado e Aline Mega, pela constante ajuda e apoio.

À colega Betânia Brito pela inestimável ajuda no campo e laboratório.

Aos meus pais, Carmelita e Heleno, pela formação que me deram e o incentivo em procurar estar sempre superando novos desafios.

Aos meus irmãos, Raphael Lima e Carlos Serafim, pela amizade e incentivo e, em especial, por presença constante em todos os momentos importantes de minha vida.

Aos amigos incondicionais Emiliane Peroni, Kadma Duna e Khalil Duna por me apoiarem e acreditarem mesmo quando eu achava impossível.

À Adriana Netto, pelo companheirismo, apoio e conforto emocional proporcionado e por acreditar em mim.

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

Ao meu filho, Daniel, pelos momentos agradáveis e felizes ao seu lado.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>ESTUÁRIOS: DEFINIÇÕES E CLASSIFICAÇÕES</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Classificações morfodinâmicas</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Dinâmica do ambiente estuarino</b> .....	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Sedimentos coesivos</b> .....	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Metais pesados</b> .....	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>63</b>
	<b>APÊNDICE – ARTIGO</b> .....	<b>73</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 – Diagrama esquemático de um estuário hipotético e suas respectivas áreas de transição .....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 2 – Classificação dos estuários de acordo com a estratificação da salinidade ...</b>	<b>22</b>
<b>Figura 3 – Localização geográfica da baía de Vitória .....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 4 – Localização dos pontos de coleta das amostras com respectivos números de identificação, no estuário da baía de Vitória .....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 5 – Precipitação média mensal (mm) registrada na estação pluviométrica de Vitória no ano de 2015 .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 6 – Precipitação média mensal (mm) registrada na estação pluviométrica de Vitória no ano de 2016 .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 7 – Destilador de nitrogênio.....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 8 – Salinidade no Estuário da baía de Vitória.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 9 – Distribuição espacial de nitrogênio, fósforo total e carbono orgânico total (%) nos sedimentos superficiais do estuário da baía de Vitória .....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 10 – Variação da concentração de cromo (Cr) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 11 – Variação da concentração de cádmio (Cd) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 12 – Variação da concentração de zinco (Zn) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 13 – Variação da concentração de chumbo (Pb) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 14 – Variação da concentração de cobre (Cu) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 15 – Variação da concentração de níquel (Ni) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 16 – Variação da concentração de arsênio (As) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 – Tipos de estuários: critério de morfologia .....</b>	<b>17</b>
<b>Tabela 2 – Tipos de estuários: critério de salinidade.....</b>	<b>12</b>
<b>Tabela 3 – Tipos de estuário: critério dos padrões de circulação.....</b>	<b>18</b>
<b>Tabela 4 – Coordenadas das estações de coleta.....</b>	<b>37</b>
<b>Tabela 5 – Caracterização dos pontos de coleta.....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 6 – Índice de geoacumulação (Igeo) de metais pesados.....</b>	<b>43</b>
<b>Tabela 7 – Escala (mínimo - máximo) dos parâmetros físico-químicos dos pontos de coleta no sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 8 – Teores de areia e material fino (silte e argila) obtidos nos pontos de monitoramento .....</b>	<b>50</b>
<b>Tabela 9 – Matriz de coeficiente de correlação de Spearman para metais pesados e arsênio nos sedimentos de superfície do sistema estuarino da baía de Vitória .....</b>	<b>59</b>
<b>Tabela 10 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 1ª campanha (jul./2015).....</b>	<b>59</b>
<b>Tabela 11 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 2ª campanha (out./2015).....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 12 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 3ª campanha (jan./2016).....</b>	<b>60</b>
<b>Tabela 13 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 4ª campanha (abr./2016) .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ANA</b>	<b>Agência Nacional de Águas</b>
<b>APHA</b>	<b>American Public Health Association</b>
<b>As</b>	<b>Arsênio</b>
<b>Cd</b>	<b>Cádmio</b>
<b>CESAN</b>	<b>Companhia Espírito-Santense de Saneamento</b>
<b>CETESB</b>	<b>Companhia Ambiental do Estado de São Paulo</b>
<b>CODESA</b>	<b>Companhia Docas do Espírito Santo</b>
<b>COT</b>	<b>Carbono Orgânico Total</b>
<b>CPVV</b>	<b>Companhia Portuária de Vila Velha</b>
<b>Cr</b>	<b>Cromo</b>
<b>Cu</b>	<b>Cobre</b>
<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	<b>Calcopirita</b>
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	<b>Calcocita</b>
<b>CuS</b>	<b>Covelita</b>
<b>DHN</b>	<b>Diretoria de Hidrografia e Navegação</b>
<b>ES</b>	<b>Espírito Santo</b>
<b>Fe</b>	<b>Ferro</b>
<b>HCl</b>	<b>Ácido clorídrico</b>
<b>Hg</b>	<b>Mercúrio</b>
<b>IAEA</b>	<b>International Atomic Energy Agency (Agência Internacional de Energia Atômica)</b>
<b>IBGE</b>	<b>Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística</b>
<b>ICP-OES</b>	<b>Inductively-coupled plasma optical emission spectrometry (Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)</b>
<b>Igeo</b>	<b>Índice de geoacumulação</b>
<b>INCAPER</b>	<b>Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural</b>
<b>N</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b>NaCl</b>	<b>Cloreto de sódio</b>
<b>NE</b>	<b>Nordeste</b>
<b>N-NE</b>	<b>Norte-Nordeste</b>
<b>Ni</b>	<b>Níquel</b>
<b>O</b>	<b>Oxigênio</b>

<b>OD</b>	<b>Oxigênio dissolvido</b>
<b>P</b>	<b>Fósforo</b>
<b>Pb</b>	<b>Chumbo</b>
<b>PbS</b>	<b>Sulfeto de chumbo</b>
<b>pH</b>	<b>Potencial hidrogeniônico</b>
<b>PM</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>Ppb</b>	<b>partes por bilhão</b>
<b>ppm</b>	<b>partes por milhão</b>
<b>RM</b>	<b>Região Metropolitana (de Vitória)</b>
<b>RT/P</b>	<b>Volume de água doce durante um ciclo da maré (RT)/ Prisma de maré (P)</b>
<b>S</b>	<b>Enxofre</b>
<b>SW</b>	<b>Sudoeste</b>
<b>SW-NE</b>	<b>Sudoeste-Nordeste</b>
<b>TVV</b>	<b>Terminal de Vila Velha</b>
<b>UPS</b>	<b>Unidade Prática de Salinidade = PSU - Practical Salinity Unit</b>
<b>ZC</b>	<b>Zona costeira</b>
<b>Zn</b>	<b>Zinco</b>
<b>ZM</b>	<b>Zona de mistura</b>
<b>ZR</b>	<b>Zona de maré do rio</b>

## RESUMO

Os sedimentos de ambientes estuarinos oferecem registros históricos que indicam as transformações antrópicas ocorridas na bacia de drenagem e no entorno do estuário. As mudanças ocorridas no ambiente aceleraram-se nos últimos anos e estão associadas à urbanização sem planejamento e a intensificação das atividades industriais.

Uma dessas mudanças é o aporte de metais pesados nos estuários, que apresentam afinidades com sedimentos finos, que estão bastante presentes em ambientes estuarinos.

Os contaminantes antropogênicos descarregados nos corpos hídricos podem afetar negativamente os ecossistemas marinhos, que acima de certos níveis limiares podem levar a perda de espécies, restrições de pesca e restrições dietéticas aos frutos do mar. Estuários especialmente abrigados como a baía de Vitória, que estão cercados de áreas industriais densamente povoadas, são mais sensíveis às cargas de sedimentos contaminados.

Para diagnosticar a dinâmica da distribuição de sedimentos e metais pesados neste estuário, sete estações foram pesquisadas sazonalmente durante um ano. Análises geoquímicas foram examinadas, incluindo parâmetros físico-químicos, granulometria, porcentagem de nutrientes e carbono orgânico. Os resultados foram avaliados estatisticamente e o índice de geoacumulação foi aplicado. Os resultados físicoquímicos sugeriram alta influência da água no estuário. A análise de granulometria revelou uma textura altamente heterogênea do fundo do mar, sem um padrão dominante. De acordo com os resultados, o tamanho do grão tem ligação direta com os níveis de matéria orgânica e metais pesados. Finalmente, os resultados de arsênio refletiram a contribuição das atividades humanas a partir de efluentes industriais mas também corroboraram com outros estudos que revelaram altos teores de arsênio na costa capixaba.

Palavras-chave: Metais pesados; Estuário; Baía de Vitória.

## **ABSTRACT**

Sediments from estuarine environments offer historical records that indicate the anthropogenic changes occurring in the drainage basin and around the estuary. Changes in the environment have accelerated in recent years and are associated with urbanization without planning and intensification of industrial activities.

One of these changes is the contribution of heavy metals in the estuaries, which have affinities with fine sediments, which are quite present in estuarine environments.

Anthropogenic contaminants discharged into water bodies can impact negatively marine ecosystems, which above certain threshold levels can lead to species loss, fishing restrictions and dietary restrictions on seafood. Specially sheltered estuaries like Vitoria bay, that border densely populated industrial areas, are more sensitive to contaminated sediment loadings. In order to diagnose heavy metals sediment distribution dynamic in this estuary, seven stations were seasonally surveyed, during one-year long. Geochemical analysis including physicochemical parameters, sediment grain size, nutrients and organic carbon percentage were examined, and results statistically evaluated. Additionally, geoaccumulation index was applied. The physicochemical results suggested high sea water influence in the estuary. Grain size analysis revealed a highly heterogeneous seabed texture with no clear dominant pattern. According to results, grain size has straight link with organic matter and heavy metals levels. Finally, arsenic results reflected the contribution of human activities from sewage or industrial effluents.

**Keywords:** Heavy metals; Estuaries; Vitoria bay.

## 1 INTRODUÇÃO

Os estuários são comumente conceituados como o ambiente de transição entre os meios terrestres e marinhos, mas outras definições são expostas por diferentes autores, as quais se diferenciam de acordo com os critérios estabelecidos por eles para este ambiente. Essa conceituação pode estar associada ao caráter fisiográfico, sendo relacionado às características de vegetação, recursos hídricos e relevo (PRITCHARD, 1952; CAMERON; PITCHARD, 1963); ao fluxo fluvial e influência das marés (DALRYMPLE; ZAITLIN; BOYD, 1992; HAYES, 1975); à classificação morfológica – características fisiográficas e fatores hidrodinâmicos (FAIRBRIDGE, 1980) –; ou mesmo a processos morfogenéticos (KJERFVE, 1987).

Hobbie (2000 apud BIANCHI, 2007, p. 3) explica que os estuários são corpos d'água, semifechados localizados na interface entre o ambiente terrestre e o oceano, onde a água do mar é progressivamente diluída pela água doce oriunda do fluxo fluvial. Os sistemas estuarinos possuem características que o indicam como um ambiente dinâmico, fruto das circulações estuarinas, descargas fluviais, geologia local dentre outros fatores. Miranda et al. (2002) destacam que a complexidade e a fragilidade à influência antrópica são características comuns a todos os estuários.

O perfil das áreas adjacentes aos estuários, lagoas e baías da região Sudeste apontam que esses sistemas costeiros são formações bastante frágeis do ponto de vista de alterações antrópicas. Os diferentes usos de um ambiente estuarino podem suceder na inserção de diversos contaminantes, que, uma vez no meio aquático, tendem a permanecer por um período na coluna d'água e, posteriormente, acumulam-se no sedimento (MARANHO, DAVANSO, ABESSA, 2008).

Os ambientes estuarinos possuem um importante papel ecológico, uma vez que atuam como exportadores de nutrientes e matéria orgânica para águas costeiras adjacentes (BRIDI E SILVA, 2010). Porém os aportes antrópicos – de origem urbana e industrial – nas calhas fluviais e oceanos tem se intensificado ao longo dos anos e impactado de forma progressiva os ambientes costeiros que sofrem a influência direta da maré (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

O sistema estuarino da baía de Vitória (ES) está associado às áreas industriais, urbanas e agrícolas da Região Metropolitana (RM) de Vitória. Além disso, abriga o Complexo Portuário da baía de Vitória, um dos principais terminais portuários do país, o que contribui de forma significativa no processo de degradação do estuário.

Somado aos elementos já apresentados tem-se o crescimento urbano da RM de Vitória sem um planejamento adequado. Desse modo, foram promovidas mudanças físicas no ambiente estuarino e o aumento na contribuição de efluentes industriais e domésticos dos municípios adjacentes (Vila Velha, Cariacica e Serra), a partir dos rios que compõem o sistema estuarino (rios Santa Maria da Vitória, Bubu, Itanguá, Marinho e Aribiri) (JESUS et al., 2004).

O aporte de metais para o sistema estuarino está associado a diferentes contribuições como efluentes domésticos, comerciais e industriais, intemperismo de rochas e solos que compõem as bacias hidrográficas, e lixiviação de áreas que comportam sucatas metálicas (JESUS et al., 2004).

O estudo de sedimentos é de suma importância no que tange o conhecimento das concentrações de metais pesados nos estuários. Os sedimentos apresentam uma alta propensão de reter e acumular metais-traço contidos na coluna d'água, principalmente nas frações mais finas; por isso são bastante utilizados como indicadores ambientais e servem como registros de contaminação dentro de uma escala temporal (CHATTERJEE et al., 2007; SANTOS; SANTOS; OLIVEIRA, 2008).

J. S. dos Santos; M. L. dos Santos e E. de Oliveira (2008) explicam que as variações das condições físico-químicas da água (salinidade, pH, níveis de oxidação) podem remobilizar os metais que se encontram concentrados nos sedimentos.

Ao longo das últimas décadas, trabalhos foram publicados a respeito de elementos-traço acumulados em sedimentos, particularmente nos ambientes estuarinos com forte urbanização e altamente impactados por indústrias. Jesus (2004) e Veronez Júnior (2009) afirmam serem moderadas as contribuições sobre o sistema estuarino da baía de Vitória no que tange os aspectos oceanográficos e geológicos.

Prezando a importância da aquisição de dados sobre o teor de metais pesados e nutrientes no sistema estuarino da baía de Vitória, o presente trabalho se propõe a apresentar o resultado das análises de sedimentos superficiais, além das verificações dos padrões físico-químicos. Deste modo, a pesquisa realizada possui relevância, no sentido de contribuir academicamente com dados e informações que possam corroborar hipóteses apresentadas em outros estudos e aumentar o conhecimento da área estudada.

Foram avaliados sete pontos distribuídos ao longo do canal da baía de Vitória, estabelecidos de acordo com o levantamento de dados secundários sobre a caracterização de cada um deles. Selecionou-se pontos próximos, mas com diferenças granulométricas e limítrofes a possíveis fontes de contaminação. Nos sete pontos escolhidos foram avaliados os

seguintes metais pesados cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn), além do semimetal arsênio (As). Ao todo, foram realizadas quatro campanhas amostrais (julho de 2015, outubro de 2015, janeiro de 2016 e abril de 2016) para a coleta de sedimentos e medições dos parâmetros físico-químicos das águas.

Para a escolha dos elementos analisados na presente pesquisa foram estabelecidos os seguintes critérios: referências dos teores dos elementos estudados em outros trabalhos publicados, característica dos efluentes lançados na área de estudo e o possível efeito tóxico que estes elementos podem causar caso estivessem em elevadas concentrações.

Este trabalho tem o objetivo geral de apresentar a caracterização das amostras de sedimentos coletadas no sistema estuarino da baía de Vitória no que diz respeito à concentração de metais-traço e nutrientes. Para o desenvolvimento do trabalho foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos: verificar parâmetros físico-químicos das águas (temperatura, pH, potencial redox, salinidade, oxigênio dissolvido e turbidez) no momento da amostragem; determinar as concentrações de Cd, Hg, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn de sedimentos superficiais; aplicar algumas técnicas estatísticas (teste de normalidade, correlação de Pearson e de Spearman), de modo a garantir a confiabilidade dos dados obtidos, além de calcular o índice de geoacumulação (Igeo) para os sedimentos superficiais.

Para isto, o presente trabalho é composto por quatro partes, sendo apresentada inicialmente esta introdução para a contextualização do tema, ressaltando a justificativa, a relevância e os objetivos geral e específicos.

A segunda parte aborda a fundamentação teórica necessária para embasar o estudo, aprofundando a discussão teórica a respeito de sistemas estuarinos, biogeoquímica de sedimentos e metais-traço, a partir de uma revisão literária sobre os assuntos.

A partir dessa fundamentação, na terceira parte do trabalho é apresentada a metodologia adotada, além da caracterização da área de estudo. Já a última parte do trabalho expõe os resultados encontrados e as respectivas discussões e comparações com resultados obtidos em outros estudos de conteúdo semelhante.

## 2 ESTUÁRIOS: DEFINIÇÕES E CLASSIFICAÇÕES

Nas últimas décadas muitas definições e classificações de estuários foram apresentadas. A partir das definições encontradas às vezes torna-se difícil obter-se uma interpretação autêntica do seu real significado, logo o problema não é a falta de uma definição clara, mas, sim, tentar desenvolver uma abordagem abrangente e mais global (BIANCHI, 2007).

Ainda no plano das conceituações, prevalecem as definições que restringem um estuário até a foz de um rio ou de uma língua do mar alcançando o interior. Todavia, conforme Miranda, Castro e Kjerfve (2002), citando Ketchum (1951) e McHugh (1967), outras explicações podem levar o estuário para a plataforma continental ou até mesmo incluir todo o Oceano Pacífico Norte, enquanto não há diluição da água do mar ou a presença espécies de eurialinos<sup>1</sup>. Em meio a estes dois extremos, existe uma sucessão de alternativas que podem ser agrupadas dentro de disciplinas específicas.

Para Miranda, Castro e Kjerfve (2002), a palavra estuário é originária do adjetivo latino *aestuarium*, do qual o significado é maré ou onda abrupta, fazendo menção a um ambiente demasiadamente dinâmico. Para esses autores, os estuários são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde os rios encontram o mar, sucedendo na diluição mensurável da água salgada.

Uma das definições mais utilizadas de estuários no campo da Oceanografia Física, e que será adotada no presente trabalho, é a conceituação clássica de Cameron e Pritchard (1963) apresentada por Miranda, Castro e Kjerfve (2002):

Estuário é um corpo de água costeiro semifechado, com uma livre ligação com o oceano aberto, no interior do qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (CAMERON; PRITCHARD, 1963 apud MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002, p. 34).

Corroborando esta conceituação, novamente Pritchard (1967), desta vez citado por Suguio (2003), define estuário como:

---

<sup>1</sup> Espécies que suportam larga faixa de variação de salinidade. Moluscos, crustáceos e peixes que vivem em estuários de rios, onde a salinidade varia de acordo com as marés, são exemplo de animais eurialinos.

[...] corpo aquoso litorâneo raso e geralmente salobro com circulação mais ou menos restrita, que mantém comunicação constante com o oceano aberto (PRITCHARD, 1967 apud SUGUIO, 2003, p. 261).

A partir da perspectiva geológica, os estuários são ambientes efêmeros que possuem uma predisposição a serem progressivamente preenchidos até atingirem um estágio final de evolução. Neste momento os sedimentos fluviais serão depositados diretamente no mar.

A origem dos estuários está relacionada à inundação dos vales costeiros, em consequência de alterações do nível relativo do mar, provocadas por fenômenos de natureza eustática (variação do volume de água dos oceanos) ou isostática (variações da crosta terrestre), assim como por meio de processos de origem tectônica (MIRANDA, CASTRO E KJERFVE, 2002).

Buscando preencher lacunas na definição clássica apresentada por Cameron e Pritchard (1963), Fairbridge (1980) propõe uma conceituação mais completa, na qual afirma o seguinte:

Um estuário é uma reentrância de mar num vale fluvial, estendendo-se até o limite da propagação da maré dinâmica, e divisível em três setores: a) o baixo estuário, ou zona marítima, com ligação aberta com o mar; b) o estuário médio, onde ocorre mistura intensa de água doce e salgada; e c) o estuário superior ou fluviomarítimo, com água doce, mas sujeito à influência da maré dinâmica (FAIRBRIDGE, 1980 apud SILVA, 2000).

Posteriormente, Day et al. (2012) ampliam o conceito de Pritchard para abranger a influência do tipo dos estuários em relação à sua conexão, que podem estar permanente ou periodicamente abertos para o oceano e ter circulação de massas de água e distribuição de organismos específicos de acordo com a conexão com o mar.

Um estuário pode ser definido de diferentes maneiras e conforme a perspectiva imediata. Todavia, as definições devem contemplar as características e processos primordiais, bem como o contexto em que o estuário está inserido (DYER, 1997).

Desta forma, Miranda, Castro e Kjerfve (2002) apontam que é bastante complexa uma abordagem a respeito dos processos físicos que acontecem nos ambientes estuarinos. Logo, faz-se necessário um conjunto de observações, dada a variabilidade temporal e espacial desses ambientes dentro de um enquadramento de ecossistema costeiro.

## **2.1 Classificações morfodinâmicas**

Diferentes autores propõem classificações distintas para as áreas estuarinas, tendo como referência a morfologia, a salinidade ou a hidrodinâmica desses ambientes. Conforme proposto por M. C. da Silva (2000) e Barroso (2016), ao reunirmos as classificações apresentadas por Pritchard (1967) e Fairbridge (1980) – tendo, segundo este último autor, o relevo relativo e o grau de fecho como parâmetros de classificação –, é possível propor uma classificação segundo indicado na tabela 1.

**Tabela 1 – Tipos de estuários: critério de morfologia**

CRITÉRIO	TIPOS	CARACTERÍSTICAS	
<b>Morfologia<sup>2</sup></b>	Alto relevo	Fiorde	Estuários de seção em “U”, geralmente com origens glaciais, caracterizados por grandes profundidades e estratificação.
	Médio relevo	Vale inundado	Estuários com seção em “V”, a parte terminal do estuário tem uma cota abaixo do nível do mar.
		Planície costeira	Configuração em funil, com ou sem barra na ligação com o mar.
	Baixo relevo	De restinga	Estuários gerados quando uma cadeia de ilhas ou barreiras delimita uma zona de costa onde deságuam cursos de água doce, com restinga paralela à costa.
		Cego	Ligação temporária com o mar.
	Delta estuarial		Possui braços efêmeros fora do canal principal
Composto	Origem tectônica	Gerado por movimentos tectônicos como falhas ou subsidência local. Possui canal de ligação ao mar e estuário de planície costeira no interior.	

Fonte: SILVA (2000).

Ao considerarmos a proposta de classificação apresentada por Pritchard (1967), verifica-se uma categorização de acordo com a comparação da salinidade do estuário com a da água do mar onde o estuário desagua, como apresentado na tabela 2.

**Tabela 2 – Tipos de estuários: critério de salinidade**

CRITÉRIO	TIPOS	CARACTERÍSTICAS
<b>Salinidade<sup>3</sup></b>	Positivos	A drenagem continental e a precipitação excedem a evaporação, sendo a salinidade inferior à da água do mar.
	Inversos	A evaporação excede a precipitação e a drenagem continental de água doce, tornando-se hipersalino.
	Neutros	Há equilíbrio entre as influências de água doce e evaporação.

Fonte: adaptado de BARROSO (2016); SILVA (2000).

<sup>2</sup> Adaptado de PRITCHARD (1967) e FAIRBRIDGE (1980).

<sup>3</sup> PRITCHARD (1967).

De acordo com Bowden (1980 apud SILVA, 2000), o padrão de circulação de um estuário é condicionado pela importância da energia de maré e do caudal fluvial, condicionado ainda pela topografia do estuário. Baseado no padrão de circulação, estabeleceu-se a classificação pautada nas diferentes ordens de grandeza de  $R_T/P$ , onde  $R_T$  é o volume de água doce durante um ciclo de maré e  $P$  equivale ao prisma de maré.

Com base na classificação proposta anteriormente por Hansen e Ratray (1966 apud SILVA, 2000), se  $R_T/P > 1$  observa-se, de modo geral, cunha salina. Se  $R_T/P \cong 0,25$ , o estuário é parcialmente misturado e, quando  $R_T/P < 0,1$ , o sistema estuarino tende a ser bem misturado.

Verifica-se na tabela 3 uma síntese das características presentes em um estuário para as ordens de grandeza  $R_T/P$ .

**Tabela 3 – Tipos de estuário: critério dos padrões de circulação**

CRITÉRIO	TIPOS	CARACTERÍSTICAS
<b>Padrões de circulação<sup>4</sup></b>	Estratificados com cunha salina	Há haloclina separando a camada superficial de água doce da profunda água salgada; $R_T/P > 1$ .
	Semi-estratificado ou parcialmente estratificado	Observa-se um gradiente crescente de salinidade na vertical e para jusante; $R_T/P \cong 0,25$ .
	Bem misturado ou verticalmente homogêneo	O gradiente de salinidade é apenas longitudinal, ocorre quando há maré muito intensa. $R_T/P < 0,1$ .

Fonte: adaptado de BARROSO (2016); SILVA (2000).

Outro tipo de classificação, foi a proposta por Sorensen (1993, apud SILVA, 2000), que afirma que os diferentes estuários devem ser agrupados em classes semelhantes, pautados na salinidade, no tempo de varrimento e no grau de fecho da embocadura. No entanto, nesta classificação Sorensen não sugere quais critérios e nem os valores a considerar para cada uma das classes.

Já no fim dos anos 1990, Jay e Smith (1998) sugeriram uma proposta que busca unificar as abordagens morfológicas e hidrodinâmicas anteriormente citadas.

Salienta-se que as classificações aqui apresentadas não são contraditórias e muito menos incompatíveis entre si. De acordo com Silva (2000), essas classificações refletem diferentes formas de se entender os estuários, repercutindo na complexidade e diversidade que é características do ambiente estuarino.

## 2.2 Dinâmica do ambiente estuarino

<sup>4</sup> Adaptado de HANSEN; RATRAY, 1966; BOWDEN, 1980 (apud SILVA, 2000).

Nos ambientes estuarinos, por conta da transição entre o continente e o oceano, a dinâmica sedimentar está propensa a ter um grau maior de complexidade. Isto se deve às influências de processos diferentes dos habitualmente relacionados à mobilização, ao transporte e deposição dos sedimentos (BIANCHI, 2007).

No campo da dinâmica sedimentar estuarina pode-se elencar como participantes o aporte de sedimentos fluviais, a ação das ondas, a descarga fluvial, as correntes, influência das marés além dos parâmetros físico-químicos da água (salinidade, pH, temperatura e oxigênio dissolvido).

Baird (2002) expõe que o conjunto desses processos é que proporciona a formação e modificação dos estuários, erodindo, transportando e depositando sedimentos. Dessa maneira, são influenciadas a geometria do canal, a desembocadura e os corpos sedimentares associados.

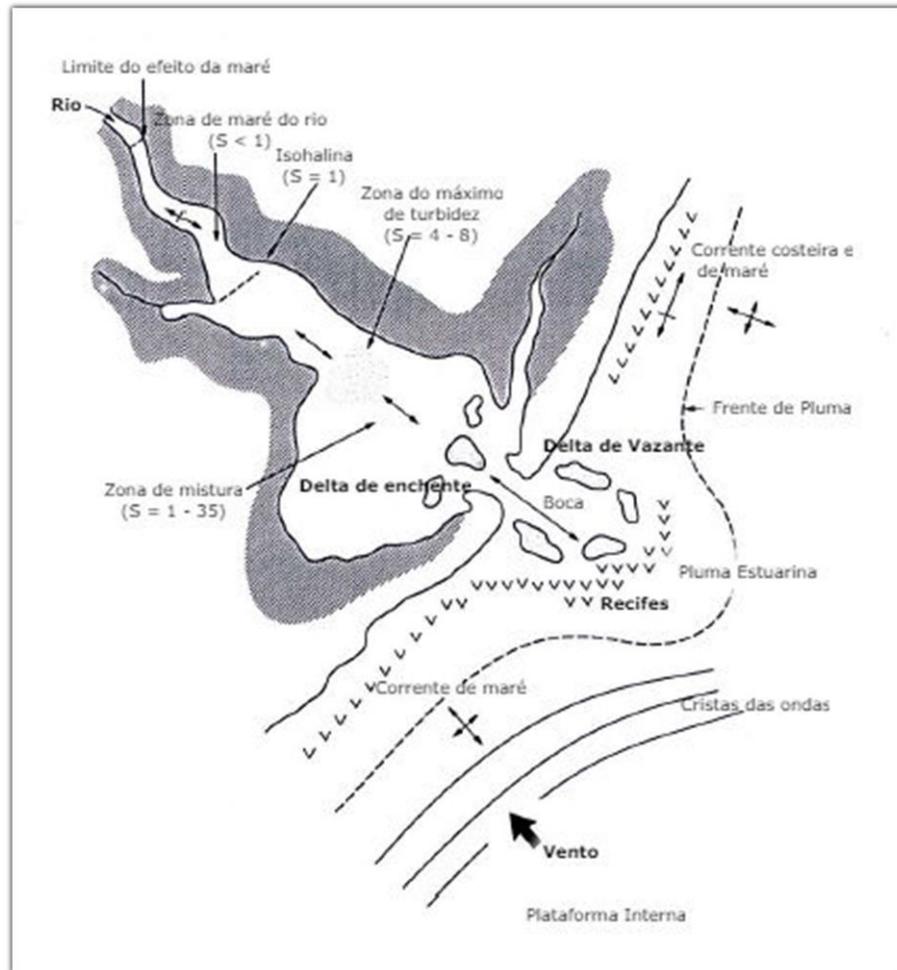
Esses processos possuem atuações distintas ao longo do estuário, de maneira que é possível seccioná-lo em três diferentes zonas (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Zona de maré do rio (ZR) – Local em que a salinidade da água é inferior à 1 unidade prática de salinidade (ups ou PSU - *Practical Salinity Unit*). Nela, o efeito da dinâmica das marés ainda é percebido na cabeceira do estuário.

Zona de mistura (ZM) – Apresenta uma salinidade que varia de 1 a 35 ups, com correntes bidirecionais. Nesta parte do estuário é possível observar uma zona de turbidez máxima.

Zona costeira (ZC) – Situada na zona costeira adjacente, se estende até a frente da pluma estuarina. A salinidade desta parte do estuário coincide com a salinidade oceânica.

**Figura 1 – Diagrama esquemático de um estuário hipotético e suas respectivas áreas de transição**



Fonte: MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002.

### Dinâmica estuarina

Segundo Garonce e Quaresma (2014) a dinâmica estuarina é regida por alguns fatores como a descarga do rio, influência das marés, ondas, forçantes meteorológicas, além da geometria do estuário (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002; NICHOLS; BIGS 1985).

Os sistemas estuarinos atuam como filtro, contendo a maioria das substâncias da bacia hidrográfica e da zona costeira, além de serem parte fundamental na hidrodinâmica costeira. Assim, entender a dinâmica estuarina e o transporte de sedimentos é de suma importância em ambientes como o estuário da baía de Vitória (GARONCE; QUARESMA, 2014).

### Descarga fluvial

O efeito da descarga fluvial proporciona um componente de circulação estuarina que se desloca para fora do estuário que, ao diluir a água do mar, provoca diferenças de

densidades ao longo do estuário, causando movimentos estuário acima compelidos pelo gradiente de pressão (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

A descarga fluvial e os gradientes de salinidade (densidade) produzidos pela diluição da água do mar são de suma importância para a dinâmica do estuário, por conseguinte, também o são para os processos de misturas e transportes que acontecem em seu interior (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Para Perillo (1996), a descarga fluvial é uma variável de grande importância para que aconteçam os processos físico-químicos, biológicos e geológicos nos ambientes estuarinos. Neste tipo de ambiente as alternâncias no volume de descarga de água doce irão influenciar nos padrões de circulação, na diluição e intrusão do sal, no transporte de sedimentos, poluente assim como na distribuição de comunidades biológicas.

Segundo Barreto e Schettini (2014) comentam que a circulação do ambiente estuarino está associada à descarga fluvial e pode ser tipificada predominantemente em dois modos. O modo marinho ocorre quando há baixas descargas fluviais; nele prevalecem as dinâmicas impostas pela maré com o avanço da intrusão salina. Nestas ocasiões os autores afirmam que há um aumento na retenção de sedimentos no estuário.

Ainda conforme Barreto e Schettini (2014), o outro modo proposto seria o fluvial. Este acontece ao longo dos picos de descarga fluvial, acentuando a estratificação e possibilitando a retirada da água salgada da bacia estuarina. No decorrer desses períodos os autores afirmam que há o aumento da exportação de sedimentos do estuário para a plataforma adjacente.

### Padrões de circulação e mistura

A disparidade entre densidade das águas fluviais (menos densas) e das marinhas (mais densas) é a responsável pela circulação nos estuários. Soma-se a esta diferença de densidade dois outros fatores importantes na mistura e formação dos gradientes de salinidade do estuário: a desigualdade do nível dos rios e o dos oceanos (maré) e a ação dos ventos (DAY; KEMP; YÁÑEZ-ARANCIBIA, 1989 apud SANTOS, 2007). Essas forçantes irão condicionar a extensão e a posição das zonas de maré de rio, de misturas e costeira.

Mesmo que a diferença da densidade da água marinha para a água doce seja somente de 2%, já é o bastante para criar um gradiente de pressão horizontal que interfere na dinâmica do estuário (DYER, 1997). A densidade da água do mar depende da salinidade e da temperatura, porém, em ambientes estuarinos a variação da salinidade é maior que a da temperatura (DYER, 1997; RALSTON; LERCZAK; SCULLY, 2010).

A força que fomenta as correntes de maré estuário acima (enchente) e estuário abaixo (vazante) tem natureza barotrópica e seu resultado independe da profundidade do ambiente (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002). Nesse contexto, a variação periódica da maré produz a mistura das águas por meio da combinação da difusão turbulenta com o movimento de arrasto. Segundo Dyer (1997), a turbulência é provocada pelo atrito das correntes com os limites do corpo estuarino e também pelo atrito interno.

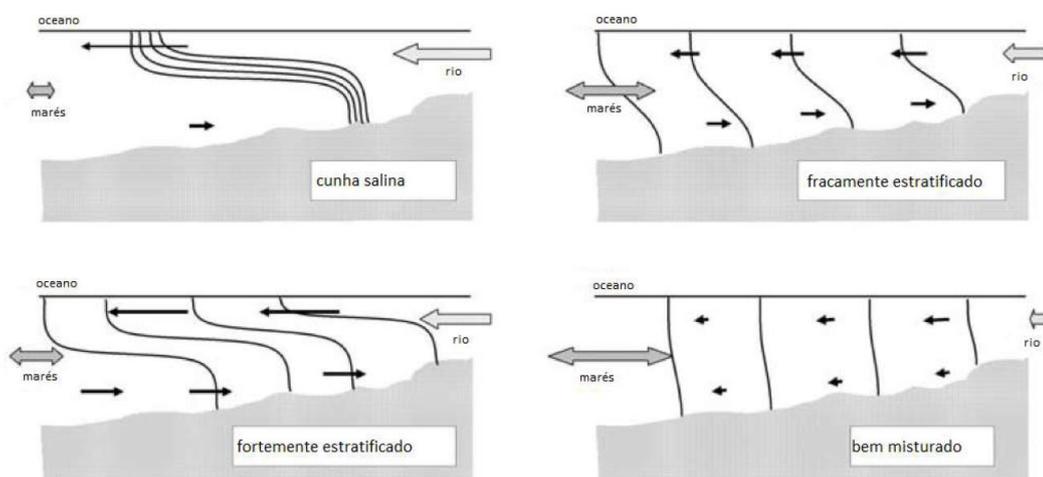
No âmbito das escalas de maré os estuários podem ser classificados, de acordo com Hayes (1975), como:

- a) estuários de micromaré – nos quais a variação de maré tem altura inferior a 2 metros;
- b) estuários de mesomaré – nos quais a variabilidade da maré tem altura maior que 2 metros e menor que 4 metros;
- c) estuários de macromaré – cuja variação da altura da maré é entre 4 metros e 6 metros.

O nível de estratificação da salinidade em um ambiente estuarino é definido pelas forças que propiciam os processos de mistura e a estabilização da coluna d'água, em que fatores como descarga fluvial, maré, vento e as características físicas do ambiente (largura e profundidade) exercem papéis importantes (RALSTON; LERCZAK; SCULLY, 2010).

No contexto do gradiente de salinidade os estuários podem ser classificados, de acordo com a estratificação da coluna d'água, como: cunha salina; fortemente estratificado; bem misturado e fracamente estratificado (CAMERON; PRITCHARD, 1963; PRITCHARD, 1995 apud BIANCHI, 2007; VALLE-LEVINSON, 2010).

**Figura 2 – Classificação dos estuários de acordo com a estratificação da salinidade**



Fonte: adaptado de VALLE-LEVINSON, 2010.

Os ambientes estuarinos que são classificados como cunha salina são sistemas fortemente estratificados ao longo do período de marés enchentes, ocasião que a cunha salina entra no estuário. Uma alta estratificação vertical, apresentando considerável diferença nos valores de salinidade superficial e do fundo, é característico de um estuário classificado como fortemente estratificado (VALLE-LEVINSON, 2010). Esses estuários apresentam uma interface diferente entre as águas marinhas e as oriundas da descarga fluvial, tendo a intrusão de massa como processo preponderante e responsável pelo aumento da salinidade na camada superficial (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Os estuários parcialmente misturados apresentam uma estratificação vertical moderada, indicando pequena diferença entre a salinidade de fundo e de superfície. Já os ambientes estuarinos que apresentam mínimas diferenças entre as salinidades de superfície e de fundo, são classificados como bem misturados.

### **2.3 Sedimentos coesivos**

Os sedimentos nos estuários são reflexos da complexa dinâmica desses ambientes. Nas áreas costeiras predominam os sedimentos mais arenosos e no interior dos estuários prevalecem os sedimentos mais finos, com alta concentração de matéria orgânica. Segundo Rijn (1993) os sedimentos são fragmentos constituídos por meio do intemperismo físico e químico das rochas presentes na crosta terrestre. Suguio (2003), distingue as duas formas de intemperismo da seguinte maneira:

- Físico: de relevância secundária, sem mudar a composição química, propicia a redução da granulometria e o aumento da superfície específica. Por exemplo, intemperismos causados por expansão térmica, alívio de pressão e congelamento ou degelo).
- Químico: provoca a mudança das propriedades físicas e químicas e o aumento no volume dos compostos minerais constituído secundariamente, quando conferido com os minerais primários. Esses são casos de intemperismos ocasionados por hidratação, hidrólise, oxidação, redução, entre outros).

De acordo com Winterwerp e Kesteren (2004), os sedimentos são divididos nas seguintes categorias: grosseiros (areias e seixos) e finos, sendo os sedimentos finos aqueles que possuem tamanho inferior a 0,062 mm. Estes são subdivididos nas frações de silte (0,063

mm a 0,0039 mm) e frações argilosas que correspondem aos sedimentos com grânulos com tamanho que variam de 0,0039 mm a 0,00006 mm.

O intemperismo físico age sobre as linhas fraturas e de clivagem dos minerais. O sedimento gerado é eletricamente estável, não coesivo, sendo formado por silte, areia, grânulos e seixos. Por outro lado, os sedimentos originários a partir do intemperismo químico são eletricamente carregados, coesivo e caracterizados como argilas. A desintegração química atua sobre as estruturas cristalinas dos minerais (WINTERWERP; KESTEREN, 2004).

Ainda conforme Winterwerp e Kesteren (2004), o que estabelece a atuação coesiva do sedimento em um ambiente aquoso é a associação entre as partículas de argila, os argilominerais e a matéria orgânica com as particularidades químicas do fluído.

Segundo Dyer (1973), os sedimentos são predominantemente transportados do continente para o oceano por meio da ação das águas que carregam os mesmos pelos corpos hídricos. Os sedimentos podem ser levados de três maneiras: por arrasto, saltação e suspensão. Este último é modo de transporte que prevalece por conta do tamanho reduzido e por se encontrarem sistematicamente em estados floculados, em agregados de alta porosidade e matéria orgânica.

O processo de floculação em ambientes estuarinos está intimamente ligado com a presença de água marinha, acontecendo a partir da salinidade 0,5. As águas salobras dos estuários favorecem o processo de floculação (agregação das partículas em suspensão em flocos) (COUCEIRO; SCHETTINI, 2010). Estruturados, os flocos permanecem suspensos se as forças de velocidade vertical (difusão turbulenta) forem superiores à velocidade de decantação (POSTMA, 1967; WINTERWERP; KESTEREN, 2004).

Em geral os flocos formados são frágeis e se desfazem sob ambientes turbulentos, logo flocos maiores só serão constituídos em ambientes que possuam correntes com menores velocidades. De modo contrário, o ambiente turbulento impossibilita a formação de flocos grandes. A floculação de sedimentos finos intensifica a sua velocidade de decantação, assim aumentando a sua retenção no estuário, transformando estes ambientes em filtros de materiais durante a transferência do continente/oceano (SCHUBEL; CARTER, 1984 apud COUCEIRO, 2015).

Os sedimentos que são levados pelas descargas fluviais são normalmente um composto homogêneo que retrata as características da bacia hidrográfica. Logo, é relevante o conhecimento da distribuição dos sedimentos finos pois estes podem fornecer informações que são primordiais na compreensão do destino dos poluentes descarregados no ambiente costeiro (RAINEY et al., 2003).

Nos dias atuais já se admiti que os sedimentos possuem um importante papel na biodisponibilidade de diferentes compostos químicos devido a sua importância nos ecossistemas aquáticos (COPAJA; MOLINA; TESSADA, 2014). Os sedimentos são formados por diversos substratos geoquímicos, dos quais os mais relevantes são os que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos traço (LIMA, 2001).

## **2.2 Metais pesados**

Os metais são componentes naturais da Terra e encontram-se presentes em todos os ambientes, porém suas concentrações são completamente alteradas por ações antrópicas (SUNDARAMANICKAM et al., 2016). No grupo de metais estão inclusos os metais chamados “pesados”, que diz respeito aos elementos com alta densidade se comparado com outros metais. Mais especificamente os metais pesados são aqueles que possuem densidades superiores a  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$  e, desta forma, estão situados na tabela periódica entre o cobre e o chumbo (MARTINS et al., 2011).

Todavia, existem algumas discordâncias no que diz respeito ao valor da densidade que separa os elementos pesados e não pesados. Por tal motivo, Esteves (1998, apud BRIDI E SILVA, 2010) sugere a utilização do termo elemento-traço. De acordo com este autor, elementos-traço são os elementos químicos encontrados na natureza, de modo geral, em concentrações menores, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm) (MARTINS et al., 2011). No mais, resta saber que algumas vezes o As é inserido na classe de metais pesados, porém trata-se de um semimetal tóxico.

Os metais traço são poluentes conservativos, isto é, poluentes que dificilmente sofrem degradação por ataque bacteriano. Determinados metais como ferro (Fe), Cu e Zn, possuem destaque na fisiologia de organismos vivos, agindo como constituintes de pigmentos respiratórios, formação de metaloproteínas, ativadores de complexos enzimáticos etc. (PHILLIPS, 1977; 1991 apud BRIDI E SILVA, 2010). De outra forma, há metais que não são exigidos em atividades metabólicas, logo são tóxicos, mesmo que em quantidades pequenas. Nesse último caso pode-se mencionar o Hg, Pb, Cd, Cr e Ni.

Na perspectiva ecotoxicológica os metais traço são os metais preocupantes, pois em concentrações menores são capazes de gerarem efeitos tóxicos em organismos vivos. Ao ingressarem na cadeia alimentar e serem absorvidos pelo homem são responsáveis por diversas doenças (MARTINS et al., 2011).

A liberação de metais traços é em grande parte controlado pelas forças naturais de intemperismo físico-química das rochas apesar das perturbações antrópicas retratadas por atividades como a mineração, construção civil e queima de carvão (BIANCHI, 2007).

De acordo com Wen et al. (1999), o transporte e a deposição de elementos traços em ambientes estuarinos são regidas por diferentes fatores como potencial redox, pH e característica da superfície adsorvente.

Além disso, Bianchi (2007) afirma que agentes internos e externos de maior escala, como tempestades, trocas de maré, fortes ventos e mudanças na morfologia do canal de entrada do estuário contribuem no particionamento de metais nos estuários.

No mais, a natureza altamente dinâmica do ambiente estuarino faz com que a ação dos metais pesados seja consideravelmente mais complexa se comparado com outros sistemas aquáticos (MILLWARD; TURNER, 1995; MOREL; DZOMBAK; PRICE, 1991 apud BIANCHI, 2007). Corroborando esta ideia, E. de Lima, Siqueira e W. de Lima (2006) afirmam que a atuação de metais em sistemas estuarinos é altamente complexa por conta do forte gradiente físico-químico, das mudanças na composição da água, das variações nas concentrações de material particulado em suspensão e devido aos processos hidrodinâmicos.

Os íons metálicos normalmente estão presentes em diversos estágios de oxidação, e em geral apresentarão um impacto positivo de oxidação (+1 a +6) quando ligado com outros elementos por conta da sua característica eletrofílica (BENJAMIN; HONEYMAN, 2000).

De modo geral, os átomos que possuem pares de elétrons livres para ofertar aos metais (atuando como bases de Lewis) são oxigênio (O), nitrogênio (N) e o enxofre (S). As ligações covalentes entre esses elementos e os metais é muito mais forte do que as ligações eletrostáticas que os metais formam com as moléculas de água (BIANCHI, 2007).

Segundo o mesmo autor, a forma estável de um íon metálico no ambiente natural é orientada pelo potencial de oxidação do ambiente, que é fundamental para determinar o seu papel nos processos biológicos.

Para reforçar esta afirmativa, Bianchi (2007) cita exemplos das obras de Santschi, Lenhart e Honeyman (1997) e Benjamin e Honeyman (2000), em que, sob condições anóxicas,<sup>5</sup> o ferro pode dissolver-se em água. Todavia, se esta água é exposta ao oxigênio, o Fe vai oxidar e irá precipitar para fora da solução, diminuindo a concentração de ferro dissolvido.

---

<sup>5</sup> Anóxica – ausência de oxigênio.

De acordo com Copaja, Molina e Tessada, (2014), é de grande importância a investigação de metais pesados em sedimentos devido a sua alta toxicidade. No mais os estudos de metais em sedimentos possibilitam descobrir a presença de contaminantes que não se mantem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais.

Os metais pesados são considerados como um dos principais contaminantes dos ambientes aquáticos costeiros o que é intensificado por meio das ações antrópicas por conta dos efeitos deletérios e permanente (PRANGE; DENNISON, 2000).

A compreensão da toxicidade de metais nos sedimentos e sua disponibilidade para os seres vivos são de grande relevância na definição dos efeitos causados nos sistemas aquáticos. Uma vez contaminados os sedimentos ficam em contato direto com a biota, especialmente os organismos bentônicos (COPAJA; MOLINA; TESSADA, 2014; SALAS et al., 2017).

Pesquisas realizadas em ambientes estuarinos constataram que com o crescimento das atividades humanas nas áreas adjacentes podem atenuar o acúmulo de contaminantes nos sedimentos (COSTA et al., 2015). Os aportes de contaminantes em ambientes estuarinos brasileiros têm sido reportados por diferentes autores; contudo Grilo et al (2013), afirmam que o grau de contaminação de sedimentos estuarinos no estado do Espírito Santo ainda é pouco explorado.

### Cromo

O cromo é um metal cinza-aço, de forma cristalina cúbica, sem odor, resistente à corrosão e não é encontrado livre na natureza. Etimologicamente origina-se de grego *chroma* (cor), por conta da formação de diferentes compostos coloridos. Os estados de oxidação mais frequente são +2, +3 e +6, sendo mais estáveis as formas tri e hexavalente, além da forma elementar.

O Cr é detectado naturalmente em plantas, rochas, animais, solos, poeiras e névoas vulcânicas, sendo as ações antrópicas a fonte da quase totalidade de cromo hexavalente encontrado no ambiente. Níveis consideráveis de cromo são encontrados nos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e superfosfatados, nas atividades industriais encontram-se principalmente as formas hexavalente, trivalente e elementar.

As fontes antrópicas de cromo mais importantes são as seguintes: emissões decorrentes da fabricação de cimento; resíduos provenientes do cimento; soldagem de ligas metálicas; manufatura do aço e ligas; indústria de galvanoplastia; lâmpadas; minas; lixos

urbanos e industriais e sua incineração; cinzas de carvão; preservativos de madeiras e fertilizantes.

### Cádmio

O cádmio encontra-se amplamente encontrado na crosta terrestre, e ocorre naturalmente com Zn e Pb em depósitos de sulfeto. Na década de 1950, o Cd passou a ser utilizado industrialmente em maiores quantidades, sendo aplicado como estabilizante e pigmentos em plásticos, em soldas e outras demais metálicas.

Dentre as fontes de cádmio pode-se mencionar:

- Gases, poeira e águas residuais de minerações de Pb e Zn, bem como da produção de Cd;
- Águas oriundas de lavagem de placas elétricas;
- Indústrias de ferro, aço e metais não ferrosos;
- Desgaste de automóveis;
- Rochas fosfáticas e fertilizantes produzidos a partir de depósitos de fosfato;
- Carvão e óleos aquecidos liberam uma quantidade desconhecida de Cd para a atmosfera;
- Sedimento de fundo de rio contaminado por esgotos.

A solubilidade do Cd na água possui em grande parte interferência de sua acidez, sendo que quando associado ao sedimento ou em suspensão pode se dissolver pelo aumento da acidez. Em águas naturais, o Cd é encontrado principalmente em sedimentos de fundo e partículas em suspensão (FRIBERG; PISCATOR; NORDBERG, 1986).

Quanto à toxicidade do cádmio há evidências de que este sendo inalado seja carcinogênico. Outros possíveis efeitos na saúde humana são a ocorrência de pedras nos rins e a deficiência e calcificação da matriz óssea.

Segundo Warren (1981), as concentrações de cádmio em sedimentos marinhos não contaminados podem variar de 0,1 a 0,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$  peso seco. De acordo com Rosental, Eagle e Orren (1986), o Cd associa-se particularmente a carbonatos e óxidos de Fe e Mn em sedimentos oxidados. Já em sedimentos anóxicos, o cádmio se incorpora quase que exclusivamente a sulfetos (LEE; KITTRICK, 1984; SALOMONS et al., 1987). Os complexos de sulfeto e cádmio são relativamente solúveis; logo a mobilidade do Cd em ambientes redutores pode ser elevada (BOULÈGUE, 1983).

## Chumbo

O chumbo é um metal conhecido a séculos e por conta de suas propriedades físicoquímicas caracteriza-se como importante matéria-prima em diferentes aplicações. O chumbo é amplamente usado na confecção de soldas, baterias, ligas metálicas, inibidor de ferrugem, munição, vidraria, estabilizantes plásticos, dentre outros. Em sua forma metálica, o Pb é reciclado; porém, na forma de composto é perdida para o ambiente. Aproximadamente 10% da produção mundial de Pb é utilizada como aditivo de combustível e se perde para a atmosfera (PANTALEÃO; CHASIN, 2014).

Globalmente, a quantidade de chumbo que entra na atmosfera resultante de atividade humana chega a 450 mil toneladas por ano, enquanto que as adições à atmosfera via processos naturais não passam de 25 mil toneladas por ano (CLARK, 2001).

No ambiente natural o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (PM = 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância) e eventualmente na forma metálica. Quando associado a outros elementos dá origem a vários compostos (PANTALEÃO; CHASIN, 2014).

Sedimentos costeiros e estuarinos não contaminados possuem as concentrações de chumbo variando de 5 a 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ -1 peso seco (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984), sendo que a maior parte do chumbo nos sedimentos está intimamente ligada às partículas finas (KRUMGALZ et al., 1992).

Em sedimentos anóxicos, o estado de valência mais invariável do chumbo é o +2 (HARADA; TSUNOGAI, 1988). O chumbo divalente reage com sulfetos inorgânicos no sedimento para estruturar sulfeto de chumbo (PbS), que é extremamente insolúvel (KERSTEN; FÖRSTNER, 1986). Já nos ambientes oxidados, a maior parte do chumbo encontra-se nas formas insolúvel e não biodisponível. Nesses ambientes o chumbo liga-se principalmente aos óxidos de ferro e manganês que revestem as partículas de argila (NAVFAC, 2000).

## Níquel

O níquel é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre, e possui como características ser um metal dúctil, maleável, razoavelmente duro e com um fraco brilho amarelado.

O níquel demonstra como estado de oxidação mais frequente o  $Ni^{2+}$ , mas pode ser encontrado, também, como  $Ni^{3+}$  e  $Ni^{4+}$ . A maior parte do níquel ocorre em conjunto com o ferro magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas.

O metal é disponibilizado para a atmosfera a partir das plantas em crescimento e das queimadas. Naturalmente o níquel, normalmente está em forma de óxidos; já o proveniente dos vulcões e das queimadas encontra-se na forma de poeiras (OLIVEIRA, 2003).

O níquel pode ser usado na fabricação do aço inoxidável; em catalisador de reações de hidrogenação na fabricação de margarinas e manteiga a partir de gorduras líquidas; na produção de ligas de níquel para emprego em componentes para marinha, motores de avião a jato, fornos e fogões; como catalisadores na indústria de alimentos, de vidros e na produção de utensílios domésticos; na manufatura de baterias alcalinas; e fabricação de moedas; pigmentos inorgânicos para o esmalte e a cerâmica.

### Zinco

O Zn ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação +2 e combina-se com cloro, oxigênio e enxofre, formando compostos. O metal pode ser encontrado no ar, no solo, na água e nos alimentos. No ambiente natural, a maior parte pode ser encontrada como sulfeto de zinco (SILVA, 2003).

O zinco metálico é aplicado no revestimento do ferro e de outros metais para prevenir a corrosão, na formação de ligas, produção de moedas e baterias.

As fontes antrópicas de zinco para o ambiente são: mineração; purificação do zinco, chumbo e cádmio; produção de aço; queima de carvão e de lixo; resíduos industriais, principalmente da produção de metais e materiais elétricos. Pode ser absorvido por animais pela alimentação ou ingestão de água contaminada, entrando na cadeia alimentar.

As concentrações de zinco em sedimentos não contaminados podem variar de  $1,2 \mu\text{g/g}^{-1}$  em sedimentos arenosos com grossa granulação até  $100 \mu\text{g/g}^{-1}$  de zinco total em sedimentos argilosos (LARSEN; GAUDETTE, 1995; 2010). O zinco não residual na maior parte dose sedimentos oxidados encontra-se ligados principalmente às frações de óxidos de ferro e manganês. Já nos sedimentos reduzidos, há a preponderância do zinco se associar com sulfetos e matéria orgânica (ROSENTAL; EAGLE; ORREN, 1986).

### Cobre

Por ocorrer na forma metálica na superfície, o cobre foi um dos primeiros metais a ser usado pelo homem. Este elemento é vastamente encontrado nas águas superficiais, água subterrânea, água do mar e água potável. Pode ocorrer na crosta terrestre em seu estado metálico e nas formas catiônicas mono e divalente (HEM, 1985).

Segundo Clark (2001), calcula-se que a inserção natural de Cu no ambiente marinho, oriunda da erosão de rochas, possa estar em torno de 325 mil toneladas anuais. Já as introduções oriundas de atividades antrópicas acontecem de forma pontual e divergem muito em sua natureza.

O cobre pode ser utilizado em equipamentos elétricos, utensílios domésticos, em tubulações, ligas metálicas, em pinturas para cascos de navios, como fungicidas e inseticidas, e como conservante de madeiras. Muitas das maneiras que o cobre é utilizado contribuem para a transferência deste elemento para o meio ambiente. A exemplo disto, o esgoto urbano, os efluentes da refinaria de petróleo e efluentes de indústrias de fertilizantes possuem quantidade expressiva de Cu (NIENCHESKI et al., 2004).

Os níveis de cobre em sedimentos marinhos e estuarinos não contaminados podem variar de 10 a 50  $\mu\text{g/g}^{-1}$  peso seco (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). A maneira como o cobre se encontra no sedimento é altamente influenciada pela quantidade de matéria orgânica disponível. Em sedimentos com altas concentrações de matéria orgânica o cobre liga-se preferencialmente aos sulfetos e à matéria orgânica (NAVFAC, 2000). Contudo, em sedimentos com concentrações reduzidas de matéria orgânica a maior parte do cobre está na fração residual associada à rede silicática das argilas (CHESTER et al., 1988).

Em sedimentos com pouco ou nenhum oxigênio o cobre pode reagir com diferentes espécies orgânicas e inorgânicas de enxofre, estabelecendo diversos complexos solúveis e insolúveis. As formas predominantes de cobre na fase sólida do sedimento abrangem calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ) e eventualmente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Esses sulfetos apresentam baixa mobilidade e biodisponibilidade (SHEA; HELZ, 1988).

### Mercúrio

O mercúrio é apontado como o mais nocivo e o único metal pesado que, comprovadamente, passa por biomagnificação ao longo da cadeia trófica, sofrendo, ainda, eficiente organificação, atingindo a sua forma mais tóxica (metilmercúrio) no sistema aquático (BARROCAS; WASSERMAN, 1995).

Em ambientes aquáticos, o mercúrio é mais comumente encontrado no estado mercúrio (II) e quando lançado na água, é dominado pela adsorção rápida ao material orgânico e inorgânico solúvel e particulado e, em seguida, pela floculação, precipitação e finalmente pelo acúmulo no sedimento de fundo (SIQUEIRA, 2003).

Segundo Moore e Ramamoorthy (1984), esta dinâmica indica que a exposição ao mercúrio pode ser potencialmente muito danosa, difícil de ser detectada e de ação muito ampla. Para Lacerda e Menezes (1995), em função das propriedades biogeoquímicas do mercúrio e de seus complexos orgânicos, como metil-mercúrio, pode ocorrer uma larga dispersão e uma alta exposição ambiental desse metal nos vários compartimentos.

### Arsênio

O arsênio é um semimetal e está presente na natureza em diferentes formas químicas, abrangendo espécies orgânicas e inorgânicas, fruto de seu uso em aplicações industriais, como a manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, além de sua atuação em complexos biológicos e processos químicos (HOWARD; HUNT, 1993; STUMMEYER; HARAZIN; WIPPERMAN, 1996).

É usado na agricultura, por meio de pesticidas e herbicidas, na produção de ligas metálicas para chumbos de caça e baterias, como protetor superficiais de madeiras, nas indústrias têxteis, na pecuária (aditivos alimentares), e na indústria naval, entre outras aplicações (BETTENCOURT, 1990).

De acordo com Sanders, Riedel e Osman (1994), o arsênio é um contaminante comum em grande parte dos sistemas estuarinos e costeiros em todo o mundo. Sua forma química preponderante na água é resultante basicamente do pH e do potencial redox do meio e sua toxicidade é maior em águas com pH ácido e cuja temperatura é elevada (VON SPERLING, 2002).

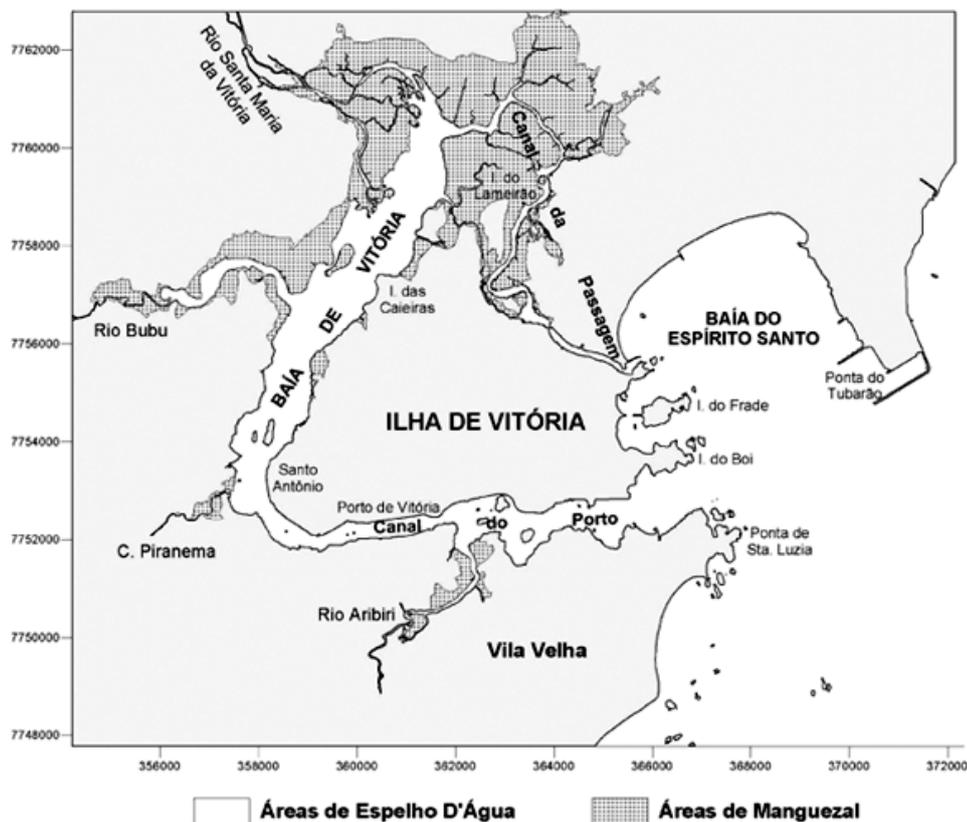
### 3 ÁREA DE ESTUDO

A baía de Vitória é a principal porção de um complexo sistema estuarino tropical situado no Estado do Espírito Santo. Este sistema é composto por dois canais de comunicação com o mar: o Canal da Passagem e o Canal do Porto (VERONEZ JÚNIOR; BASTOS; QUARESMA, 2009).

De acordo com Veronez Júnior (2009), o canal do Porto possui uma profundidade de 4 metros nas áreas próximas a foz do rio Santa Maria da Vitória até aproximadamente 12,5 metros no Canal do Porto. Constantemente o Canal do Porto é dragado para que a sua profundidade possa permitir o acesso de navios ao Porto de Vitória. No que diz respeito a largura da baía de Vitória, constatou-se que há uma variação de 160 metros de largura (região do Porto de Vitória) até 1,6 quilômetro (região próxima à Ilha das Caieiras) (RIGO, 2004; VERONEZ JÚNIOR; BASTOS; QUARESMA, 2009).

Este sistema estuarino é formado por um conjunto de rios: Santa Maria da Vitória, de médio porte, com vazão de 15,7 m<sup>3</sup>/s, e Bubu, Itanguá, Formate-Marinho e Aribiri, de pequeno porte e com a vazão menor que 3 m<sup>3</sup>/s. (JESUS et al., 2004).

**Figura 3 – Localização geográfica da baía de Vitória**



Fonte: VERONEZ JÚNIOR, 2009.

Esse conjunto de corpos hídricos somados ao aporte marinho, proporcionou a formação de ambientes típicos, como o manguezal, que antes ocupava todo o entorno da ilha de Vitória (DONATELLI, 1998 apud COSTA, 2001).

Hoje, as áreas ocupadas por manguezais correspondem a aproximadamente 25 km<sup>2</sup>, o que significa 27% da totalidade de áreas de mangue do Espírito Santo (ALMEIDA; SILVA; VALE, 2007). As áreas mais conservadas estão situadas na porção norte do estuário, que é a Ilha do Lameirão – Reserva Biológica – com uma área aproximada de 4,9 km<sup>2</sup>.

Desde os últimos decênios a baía de Vitória vem passando por um intenso processo de degradação por conta da urbanização desordenada que acontece na Região Metropolitana de Vitória (BRIDI E SILVA, 2010). Atualmente, o sistema estuarino da baía de Vitória sofre influência direta de quatro municípios da Região Metropolitana de Vitória: Vitória, Cariacica, Vila Velha e Serra. Segundo Jesus et al. (2004), os processos de ocupação estão intimamente ligados a ações como aterros irregulares e lançamentos de esgotos de forma irregular. Dados de 2013 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apontam que a RM de Vitória, localizada no entorno do sistema estuarino, comporta uma população de aproximadamente 1.500.392 habitantes.

A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória abarca uma área de 1.660 Km<sup>2</sup>, possuindo uma extensão de aproximadamente 122 quilômetros até desaguar na baía de Vitória, onde forma um delta, apresentando um desnível de aproximadamente 1.300 metros entre a nascente e a foz (BRIDI E SILVA, 2010).

Na parte superior da bacia hidrográfica o uso do solo é caracterizado por culturas agrícolas, especialmente o cultivo de olericulturas (hortaliças, folhas, raízes e tubérculos) (RIGO, 2004; NUNES, 2004). Atualmente, as águas do rio são usadas para abastecimento, geração de energia elétrica e atividades de irrigação. Além disso, o leito principal do rio Santa Maria da Vitória recebe efluentes domésticos das cidades de Santa Maria de Jetibá e Santa Leopoldina.

Rigo (2004) ressalta um fato importante a respeito deste rio: a existência de duas barragens no seu médio curso. São elas a barragem de Rio Bonito, com regulação anual, e barragem da Cachoeira Suíça, com regulação diária. Além disso, no baixo curso existe a barragem de regularização de nível da Companhia Espírito-Santense de Saneamento (CESAN).

O rio Bubu é o terceiro mais importante no sistema estuarino da baía de Vitória e abarca uma área de drenagem de aproximadamente 62 km<sup>2</sup>. Ele nasce na Reserva Florestal de

Duas Bocas e desemboca na baía de Vitória após um curso de 18 quilômetros (BRIDI E SILVA, 2010). Suas cabeceiras são predominantemente ocupadas por áreas destinadas às atividades agropecuárias. Em sua porção inferior o rio Bubu tem suas margens ocupadas por áreas urbanas que incluem bairros densamente povoados como Flexal e Vila Prudêncio (HABTEC, 1997).

Na parte inferior do rio está localizada uma empresa que comercializa resíduos sólidos metálicos. Este empreendimento tem sua área de depósito inundada nas épocas de cheias, o que pode ser considerado um possível poluidor de metais pesados. No mais, o citado corpo hídrico recebe efluentes de indústrias de carnes e derivados, localizadas próximas às margens do rio (BRIDI E SILVA, 2010).

No que tange os aspectos físicos deste ambiente, o sistema estuarino da baía de Vitória encontra-se abrigado da ação das ondas e possui extensas planícies de maré, com orientação SW-NE (VERONEZ JÚNIOR 2009). Quanto à sua dinâmica, o sistema estuarino é dominado particularmente por marés (micromarés de aproximadamente 2 metros) semidiurnas. O fluxo de maré vazante se apresenta mais intenso durante as sizígias e menos intenso ao longo dos períodos de quadraturas (RIGO, 2004; BRASIL, 2016).

Durante as marés de sizígia (maiores marés altas e menores marés baixas possíveis), próximo ao Porto de Vitória ocorre o seguinte padrão: a maré de refluxo chega a 1 m/s; já na maré de enchimento tem-se a velocidade de 0,3 m/s. Esses padrões assimétricos também foram diagnosticados nos períodos de maré de quadratura (marés de menores amplitudes, compreendidas entre os valores de sizígia) (D'AGOSTINI, 2005; GARONCE; QUARESMA 2014).

Segundo Garonce e Quaresma (2014), o ambiente estuarino da baía de Vitória apresenta características de ambientes bem misturados durante os períodos de maré de sizígia e, ao longo dos períodos de maré de quadratura, exibe traços de ambientes parcialmente misturados.

No Município de Vitória a série temporal compreendida entre os anos de 1970 a 2012 aponta que a precipitação anual é em média de 1380 mm. As épocas com maiores índices pluviométricos são os meses compreendidos entre outubro e março, e os meses mais secos se estendem de abril a setembro (INCAPER, 2017).

De acordo com Veronez Júnior, Bastos e Quaresma (2009), o entorno da baía de Vitória é recortado principalmente por conta da existência de maciços rochosos que formam a Ilha de Vitória, responsáveis pelo surgimento de enseadas, estreitamentos (também associados a aterros) e ilhas neste ambiente.

Estas formações rochosas encontram-se presentes desde a entrada deste sistema estuarino, até as proximidades do rio Santa Maria da Vitória. Este tributário possui ramificações na confluência com a baía, classificando-o como o que pode ser interpretado como um depósito deltaico (VERONEZ JÚNIOR; BASTOS; QUARESMA, 2009).

No que diz respeito à geomorfologia da baía de Vitória, o Canal do Porto possui 9 quilômetros de extensão no sentido oceano / continente, até as proximidades da ponte Florentino Ávidos, conhecida como Cinco Pontes. Nesta localidade, o canal inflete para nordeste, constituindo uma forma que se assemelha a um “cotovelo”. A partir daí, observa-se um alargamento do canal e a diminuição de profundidade (VERONEZ JÚNIOR 2009).

Na área de encontro da porção norte da baía de Vitória com a calha do rio Santa Maria da Vitória percebe-se um aumento da seção do escoamento proporcionando a deposição de sedimentos de origem fluvial. O efeito deste processo é a formação de uma estrutura tipicamente deltaica, contendo bancos de sedimentos e ilhas, inclusive com a formação de distributários (RIGO, 2004).

No mais, ressalta-se a presença de extensos manguezais na parte noroeste da baía de Vitória, região conhecida como Lameirão, que possui grande relevância ambiental. Estas áreas são pertencentes as Planícies de Mangue, de sedimentos inconsolidados do Holoceno, cobertos pela vegetação de manguezal (D’AGOSTINI, 2005; GARONCE; QUARESMA 2014).

D’Agostini (2005) estudou a distribuição das características sedimentares por meio de coletas de amostras em 55 pontos na baía de Vitória e constatou que este ambiente apresenta padrões de sedimentação similares aos encontrados em outros estuários brasileiros, como o da baía de Paranaguá (PR), baía de Todos os Santos (BA) e baía de Guanabara (RJ).

Quanto às características climáticas, o Estado do Espírito Santo possui um clima quente e úmido, de caráter seco nos períodos de abril a setembro, e com maiores índices de precipitação durante os meses de outono a março. De acordo com a classificação de Köppen, o clima predominante é o tropical de altitude (D’AGOSTINI, 2005).

A temperatura média anual é de 22 °C, variando geralmente entre a máxima de 28-30 °C e a mínima próxima dos 15 °C, que ocorrem após as passagens de frentes frias. Além disso, há o predomínio dos ventos oriundos dos quadrantes Nordeste (NE), Norte-Nordeste (N-NE) e Sudoeste (SW), com velocidades médias que podem atingir até 4,9 m/s, quando associados a frentes frias (COSTA, 2001).

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimentos de superfície foram coletadas em sete pontos amostrais (P1 a P7 – ver figura 4), de 20 m<sup>2</sup> cada. O sedimento foi coletado com dragas do tipo Van-Veen e Petersen por meio de três lançamentos, formando uma amostra composta e homogênea do sedimento marinho.

Para assegurar que a amostragem fosse randômica e que houvesse uma homogeneidade dos sedimentos, foram feitos três lançamentos do equipamento com a coleta de material para análise em cada um dos sete pontos.

Na embarcação, estas amostras foram acondicionadas em recipientes identificados e devidamente adequados para cada tipo de análise a ser realizada. Elas foram preservadas a 4 °C até a chegada em laboratório, onde foram conservadas em freezer até que fossem preparadas para a realização das análises químicas e granulométricas (IAEA, 2003).

Foram realizadas quatro campanhas amostrais: julho e outubro de 2015 e janeiro e abril de 2016. Por meio de coletas sazonais de sedimentos, Bahena-Manjarrez, Rosales-Hoz e Carranza-Edwards (2002) concluíram que, apesar das características granulométricas e químicas do sedimento serem altamente variáveis, esta variação está também atrelada a localização e época do ano das coletas. Assim, como as coletas do presente estudo foram realizadas em diferentes épocas do ano, acredita-se que essas interferências possam estar representadas nos resultados encontrados.

A tabela 4 apresenta a localização por coordenadas (latitude e longitude) dos pontos de coleta.

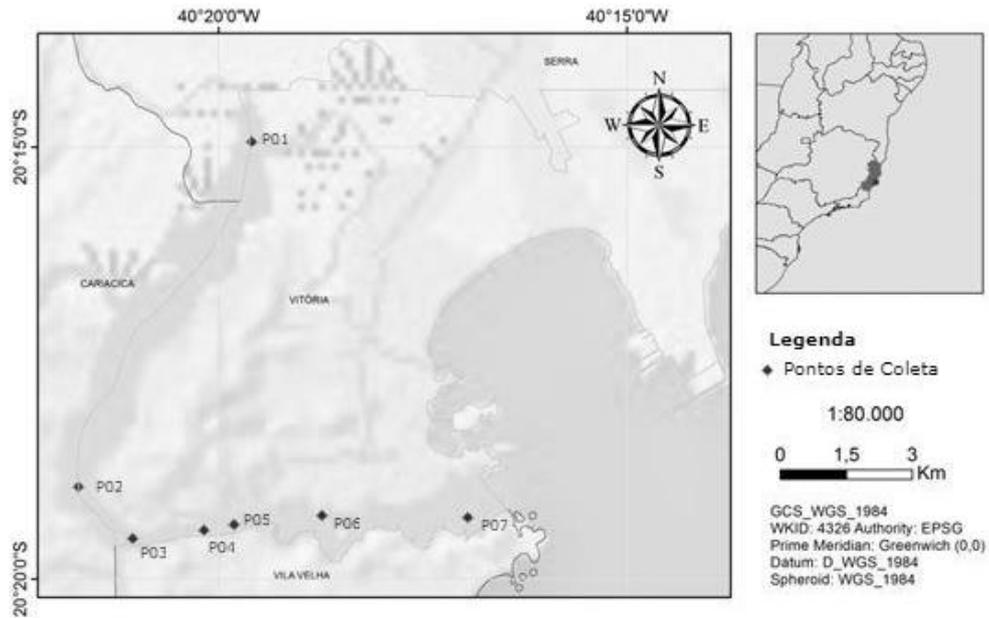
**Tabela 4 – Coordenadas das estações de coleta**

	PONTOS DE COLETA	COORDENADAS	
		Latitude	Longitude
<b>PONTOS PRINCIPAIS</b>	P 1	S 20°14'56.4"	W 40°19'35.7"
	P 2	S 20°18'56.0"	W 40°21'43.0"
	P 3	S 20°19'32.1"	W 40°21'03.2"
	P 4	S 20°19'26.3"	W 40°20'10.8"
	P 5	S 20°19'22.3"	W 40°19'48.6"
	P 6	S 20°19'15.9"	W 40°18'44.1"
	P 7	S 20°19'17.4"	W 40°16'56.8"

Fonte: o autor

A figura 4 identifica os pontos de coleta no mapa da baía de Vitória.

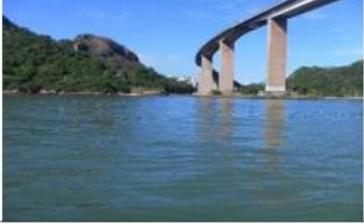
**Figura 4 - Localização dos pontos de coleta das amostras com respectivos números de identificação, no estuário da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

Já a tabela 5 expõe uma breve caracterização de cada ponto amostral.

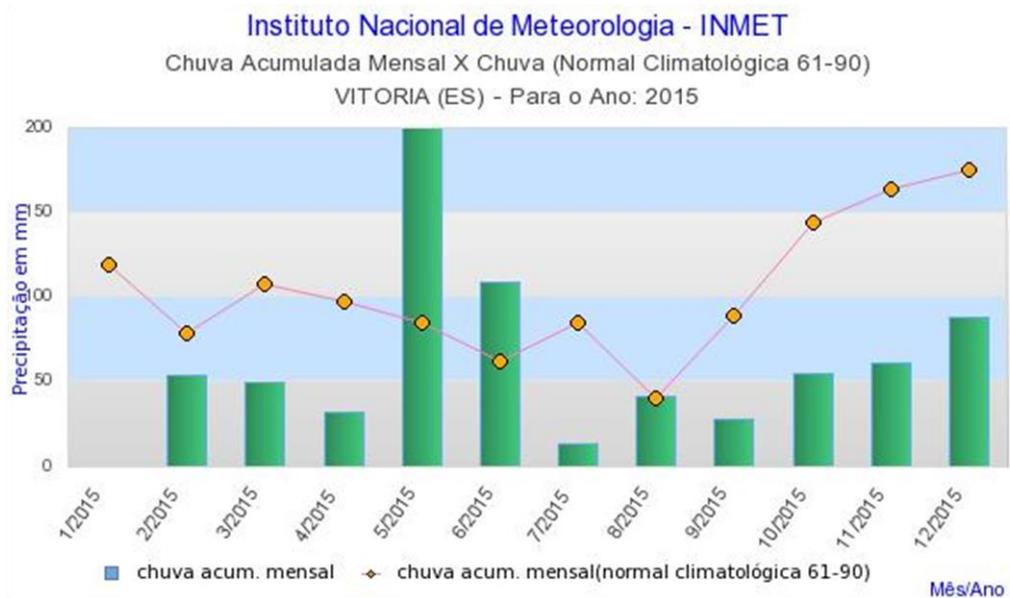
Tabela 5 – Caracterização dos pontos de coleta

Estações	Características	Registro Fotográfico
P 1	O rio Santa Maria da Vitória é o sistema fluvial que contribui com o maior volume de água doce para a baía de Vitória. A região de amostragem contempla uma área de manguezal (bioma de preservação permanente) sobre influência da região portuária.	
P 2	A região de Santo Antônio, localizada no extremo oeste da cidade de Vitória, sofre grande influência da ocupação urbana contínua, sendo o bairro mais antigo da cidade. Atualmente, é caracterizado como um aglomerado urbano de classe de baixa renda, sem tratamento de esgoto.	
P 3	A Ponte Florentino Ávidos tem cinco módulos de estrutura metálica, razão pela qual é conhecida como “Cinco Pontes”. Esta estrutura foi comprada pronta da Alemanha e montada em 1928, sendo a primeira ponte a ligar Vitória a Vila Velha.	
P 4	Área portuária, administrada pela Companhia Docas do Espírito Santo (CODESA), composta pelos terminais Cais Comercial de Vitória, Companhia Portuária de Vila Velha (CPVV), Terminal de Vila Velha (TVV), Capuaba, Peiú, Paul e Flexibrás. Juntos oferecem uma estrutura consolidada para atendimento às embarcações <i>offshore</i> de diversos ramos de atuação, além de dispor de áreas para montagem e armazenamento de peças e equipamentos do mercado de petróleo e gás.	
P 5	Bacia de evolução é a área reservada para as evoluções necessárias às operações de atracação e desatracação dos navios no porto, fronteira às instalações de acostagem.	
P 6	A Ilha da Fumaça apresenta vegetação razoável e propriedades comerciais e residenciais que contribuem no despejo de esgoto da baía de Vitória.	
P 7	Ponte Darcy Castelo de Mendonça, mais conhecida como Terceira Ponte, é o principal meio de ligação Vitória - Vila Velha. Possui 3,33km de extensão, 70 metros de altura e 200 metros de distância de um pilar a outro, permitindo o acesso de navios de grande porte.	

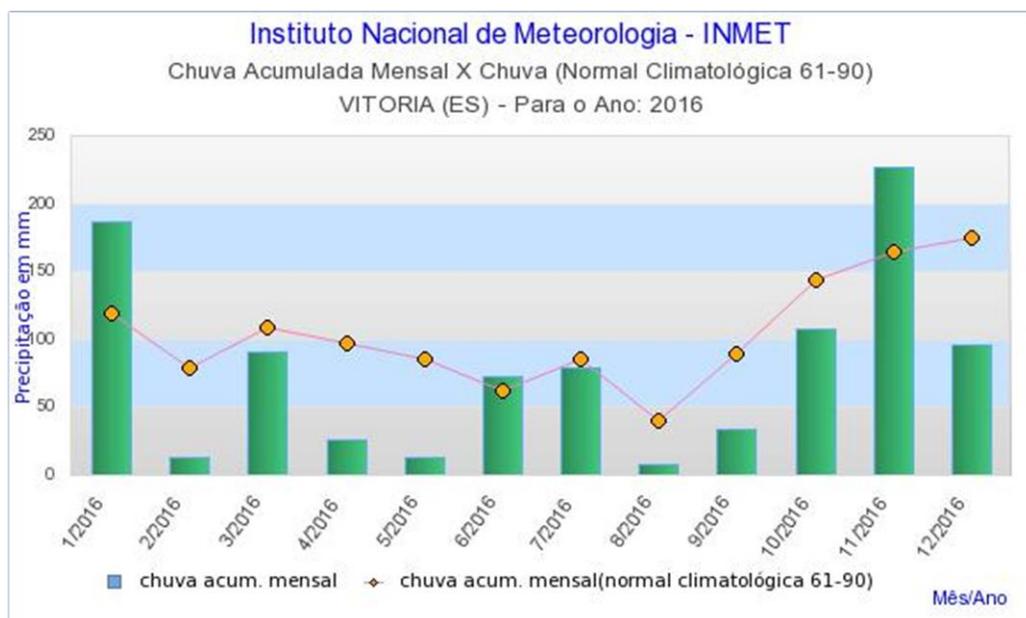
Fonte: o autor.

As coletas das amostras durante a época chuvosa foram feitas em outubro de 2015 e janeiro de 2016. Destaca-se que os anos de 2015 e 2016 foram atípicos quanto ao regime de chuvas (figuras 5 e 6).

**Figura 5 - Precipitação média mensal (mm) registrada na estação pluviométrica de Vitória no ano de 2015.<sup>6</sup>**



**Figura 6 - Precipitação média mensal (mm) registrada na estação pluviométrica de Vitória no ano de 2016.<sup>7</sup>**



<sup>6</sup> A linha contínua representa a precipitação média mensal no período de 1961 a 1990.

<sup>7</sup> A linha contínua representa a precipitação média mensal no período de 1961 a 1990.

### Processamento das amostras

Em laboratório, cada amostra de sedimento superficial foi desmembrada em quatro partes, sendo coletada uma fração de cada uma das partes. Após o desmembramento, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 60 °C, por aproximadamente 24 horas, e pulverizadas em grau de ágata para posterior digestão e análise dos metais.

As amostras de sedimento coletadas com o auxílio das dragas do tipo Van-Veen e Petersen foram entregues no Lab Agua (Laboratório Ambiental), localizado em Niterói (RJ). Por meio de ensaios que obedeceram às técnicas preconizadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, editados em 2008 pela *American Public Health Association* (APHA)<sup>8</sup>, com base na norma NBR/ISO 17.025, se obteve os parâmetros de: granulometria, potencial redox, teor de carbonato; fósforo total (P); carbono orgânico total (%COT); nitrogênio (N); As; Cd; Pb; Cu; Cr; Hg; Ni e Zn.

### Análises físico-químicas

Os parâmetros físico-químicos analisados nos sedimentos foram: temperatura, condutividade, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, nitrogênio Kjeldahl, fósforo total e granulometria.

#### Temperatura, condutividade, pH, oxigênio dissolvido e salinidade

Temperatura, condutividade, pH, oxigênio dissolvido e salinidade foram parâmetros auferidos em campo com o auxílio de uma sonda multiparâmetro Horiba U10. A coleta de água superficial ocorreu a 0,5 metro da lâmina d'água, enquanto que a de fundo foi realizada numa profundidade média de 0,5 metro do fundo da baía, conforme estabelecido pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (ANA; CETESB, 2011).

#### Nitrogênio Kjeldahl

---

<sup>8</sup> Em tradução livre, respectivamente, métodos padrão para o exame da água e do desperdício de água e Associação Americana de Saúde Pública.

O nitrogênio das amostras de sedimentos foi auferido pelo método NTK (nitrogênio Kjeldahl), em que é detectada a soma de nitrogênio orgânico e amoniacal, nas formas de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitro, nitroso, oxime e semicarbazona (APHA, 2008).

**Figura 7 – Destilador de nitrogênio**



Fonte: o autor.

### Análise de metais

Para auferir as concentrações dos metais nas amostras, usou-se método sugerido por Sutherland (2002). Em cada sedimento já processado (peso seco) foram pesados dois gramas e removidos para béqueres. Em seguida, foram adicionados 30 ml de HCl 0,5 M a cada béquer contendo a amostra. Os béqueres foram, então, deixados no agitador magnético por duas horas. Logo após, as amostras foram filtradas em papel de filtro e guardadas até o momento da leitura.

Para cada amostra de sedimento foram realizadas três réplicas. Os extratos foram analisados por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma ICP-OES, no Lab Água.

Após a obtenção das concentrações total e parcial dos metais, realizou-se o cálculo da porcentagem extraída de cada metal pela digestão com HCl em relação à digestão total (Sutherland, 2002).

Os resultados encontrados foram apresentados em mg/kg de peso seco.

### Índice de geoacumulação

A determinação de concentrações de metais pesados é uma das formas mais adequadas para se mensurar o grau de impacto devido a ações antropogênicas em uma determinada área (BRIDI E SILVA, 2010).

O índice de geoacumulação de Müller (1979 apud CALMANO; FÖRSTNER, 1996) é uma medida quantitativa da poluição causada por metais nos sedimentos aquáticos que possibilita a classificação dos níveis de poluição em seis diferentes classes (tabela 6). Esse índice concebe a relação entre os teores de metais encontrados na região em estudo e um valor de referência equivalente à média mundial para metais associados a materiais finos.

Logo a fórmula usada para o cálculo do Igeo é a seguinte:

$$\text{Índice de geoacumulação (Igeo)} = \log_2 C_n / (1,5 \times C_b)$$

Onde,  $C_n$  é a concentração do elemento  $n$  na fração fina;  $C_b$  é a concentração média de *background* geoquímico do elemento e 1,5 é o fator usado para minimizar variações do *background* causadas por diferenças litológicas.

**Tabela 6 – Índice de geoacumulação (Igeo) de metais pesados**

Intensidade de poluição	Acúmulo no sedimento (Igeo)	Classe (Igeo)
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 - 5	5
Fortemente poluído	3 - 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 - 3	3
Moderadamente poluído	1 - 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Fonte: adaptado de MÜLLER (1979 apud CALMANO; FÖRSTNER 1996).

Concentrações médias de *background* ( $C_b$ ) apresentados em escalas globais são capazes de apresentar valores distintos das concentrações inventariadas localmente. Assim, a aplicação sistemática do índice de geoacumulação na maior parte dos trabalhos de geoquímica pode ser dificultada (TRINDADE; HORN; RIBEIRO, 2012). Porém, Loska e Wiechula (2003) afirmam que a troca da concentração média de *background* ( $C_b$ ) pela menor

concentração encontrada do respectivo elemento químico pode trazer resultados mais expressivos para a aplicação do Igeo localmente.

No presente trabalho, em virtude da inexistência de trabalhos científicos voltados para determinação dos valores de *background* regionais, visto que conforme mencionado por Veronez Júnior, Bastos e Quaresma (2009), a região da baía de Vitória ainda é pouco estudada, as concentrações de *background* (Cb) foram as do folhelho padrão.

A partir das concentrações apresentadas por Turekian e Wedepohl (1961), foi calculado, portanto, o índice de geoacumulação proposto por Müller (1979, apud CALMANO; FÖRSTNER, 1996).

### Análise estatística

Buscando avaliar o grau de relacionamento entre duas ou mais variáveis, para o presente trabalho foram realizadas matrizes de correlação entre as variáveis analisadas para a obtenção dos coeficientes de correlação de Spearman.

As análises estatísticas foram realizadas por meio do programa Statistica for Windows 5.0. No presente estudo foi utilizada a análise de variância não paramétrica (teste de Kolmogorov-Smirnov), com o intuito de avaliar as seguintes hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \text{Os dados seguem uma distribuição normal} \\ H_1 : \text{Os dados não seguem uma distribuição normal.} \end{cases}$$

Os dados levantados em campo foram testados quanto à normalidade pelo teste não paramétrico Kolmogorov-Smirnov (MILLER; MILLER, 2002). Este teste é aplicado para verificar se a característica estudada da amostra (no caso, a distribuição dos metais e de matéria orgânica) é originária de uma população com distribuição normal. O teste é baseado na maior diferença absoluta entre a frequência acumulada observada e a estimada pela distribuição normal.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos quanto: aos parâmetros físico-químicos (temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e pH), à composição elementar de matéria orgânica (carbono, nitrogênio e fósforo totais), à granulometria e aos metais em sedimentos (cromo, cádmio, zinco, chumbo, cobre e níquel, além do semimetal arsênio).

### Parâmetros físico-químicos

A análise dos parâmetros físico-químicos, como salinidade e pH, são relevantes nos estudos de metais e semi-metais em ambientes estuarinos. As mudanças destes parâmetros podem levar à precipitação de espécies dissolvidas ou ainda à redissolução de espécies anteriormente presentes em sólidos suspensos ou nos sedimentos, alterando a especiação dessas espécies (GRASSI, 2001). De acordo com Shi et al. (1998) o pH é um dos fatores mais relevantes no controle da adsorção do metal no material particulado em suspensão.

Salas et al. (2017), assim como a salinidade, destacam que o pH no ambiente estuarino favorece a interação de metais com as partículas finas por meio da floculação e coagulação.

Os resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos para as quatro campanhas realizadas são apresentados a seguir. Ressalta-se que todas as medidas foram realizadas no momento da coleta durante a maré vazante.

Temperatura - Parâmetro bastante importante para os processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que acontecem nas águas, por exemplo, a solubilidade de gases e sais minerais. Com a elevação da temperatura, diminui a solubilidade dos gases (MACÊDO, 2001). Os valores de temperatura variaram de 22 °C a 26,9 °C, apresentando as seguintes médias: 22,51 °C (inverno); 23,08 °C (primavera); 24,3 °C (verão); e 24,64 °C (outono). De modo geral, os valores mais altos de temperatura foram observados nos pontos 1 e 2.

Salinidade - Consiste na concentração de sais minerais dissolvidos na água, principalmente particularmente por conta do NaCl. A salinidade, do mesmo modo que a temperatura, também é um parâmetro relativo, pois o sistema estuarino está sujeito ao regime de marés, o que causa variações drásticas de acordo com as condições climáticas e com o horário das medições.

No ambiente estuarino da baía de Vitória, conforme já era previsto, as águas são menos salobras em pontos mais próximos dos rios, principalmente o Santa Maria da Vitória que contribui com o maior aporte de água doce no sistema estuarino (HABTEC, 2005).

Os valores obtidos para salinidade no presente estudo variaram de 20,8 PSU (ponto 2) a 29,3 PSU (ponto 7), no mês de julho de 2015, e de 23,5 PSU (ponto 1) a 31,5 PSU (ponto 6), no mês de janeiro de 2016. Os dados integrais de salinidade, contemplando o máximo e o mínimo encontrado em cada um dos pontos de amostragem estão apresentados na tabela 7.

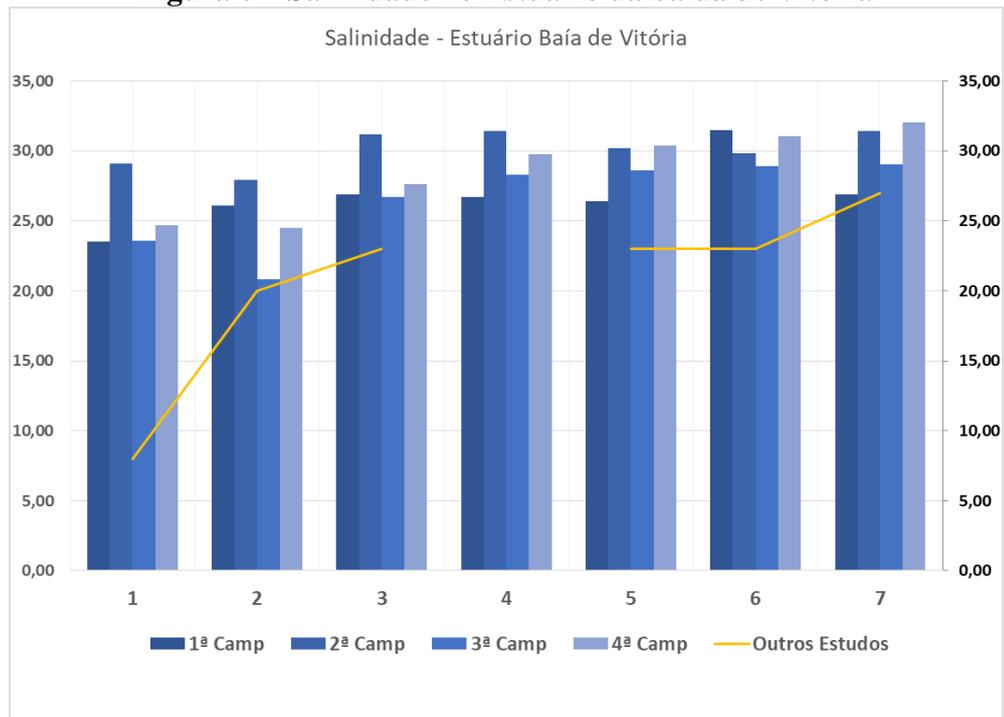
Nota-se que os maiores valores de salinidade foram encontrados nos pontos 3 a 7, por conta de os mesmos estarem mais sujeitos aos aportes de água salgada.

Em compensação, os pontos P1 e P2, próximos ao rio Santa Maria da Vitória e rio Tanguá, respectivamente, foram os que apresentaram menores valores de salinidade, por receberem maior contribuição de águas doces que salgadas.

Ao analisarmos os resultados de salinidade, observou-se que eles se encontram acima dos obtidos em estudos anteriores, conforme exibido no gráfico a seguir. A alta concentração de salinidade nos pontos internos aponta uma intrusão da cunha salina, que durante a realização do presente estudo foi intensificada devido à diminuição das descargas fluviais.

A importância dos resultados de salinidade deve-se ao fato de esta influenciar na biodisponibilidade dos metais. Segundo Zhang et al. (2014), o aumento da salinidade é capaz de propiciar a diminuição na decomposição de matéria orgânica no sedimento, possibilitando uma maior disponibilidade de metais para a coluna d'água.

**Figura 8 – Salinidade no Estuário da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

Oxigênio dissolvido (OD) - O oxigênio dissolvido diz respeito ao oxigênio molecular ( $O_2$ ) dissolvido na água. A concentração de OD nos cursos d'água está intimamente associada à temperatura, pressão atmosférica, salinidade, atividades biológicas, características hidráulicas e, de forma indireta, às interferências antrópicas.

As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese, enquanto que as perdas podem acontecer por conta do consumo para decomposição da matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos, como ferro e manganês (ESTEVEZ, 1998).

Altas concentrações de oxigênio dissolvido podem indicar a presença de vegetais fotossintéticos. Já as baixas concentrações apontam a presença de matéria orgânica, provavelmente originadas de esgoto (alta biomassa de bactérias aeróbicas decompositoras).

Durante as campanhas realizadas os valores de oxigênio dissolvido variaram de 5,33 mg/L (ponto 1) a 6,82 mg/L (ponto 4).

O oxigênio dissolvido é o principal elemento usado no metabolismo dos microrganismos aeróbios que habitam as águas naturais ou os reatores para tratamento biológico de esgotos. No mais, em águas naturais, o oxigênio é indispensável aos seres vivos, especialmente os peixes, cuja maior parte das espécies não resiste a concentrações menores que 4,0 mg/L.

pH - O potencial hidrogeniônico simboliza a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio líquido por meio da medição da presença de íons hidrogênio  $H^+$ . Os valores de pH influenciam na distribuição das formas livre e ionizada de diferentes compostos químicos, contribuindo para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias.

As alterações de pH podem estar associadas à origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais). Segundo Gasparotto (2011), para a manutenção da vida aquática, o pH deve estar situado normalmente na faixa de 6 a 9.

O pH pode ser visto como uma das variáveis ambientais mais significativas, além de ser uma das mais complexas de se interpretar. Tal fato resulta dos inúmeros fatores que podem influenciá-lo, podendo estar relacionados a fontes de poluição difusa ou pontual (MESSIAS, 2008 apud GASPAROTTO, 2011).

No presente estudo, o pH auferido oscilou entre 5,83 (ponto 5) e 7,87 (pontos 4 e 6). Os valores encontrados para pH são condizentes com outros estudos realizados na baía de Vitória (BRIDI E SILVA, 2010; COSTA, 2001). Segundo levantamentos realizados por

JESUS et al. (2004), as medições de pH da região da baía de Vitória se mantiveram dentro da faixa de 6,8 a 7,7.

**Tabela 7 – Escala (mínimo - máximo) dos parâmetros físico-químicos dos pontos de coleta no sistema estuarino da baía de Vitória**

Parâmetro		Pontos						
		1	2	3	4	5	6	7
Salinidade	Superfície	23,5 - 29,1	20,82 - 27,90	26,90 - 31,02	26,70 - 31,04	26,40 - 30,02	29,80 - 31,50	26,90 - 32
	Fundo	23,85 - 29,1	20,80 - 27,95	26,70 - 31,02	26,96 - 31,04	26,43 - 30,02	29,80 - 31,50	26,90 - 32
Oxigênio	Superfície	5,33 - 5,97	5,36 - 6,21	5,50 - 6,37	5,90 - 6,29	5,83 - 6,11	6,05 - 6,59	5,92 - 6,27
	Fundo	5,33 - 6,21	5,49 - 6,35	5,69 - 6,37	5,90 - 6,82	5,95 - 6,14	6,05 - 6,59	6,10 - 6,35
pH	Superfície	6,50 - 7,50	5,92 - 7,65	5,84 - 7,60	5,98 - 7,63	5,83 - 7,52	5,88 - 7,81	6,17 - 7,38
	Fundo	6,62 - 7,62	6,51 - 7,72	5,95 - 7,83	6,02 - 7,87	5,83 - 7,60	5,88 - 7,87	6,43 - 7,44

Fonte: o autor.

#### Composição elementar de matéria orgânica (C-N-P)

Na figura 9 estão apresentadas as concentrações para carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total para cada um dos pontos monitorados ao longo das coletas realizadas. As concentrações de  $C_{org}$  variaram de 0,32% a 7,72%, encontradas no ponto 1, e as de nitrogênio de 280 mg/Kg a 4.140 mg/Kg. Já os valores para fósforo foram de 1 mg/Kg a 3.617 mg/Kg.

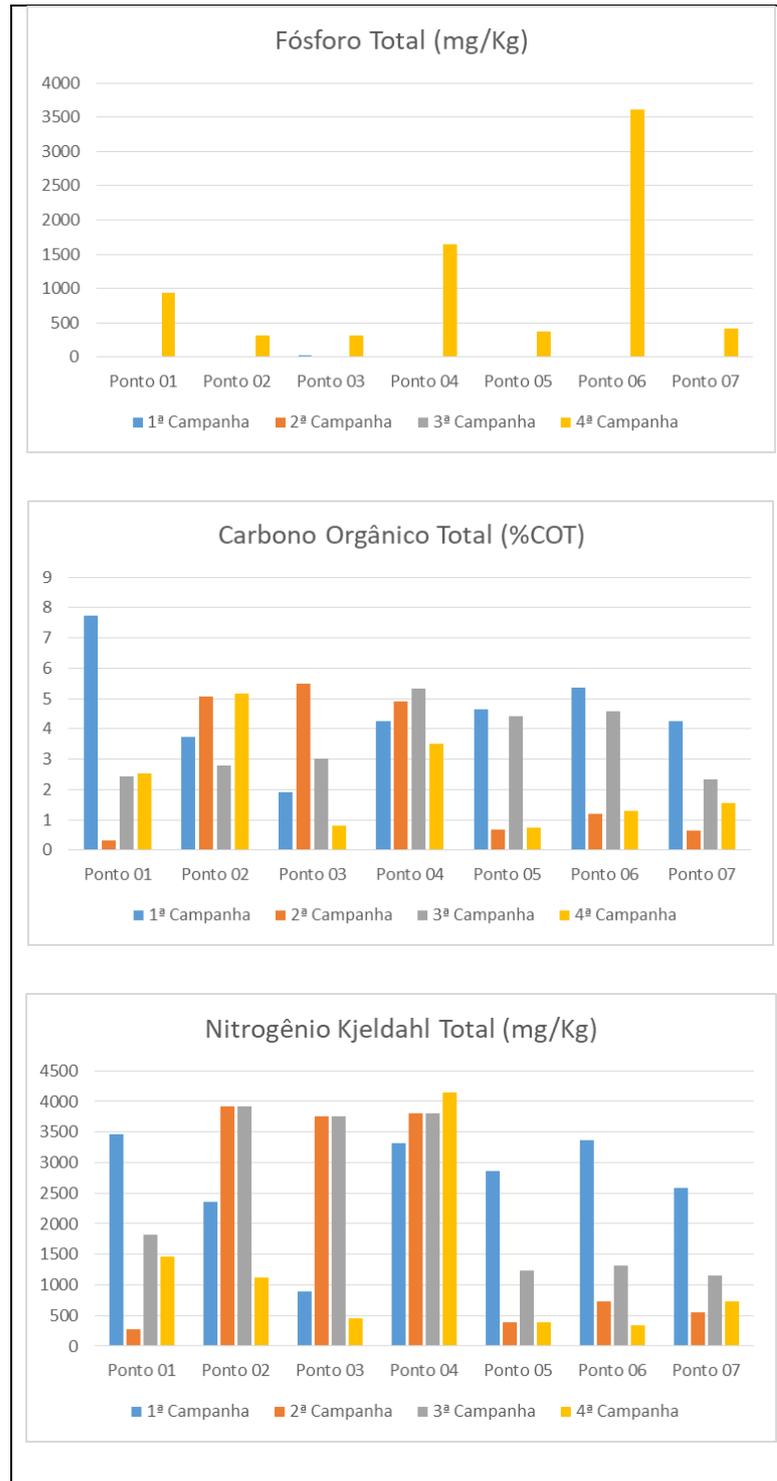
Os P2, P3 e P4 apresentaram as maiores concentrações de nitrogênio total. Já os maiores teores de carbono orgânico foram encontrados nos P2 e P4, onde há o predomínio de partículas finas de sedimento (silte e argila). Na tabela 9 é possível verificar a existência de uma correlação mediana entre o COT e a fração siltosa do sedimento. Os teores mais expressivos de fósforo foram detectados em P1, P4 e P6. Os mínimos das concentrações de carbono, fósforo e nitrogênio foram constatadas em P3, P5 e P7.

Jesus et al. (2004) apontam que a enorme carga de esgotos não tratados lançados no sistema estuarino e a quantidade de biomassa produzida pelos manguezais provocam as altas concentrações de matéria orgânica nos sedimentos.

A análise estatística apontou que o nitrogênio e o carbono orgânico apresentaram correlações significativas e moderadas respectivamente com a fração fina do sedimento. Com as demais frações dos sedimentos ambos apresentaram correlações negativas. O fósforo apresentou correlação moderada com as frações de areia fina e areia muito fina. Já para as frações de areias grossa e muito grossa as correlações foram negativas.

Corroborando os resultados do presente estudo, Zhang et al. (2014) afirmam que sedimentos finos com elevadas concentrações particuladas de carbono orgânico podem apresentar concentrações elevadas de metal como resultado de sua afinidade por metais.

**Figura 9 – Distribuição espacial de nitrogênio, fósforo total e carbono orgânico total (%) nos sedimentos superficiais do estuário da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

## Granulometria

A tabela 8 apresenta os resultados de granulometria dos sete pontos de monitoramento ao longo das quatro campanhas realizadas. Ao analisarmos a citada tabela, verifica-se que o maior teor de areia (> 60%) foi encontrado com maior frequência nos pontos 1, 5, 6 e 7.

Nos pontos 2 e 4, a composição amostral do sedimento apresentou teores de material fino (silte e argila) consideravelmente maiores que os teores de areia. Já no ponto 3, os resultados indicaram que os teores de areia e material fino estavam próximos.

**Tabela 8 – Teores de areia e material fino (silte e argila) obtidos nos pontos de monitoramento**

Estações	Jul./2015		Out./2015		Jan./2016		Abr./2016	
	Areia	Silte / Argila						
<b>Ponto 1</b>	67%	32%	96,5%	1,71%	28,3%	71,6%	49,1%	47,6%
<b>Ponto 2</b>	49%	50%	9,65%	88,6%	27,3%	72,5%	64,8%	34,2%
<b>Ponto 3</b>	87%	12%	12,3%	86,8%	16,5%	80,4%	70,2%	29,1%
<b>Ponto 4</b>	46%	53%	8,9%	91,1%	27,6%	72,1%	28,6%	70,6%
<b>Ponto 5</b>	32%	67%	93,4%	6,6%	67,8%	28,9%	90,2%	5,6%
<b>Ponto 6</b>	43%	56%	77,7%	22,1%	55,3%	44,1%	95,4%	2,2%
<b>Ponto 7</b>	22%	77%	87,9%	11,4%	53,8%	40,2%	57,1%	41,1%

Fonte: o autor.

Os resultados laboratoriais indicaram que as maiores granulometrias nas frações areia muito grossa e areia grossa foram encontradas nos pontos 5 e 6. Verifica-se, comparando os resultados obtidos durante as quatro campanhas, que há uma variação na energia de transporte dos sedimentos, implicando em uma alternância nos teores de areia e material fino registrados. A intensidade da corrente e a profundidade são contribuintes para a variação da granulometria em determinadas épocas.

Veronez Júnior, Bastos e Quaresma (2009) afirmam que os sedimentos encontrados na baía de Vitória são formados por areia lamosa e lama, com existência de conchas e carapaças de organismos associadas às frações mais grossas.

Conforme os resultados encontrados para o P1, e corroborando outros estudos realizados na região, observou-se que na área próxima à desembocadura do rio Santa Maria da Vitória há a ocorrência de areia, que gradativamente vai sendo substituída por sedimentos lamo-arenosos, o que indica, segundo Dalmaschio e Bastos (2007), uma possível contribuição fluvial.

Almeida, Silva e Vale (2007) registraram no mesmo local, por meio de métodos de sensoriamento remoto, a existência de "ecossistemas de apicum", que, de acordo com Cunha (1999) e Hadlich, Uchoa e Celino (2008), representa áreas planas de elevada salinidade ou acidez, próximas a manguezais, encontradas nas regiões intertropicais.

Os teores encontrados de areia nos pontos 6 e 7, localizados próximos da Ilha do Boi, são fortalecidos com resultados apontados por Veronez Júnior, Bastos e Quaresma (2009), que afirmam que nesta parte do estuário existe uma grande área de sedimentos arenosos. Os autores também verificaram pequenas manchas cascalhosas e areno-lamosas associadas a fragmentos de conchas e afloramentos de rochas ao longo de toda a baía.

Os teores de materiais finos encontrados nos pontos 2 e 4 são correlatos aos resultados apresentados em outros estudos científicos. Veronez Júnior, Bastos e Quaresma (2009) afirmam que na baía de Vitória há uma grande concentração de sedimentos coesivos. Segundo os autores, o padrão dominante de sedimentos coesivos é descontinuado por conta da existência de três faixas em que o teor de lama é inferior a 50%.

De acordo com a classificação de Dias (2004 apud VERONEZ JÚNIOR; BASTOS; QUARESMA, 2009), essas faixas de descontinuidade ocorrem na foz do rio Santa Maria da Vitória, na parte sul da foz do rio Bubu até junto às ilhas da região de Santo Antônio, e nos estreitamentos artificiais da baía onde ela sofre a inflexão, próximo ao Porto de Vitória. Perto da desembocadura do estuário, os teores de lama também apresentam valores de menos de 15%, particularmente junto à Ilha do Boi.

### Metais em sedimentos

Nos sedimentos, os níveis de metais pesados podem oscilar em razão da deposição dos próprios metais, da granulometria das partículas de sedimentos, da presença de matéria orgânica, dentre outros fatores. (JESUS et al., 2004)

Ainda sobre a relação dos metais com as partículas de sedimentos, Noronha, Silva e Duarte (2011) afirmam que os teores mais altos de silte / argilas e de matéria orgânica aumentam a capacidade de os sedimentos reterem íons metálicos via adsorção, quelação e mecanismos de troca iônica.

Os resultados para as concentrações de metais nas sete amostras são expostos a seguir. Salienta-se que não foram elaborados gráficos ou tabelas para as concentrações de Hg, pois os resultados apresentaram valores abaixo do limite de detecção em todas as amostras durante as quatro campanhas realizadas.

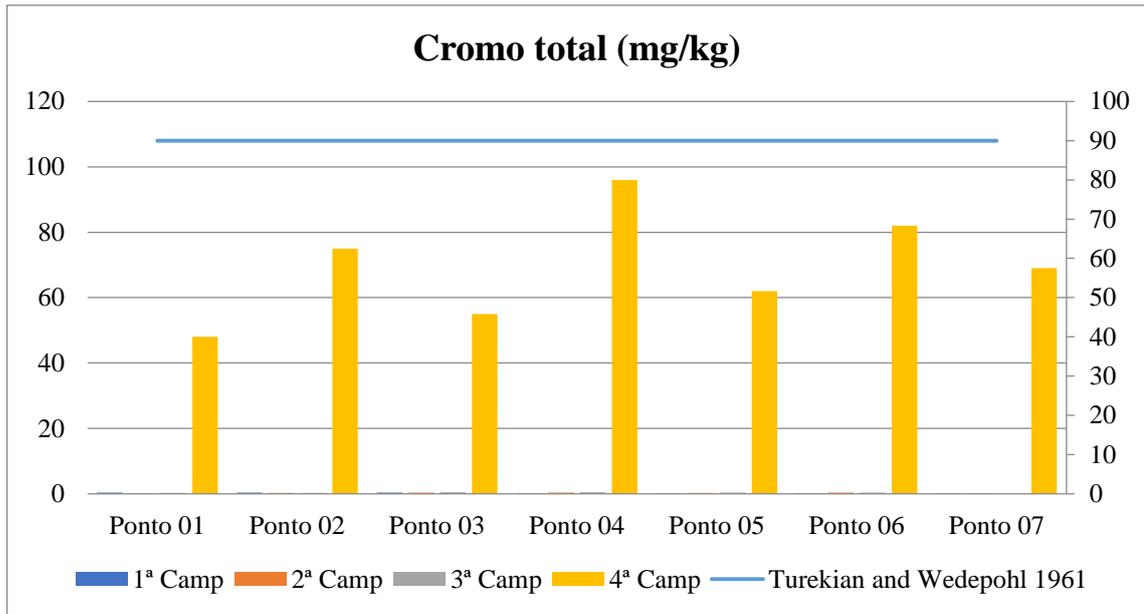
Cromo - As concentrações de cromo encontradas nos sedimentos da baía de Vitória no presente estudo variaram de 0,11 mg/Kg (ponto 7) a 96,0 mg/Kg (ponto 4). Nenhum dos pontos analisados está acima dos valores de referência do folheto padrão de Turekian e Wedepohl (1961).

As concentrações mais elevadas foram encontradas na quarta campanha, realizada em abril de 2016, período com baixas precipitações. Em trabalhos realizados por Costa (2001) e Bridi e Silva (2010) em áreas adjacentes às do presente estudo, foram encontraram respectivamente concentrações máximas de 280 mg/kg e 122 mg/Kg de cromo. Já em estudos realizados por Kumar et al. (2015), as concentrações de Cr em sedimentos variaram de 3,92 mg/Kg (área próxima ao ponto 7 do presente estudo) a níveis mais altos, 50,65 mg/Kg, nas áreas próximas ao porto de Vitória.

O Cr foi significativamente correlacionado com carbono orgânico total (COT), sugerindo ser o primeiro consideravelmente associado à matéria orgânica, além disso, constatou-se uma correlação significativa ( $r > 0,7$ ) com o Ni.

Em estudos realizados na baía de Guanabara, Baptista Neto, Smith e McAlliste (2000) observaram que o carbono orgânico efetua controles importantes na distribuição de metais na superfície. Além disso, diagnosticou-se igualmente correlações entre o Ni e o Cr, sugerindo que suas origens fossem de fontes similares ou que os mecanismos de riqueza para estes metais fossem parecidos.

**Figura 10 – Variação da concentração de cromo (Cr) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**



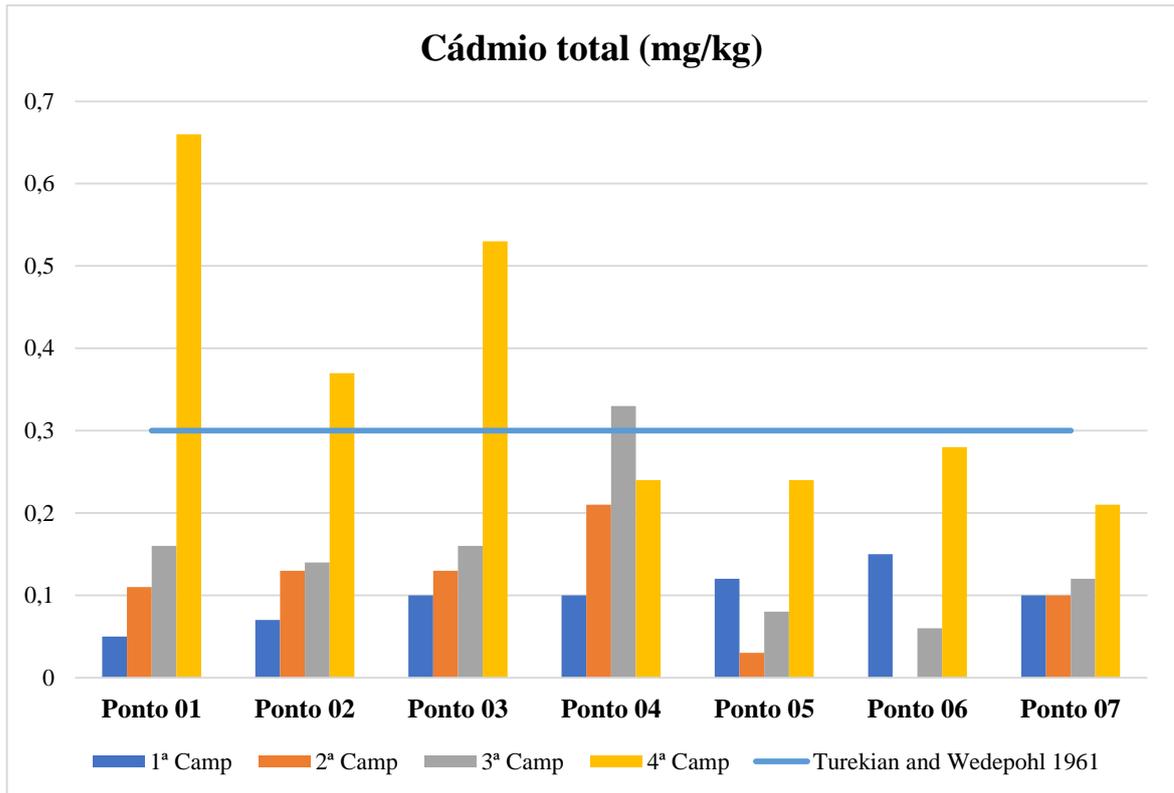
Fonte: o autor.

**Cádmio** - As concentrações de cádmio encontradas no presente trabalho foram maiores que as encontradas em outros estudos da baía de Vitória. Jesus et al. (2008) e Bridi e Silva (2010) encontraram respectivamente concentrações de 0,20 mg/Kg e 0,27 mg/Kg.

Na coleta realizada em abril de 2016, os teores de Cd encontrados foram superiores ao valor de referência do folheto padrão, que é de 0,30 mg/Kg. Foram diagnosticadas nos pontos P1, P2 e P3 as maiores concentrações de cádmio, sendo 0,66 mg/Kg no ponto 1; 0,37 mg/Kg no ponto P2 e 0,53 mg/Kg no ponto P3.

Observou-se correlações significativas ( $r > 0,75$ ) entre o Cd e sedimentos constituídos de areias fina e muito fina, além de uma correlação moderada deste metal com o arsênio. Os índices das correlações corroboram a granulometria encontrada na 4ª campanha e as concentrações de cádmio para os pontos 1, 2 e 3. Na coleta realizada em abril/2016, o ponto 1 apresentou sedimento composto em 43% de areia fina e muito fina. Já os pontos 2 e 3 mostraram respectivamente 37% e 50% de areia fina e muito fina da fração total de sedimentos.

**Figura 11 – Variação da concentração de cádmio (Cd) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**

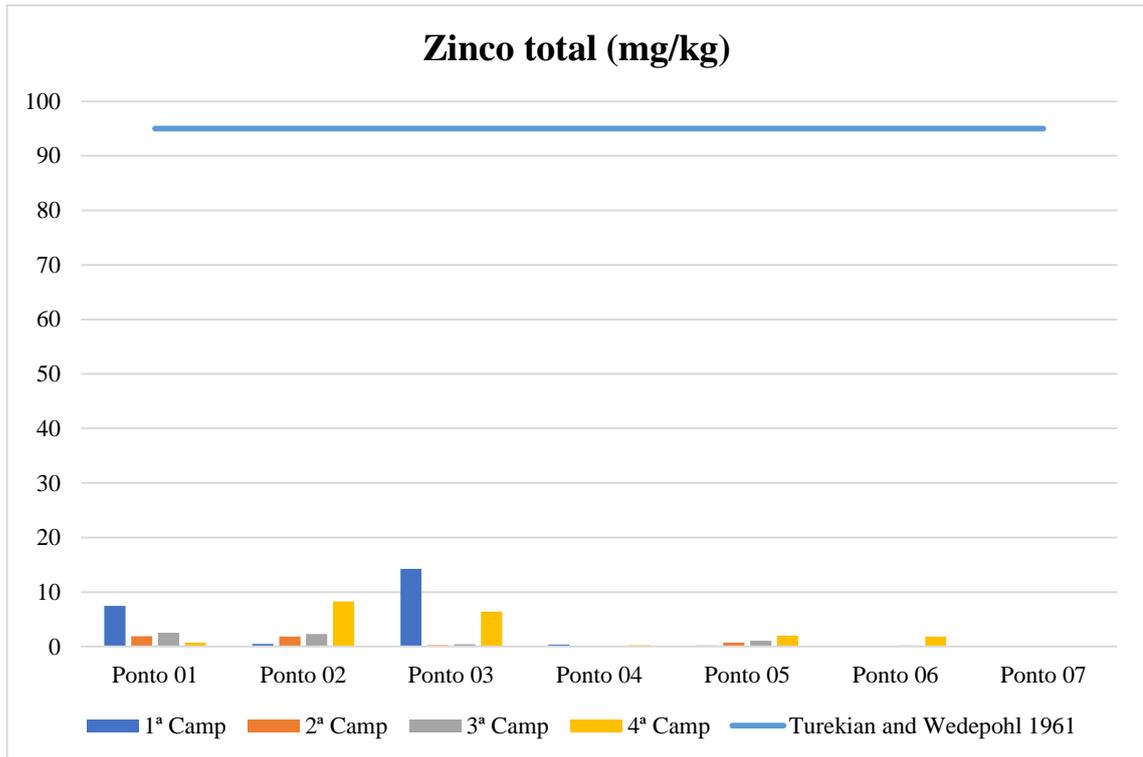


**Zinco** - As concentrações de zinco (Zn) encontradas neste trabalho foram menores que as relatadas em estudos anteriores. Costa (2001), Jesus et al. (2008) e Bridi e Silva (2010) acharam respectivamente no sistema estuarino da baía de Vitória concentrações máximas de 146 mg/Kg; 127 mg/Kg; e 94 mg/Kg.

Nos sedimentos analisados os teores de zinco foram mais elevados nos pontos 1 (7,47 mg/Kg), 2 (8,25 mg/Kg) e 3 (14,27 mg/Kg), mas nenhuma das concentrações está acima dos valores de referência do folheto padrão de Turekian e Wedepohl (1961).

O Zn não apresentou correlações significativas com outros elementos ou parâmetros analisados no presente estudo (tabela 9). Foram apenas detectadas correlações moderadas ( $0,55 > r < 0,40$ ) deste metal com o Cd e Cu.

**Figura 12 – Variação da concentração de zinco (Zn) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**



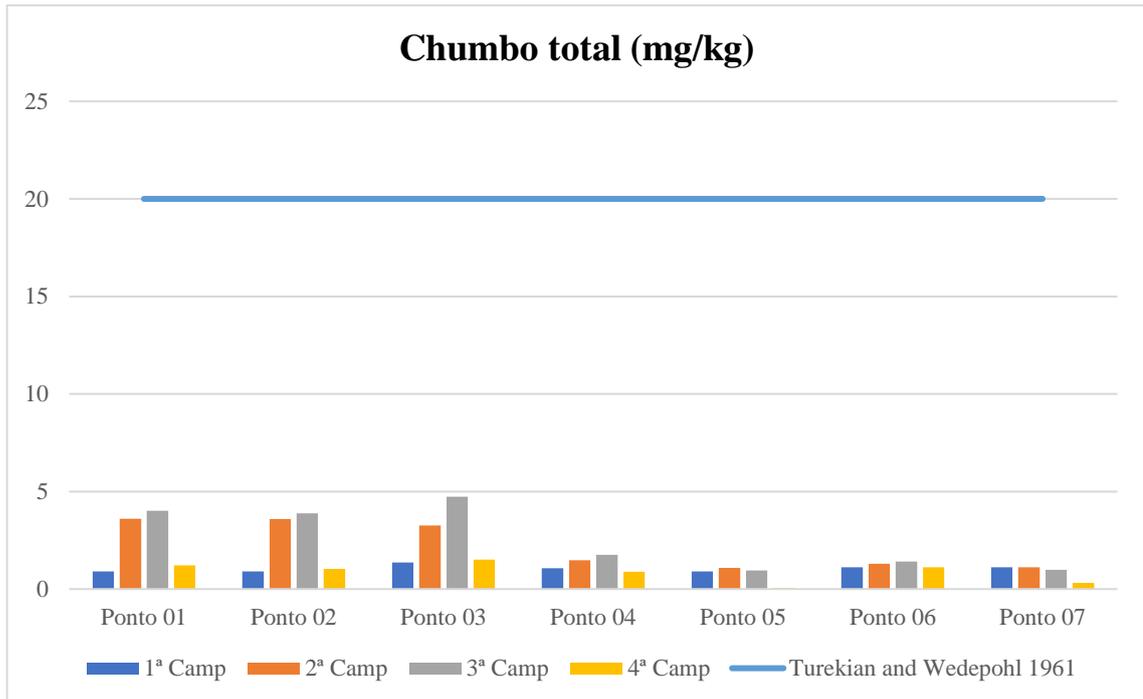
Fonte: o autor.

Chumbo - No presente estudo as concentrações mais elevadas de chumbo foram detectadas nos pontos 1, 2 e 3, nas coletas realizadas em outubro de 2015 e janeiro de 2016. Nenhuma das concentrações diagnosticadas estava acima valores de referência do folhelho padrão de Turekian e Wedepohl (1961).

Na campanha realizada em outubro de 2015 foram encontradas as seguintes concentrações: 3,61 mg/Kg (P1); 3,59 mg/Kg (P2); e 3,26 mg/Kg (P3). Já na terceira coleta, realizada em janeiro de 2016, foram obtidas as seguintes concentrações: 4,02 mg/Kg (P1); 3,88 mg/Kg (P2); e 4,74 mg/Kg (P3).

O Pb não apresentou correlações significativas com outros elementos ou parâmetros analisados no presente estudo (tabela 9).

**Figura 13 – Variação da concentração de chumbo (Pb) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**

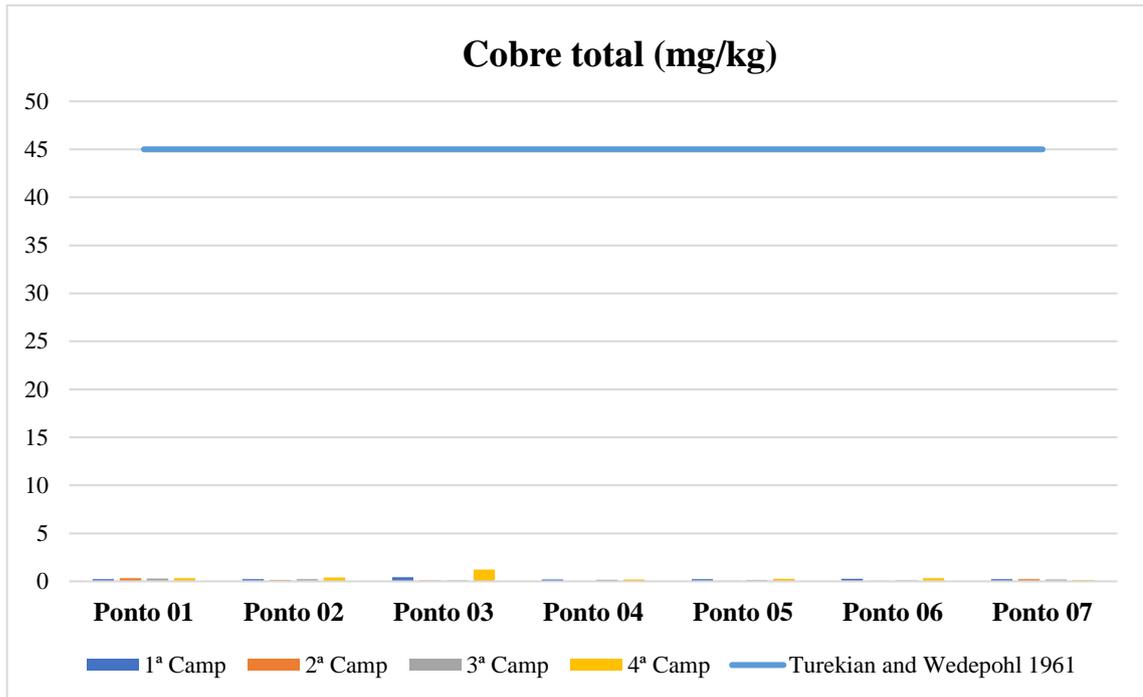


Fonte: o autor.

**Cobre** - As concentrações totais de Cu durante a estação seca variaram de 0,14 mg/Kg a 1,22 mg/Kg para a extração total (figura 14). Durante a estação chuvosa as concentrações de cobre apresentaram variações de 0,07 mg/Kg a 0,34 mg/Kg (extração total). Os maiores valores foram encontrados respectivamente nos pontos 3 e 1. Já os menores índices estavam presentes nos pontos 5 e 7.

Correlações significativas foram encontradas entre este elemento e o Ni e As, além da correlação negativa com a fração de silte do sedimento (tabela 9). O cobre e o níquel possuem raios e cargas iônicas semelhantes, permitindo aos íons destes dois elementos se substituírem mutuamente durante os processos geoquímicos (WHITTAKER; MUNTUS, 1970 apud GARLIPP, 2006). Logo estes elementos exibem mobilidade semelhante em ambientes superficiais, sendo uma possível explicação para a alta correlação encontrada entre eles.

**Figura 14 – Variação da concentração de cobre (Cu) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

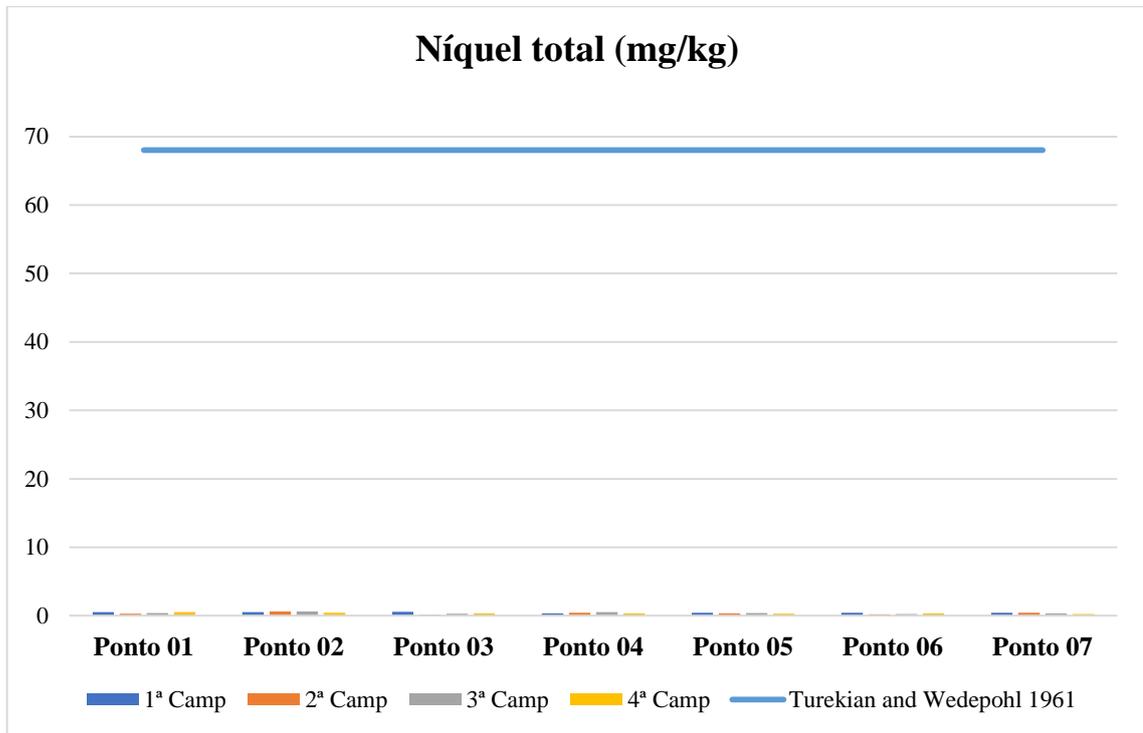
**Níquel** - As concentrações totais mais elevadas de níquel foram verificadas no presente estudo nos pontos 1, 2 e 4. No ponto 1 as concentrações mais altas ocorreram nas campanhas de julho/2015 (0,52 mg/Km) e abril/2016 (0,54 mg/Kg). Já no ponto 2, as concentrações foram de 0,52 mg/Kg; 0,64 mg/Kg; 0,63 mg/Kg e 0,46mg/Kg em cada uma das campanhas. E, no ponto 4, em outubro/2015 e janeiro/2016 foram detectadas as seguintes concentrações: 0,46 mg/Kg e 0,53 mg/Kg.

Nenhuma das concentrações diagnosticadas estava acima valores de referência do folheto padrão de Turekian e Wedepohl (1961).

O Ni também apresentou correlações significativas com carbono orgânico total, além de mostrar correlações com o cobre e com o cromo (tabela 9). Pesquisas realizadas por Harland, Taylor e Whiter (2000) sobre metais pesados em sedimento de superfície, durante 25 anos no estuário Mersey (Reino Unido), constataram que a concentração de metais se encontra fortemente correlacionada com a matéria orgânica e o tamanho das partículas. Logo, os padrões de distribuição refletiram mais as características e a dinâmica do sedimento do que a posição das fontes de esgoto (HARLAND; TAYOR; WHITER, 2000).

Baptista Neto, Smith e McAlliste (2000) constataram correlações significativas ( $r > 0,70$ ) entre a concentração de metais pesados (Ni, Zn, Pb) e as de carbono orgânico de sedimentos de mangue na baía de Guanabara (RJ).

**Figura 15 – Variação da concentração de níquel (Ni) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

Arsênio - No presente estudo as análises realizadas nas amostras de sedimentos apontaram concentrações totais acima dos valores de referência do folhelho padrão de Turekian e Wedepohl (1961).

As concentrações mais elevadas de arsênio, para todas as campanhas, foram verificadas nos pontos 1, 4 e 7. No ponto 1, a concentração mais alta ocorreu na terceira coleta – janeiro/2016 – (28,41 mg/Kg). No ponto 4, as concentrações foram de 27,31 mg/Kg e 26,34 mg/Kg, respectivamente para as campanhas de outubro/2015 e janeiro/2016. Já no ponto 7, foram detectadas as seguintes concentrações: 36,39 mg/Kg; 29,48 mg/Kg e 33,21 mg/Kg, para as coletas de julho e outubro de 2015 e janeiro de 2016.

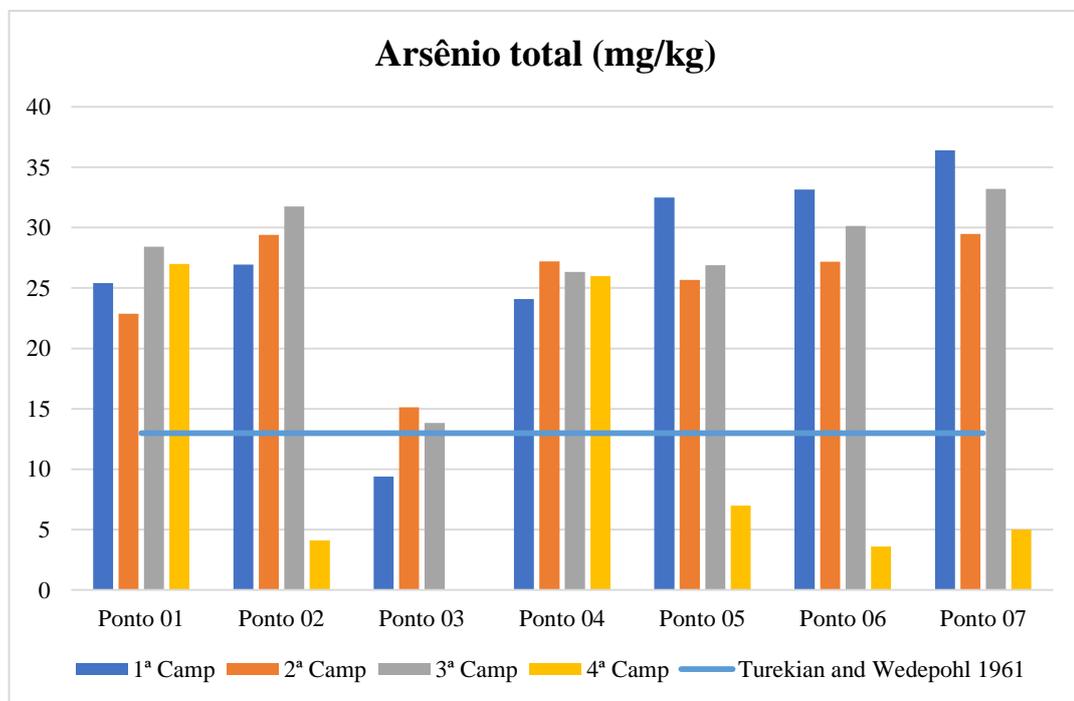
O As apresentou correlações moderadas com carbono orgânico total e com a fração de sedimentos finos (tabela 9). Além disso, foram detectadas correlações entre arsênio e Cd e Cu.

De acordo com Siqueira et al. (2004), as correlações com COT indicam que, uma vez depositados, esses elementos podem ser parcialmente influenciados pelas moléculas de matéria orgânica presentes no ambiente. Isto deve-se ao fato de a matéria orgânica exercer importante papel na mobilidade dos metais, podendo favorecer a ligação entre metais e semimetais (no caso o arsênio) com os sítios de adsorção.

Os resultados encontrados no presente estudo corroboram os níveis de As apresentados por Mirlean et al. (2012). Em sua pesquisa, os autores verificaram os níveis de As em 20 pontos das praias do Espírito Santo e, na maior parte, foram detectados níveis de As superiores a 30 mg/Kg.

Ainda conforme Mirlean et al. (2012), essas altas concentrações são devidas principalmente à erosão da formação do Grupo Barreiras<sup>9</sup>. De acordo com os autores esses sedimentos estão presentes ao longo da costa brasileira e se estendem a partir do setor mais setentrional do delta amazônico, até a parte mais ao sul do Estado do Rio de Janeiro

**Figura 16 – Variação da concentração de arsênio (As) no sedimento do sistema estuarino da baía de Vitória**



Fonte: o autor.

Os resultados dos Coeficientes de Correlação de Spearman para as amostras de sedimentos são apresentados na tabela 9.

**Tabela 9 – Matriz de coeficiente de correlação de Spearman para metais pesados e arsênio nos sedimentos de superfície do sistema estuarino da baía de Vitória**

<sup>9</sup> O Grupo Barreiras constitui uma cobertura sedimentar terrígena continental e marinha, de idade miocênica a pleistocênica inferior (ARAI, 2006; SUGUIO; NOGUEIRA, 1999 apud VILAS BÔAS; SAMPAIO; PEREIRA, 2001).

	Silte	Argila	P	COT	Teor de Carb.	N	Pot. Redox	Cd	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	As
Silte	1	0,10	0,15	0,41	0,47	0,59	-0,33	-0,27	-0,19	-0,14	-0,70	-0,39	0,13	0,37
Argila	0,10	1	0,07	0,28	0,46	0,59	-0,71	0,23	-0,14	0,42	-0,46	-0,13	0,33	0,42
P	0,15	0,07	1	0,01	0,41	0,13	-0,04	0,30	0,02	-0,29	0,05	-0,12	0,38	-0,12
COT	0,41	0,28	0,01	1	0,20	0,45	-0,32	-0,43	0,05	-0,40	-0,49	-0,56	0,53	0,45
Teor de Carb.	0,47	0,46	0,41	0,20	1	0,55	-0,39	0,36	-0,08	0,20	-0,39	0,19	0,04	0,19
N	0,59	0,59	0,13	0,45	0,55	1	-0,85	-0,21	-0,14	0,01	-0,80	-0,34	0,42	0,78
Pot. Redox	-0,33	-0,71	-0,04	-0,32	-0,39	-0,85	1	0,13	0,33	-0,31	0,78	0,32	-0,36	-0,67
Cd	-0,27	0,23	0,30	-0,43	0,36	-0,21	0,13	1	-0,43	0,38	0,22	0,45	-0,18	-0,57
Zn	-0,19	-0,14	0,02	0,05	-0,08	-0,14	0,33	-0,43	1	-0,27	0,42	0,03	0,12	0,10
Pb	-0,14	0,42	-0,29	-0,40	0,20	0,01	-0,31	0,38	-0,27	1	-0,23	0,28	-0,39	-0,14
Cu	-0,70	-0,46	0,05	-0,49	-0,39	-0,80	0,78	0,22	0,42	-0,23	1	0,54	-0,32	-0,55
Ni	-0,39	-0,13	-0,12	-0,56	0,19	-0,34	0,32	0,45	0,03	0,28	0,54	1	-0,71	-0,24
Cr	0,13	0,33	0,38	0,53	0,04	0,42	-0,36	-0,18	0,12	-0,39	-0,32	-0,71	1	0,32
As	0,37	0,42	-0,12	0,45	0,19	0,78	-0,67	-0,57	0,10	-0,14	-0,55	-0,24	0,32	1

Fonte: o autor.

Os resultados apresentados possibilitam uma comparação entre os diferentes pontos amostrados, o que propicia a avaliação da origem litogênica e/ou antrópica dos materiais encontrados. O índice de geoacumulação (Igeo) foi aplicado de forma detalhada nos pontos de amostragem deste estudo, objetivando comparar valores da região foco do trabalho (baía de Vitória) com os valores de *background* do folheto padrão (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961).

Para tal, o índice de geoacumulação foi calculado para as amostras de sedimentos, e os resultados são apresentados por campanhas de coletas nas tabelas de 10 a 13.

**Tabela 10 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 1ª campanha (jul./2015)**

	Zn (95)	Cu (45)	Ni (68)	Cr (90)	Pb (20)	Cd (0,3)	As (13)
Ponto 1	-3,08	-7,03	-6,45	-0,51	-3,89	-2,00	1,55
Ponto 2	-7,01	-7,03	-6,45	-0,51	-3,89	-1,51	1,63
Ponto 3	-2,15	-6,09	-6,31	-0,51	-3,28	-1,00	0,11
Ponto 4	-7,38	-7,16	-7,02	-1,26	-3,64	-1,00	1,47
Ponto 5	-8,54	-6,97	-6,65	-1,26	-3,89	-0,74	1,90
Ponto 6	-8,82	-6,80	-6,75	-1,26	-3,57	-0,42	1,93
Ponto 7	-9,17	-6,91	-6,75	-1,26	-3,57	-1,00	2,06

Fonte: TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961

Como pode-se observar nos valores encontrados para o índice de geoacumulação, os sedimentos de cinco pontos amostrados encontram-se classificados como moderados em relação ao As. Também relacionado ao As o ponto 3 apresenta-se classificado como ausente e moderado, e o ponto 7 moderadamente poluído. Para os demais elementos estudados os sedimentos são classificados como ausentes de poluição.

**Tabela 11 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 2ª campanha (out./2015)**

	Zn (95)	Cu (45)	Ni (68)	Cr (90)	Pb (20)	Cd (0,3)	As (13)
<b>Ponto 1</b>	-5,07	-6,46	-6,45	-0,51	-1,88	-0,86	1,40
<b>Ponto 2</b>	-5,13	-7,97	-6,45	-0,51	-1,89	-0,62	1,76
<b>Ponto 3</b>	-8,04	-8,38	-6,31	-0,51	-2,03	-0,62	0,80
<b>Ponto 4</b>	-	-7,74	-7,02	-1,26	-3,18	0,07	1,65
<b>Ponto 5</b>	-6,42	-8,74	-6,65	-1,26	-3,63	-2,74	1,57
<b>Ponto 6</b>	-8,63	-8,55	-6,75	-1,26	-3,36	-	1,65
<b>Ponto 7</b>	-9,17	-6,91	-6,75	-1,26	-3,56	-1,00	1,77

Fonte: TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961.

Constatou-se, por meio dos valores encontrados para o índice de geoacumulação, que na 2ª coleta os sedimentos de 6 pontos amostrados encontram-se classificados como moderadamente poluídos em relação ao As. A exceção deve-se ao índice de 0,8 constatado no ponto 3, o que o considera como ausente e/ou moderadamente poluído no que diz respeito ao As.

Em relação aos demais elementos estudados, com exceção do cádmio no ponto 4, os sedimentos são considerados como ausentes de poluição.

**Tabela 12 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 3ª campanha (jan./2016)**

	Zn (95)	Cu (45)	Ni (68)	Cr (90)	Pb (20)	Cd (0,3)	As (13)
<b>Ponto 1</b>	-4,63	-6,69	-6,79	-1,10	-1,73	-0,32	1,71
<b>Ponto 2</b>	-4,77	-7,09	-6,17	-0,70	-1,78	-0,51	1,87
<b>Ponto 3</b>	-7,14	-8,09	-7,19	-0,29	-1,49	-0,32	0,67
<b>Ponto 4</b>	-9,46	-7,46	-6,42	-0,21	-2,92	0,72	1,60
<b>Ponto 5</b>	-2,59	-7,74	-6,90	-0,38	-3,81	-1,32	1,63
<b>Ponto 6</b>	-8,38	-8,23	-7,45	-0,42	-3,23	-1,74	1,80
<b>Ponto 7</b>	-9,63	-7,30	-10,26	-2,45	-3,77	-0,74	1,94

Fonte: TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961.

De acordo com os valores apresentados na tabela 12, pode-se observar que os metais, com exceção do cádmio no ponto 4, são encontrados dentro de seus níveis basais, não sendo evidenciada contribuição antropogênica.

Quanto ao As, permanece a classificação estabelecida na segunda campanha. Os sedimentos do ponto 3 são classificados como ausentes e/ou moderadamente poluídos. Para os

demais pontos os resultados apontam que os sedimentos estão moderadamente poluídos em relação ao As.

**Tabela 13 – Resultado dos cálculos de Igeo para os sedimentos superficiais – 4ª campanha (abr./2016)**

	Zn (95)	Cu (45)	Ni (68)	Cr (90)	Pb (20)	Cd (0,3)	As (13)
<b>Ponto 1</b>	-6,46	-6,42	-6,39	-0,32	-3,46	1,72	1,64
<b>Ponto 2</b>	-2,94	-6,23	-6,62	0,32	-3,69	0,89	-1,08
<b>Ponto 3</b>	-3,31	-4,62	-7,02	-0,13	-3,14	1,41	-
<b>Ponto 4</b>	-7,98	-7,30	-7,02	0,68	-3,91	0,26	1,58
<b>Ponto 5</b>	-4,96	-6,85	-7,29	0,05	-7,80	0,26	-0,31
<b>Ponto 6</b>	-5,13	-6,46	-7,06	0,45	-3,59	0,49	-1,27
<b>Ponto 7</b>	-9,46	-7,74	-7,56	0,20	-5,43	0,07	-0,79

Fonte: TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961.

Os resultados do índice de geoacumulação para a 4ª coleta indicaram que para o Zn, Cu, Ni e Pb os sedimentos são classificados como ausentes de poluição, não se evidenciado contribuição antropogênica.

Em relação ao cromo, os sedimentos foram classificados como ausentes e moderadamente poluídos ( $0 < I_{geo} - 1$ ) em P2, P4, P5, P6 e P7. Para P1 e P3 os resultados apontaram que os sedimentos se encontravam ausentes de poluição.

No que diz respeito ao cádmio os sedimentos dos pontos 1 e 3 foram classificados como moderadamente poluídos. Já nos demais pontos os sedimentos foram considerados como ausentes e moderadamente poluídos ( $0 < I_{geo} - 1$ ).

Quanto ao As, nesta última campanha somente os pontos P1 e P4 tiveram os sedimentos classificados como moderadamente poluídos. Nos demais pontos os sedimentos são classificados como ausentes de poluição, não se evidenciado contribuição antropogênica.

## CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou os nutrientes e metais pesados no sistema estuarino da baía de Vitória, localizado na porção central do Estado do Espírito Santo, contemplando os parâmetros físico-químicos do ambiente. Tanto as concentrações de metais como os parâmetros verificados *in situ* foram associados à dinâmica sedimentar do estuário. Desta forma, os dados obtidos nesta pesquisa, quando comparados com as informações da literatura pertinente, levam-nos a fazer certas considerações a respeito do ambiente estudado.

Sobre os parâmetros físico-químicos das águas analisados no momento da coleta de sedimentos superficiais, foram constatadas baixas concentrações de oxigênio dissolvido em alguns pontos do sistema estuarino e valores altos de turbidez. As menores concentrações de oxigênio dissolvido foram verificadas sobretudo em regiões próximas à descarga de esgotos e, particularmente, nos pontos 1, 2 e 3, localizados na parte mais interna do ambiente estuarino. No que diz respeito à salinidade, quando comparada a outros estudos, apresentou-se mais alta em todo o sistema estuarino, possivelmente por conta das alterações nos regimes pluviométricos nos anos de 2015 e 2016.

As concentrações de COT identificadas ao longo da área de estudo podem estar associadas à contribuição da biomassa do manguezal (compostos húmicos e material detritico), ou ao aporte de esgoto doméstico e industrial *in natura* e demais poluentes inorgânicos.

Não se constatou uma tendência na distribuição dos metais em relação aos pontos de amostragem de sedimentos. Verificou-se que para determinados metais foi possível estabelecer uma maior associação deles com a fração de granulometria mais fina, de acordo com as correlações existentes.

No que diz respeito ao índice de geoacumulação, os sedimentos superficiais foram classificados como não contaminados ( $I_{geo} < 0$ ) para a maioria dos metais, exceto para cádmio, os quais foram classificados desde não poluídos a moderadamente poluídos. Porém, cabe ressaltar que o índice de geoacumulação é somente mais um parâmetro de análise e que novos estudos mais detalhados, incluindo sedimentos de fundo, devem ser realizados para que estes resultados possam ser discutidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, L. G.; SILVA, M. R. L. F.; VALE, C. C. Análise Multitemporal da baía de Vitória (ES) utilizando sensoriamento remoto. **Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Florianópolis, Brasil. 21-26 abril 2007. São Paulo: INPE, 2007. p.: 4.557-4.564.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington: APHA, 2008. 1.260 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR/ISO/IEC 17.025:2005. Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração. Rio de Janeiro, 2006.
- BAHENA-MANJARREZ, J.L., ROSALES-HOZ, L., CARRANZA-EDWARDS, A., 2002. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Environmental Geology*. v. 42. 2002. p.: 575-582.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2002.
- BAPTISTA NETO, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M. **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- BAPTISTA NETO, J. A.; SMITH, B. J.; MCALLISTE, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, SE, Brazil. **Environmental Pollution**. v. 109. n. 1. 2000. p.: 1-9.
- BARRETO, Guilherme Algemiro Manique; SCHETTINI, Carlos Augusto França. Papel da Maré e da Descarga Fluvial na Circulação do Estuário do Rio Araranguá. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 19. n. 3. jul./set. 2014. Porto Alegre: RBRH, 2014.
- BARROCAS, P. R.; WASSERMAN, J. C. **O mercúrio na baía de Guanabara**: uma visão histórica. *Geochimica Brasiliensis*. v. 9. n. 2. 1995. p.115-127.
- BARROSO, Glenda Camila. **Dinâmica da água, material particulado em suspensão e hidroquímica em dois estuários de pequeno porte no Norte Fluminense. Dissertação de Mestrado**. Dissertação Mestrado em Ciências Ambientais e Conservação - Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Conservação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Macaé: UFRJ, 2016.
- BENJAMIM, Mark M.; HONEYMAN, Bruce D. Trace Metals. In: JACOBSON, Michael C.; CHARLSON, Robert J.; RODHE, Henning; ORIAN, Gordon H. (Ed.s). **Earth System Science: from Biogeochemical Cycles to Global Change**. New York: Elsevier Academic Press, 2000. p. 377-418.
- BETTENCOURT, A. **Especiação e biogeoquímica do arsênio no Estuário do Tejo**. Tese Doutorado em Ciências do Ambiente - Biogeoquímica Ambiental. Évora: Universidade de Évora, 1990.

BIANCHI, Thomas. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. Oxford: Oxford University Press, 2007.

BOULÈGUE, Jacques. Trace Metals (Fe, Cu, Zn, Cd) in Anoxic Environments. In: WONG, C. S. et al. (Ed.). **Trace Metals in Sea Water**. New York: Springer Science; Business Media, 1983. v. 9. p.: 563-577. (NATO Conference Series).

BRASIL. Ministério da Defesa. Marinha do Brasil. **Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN)**. Previsão de marés. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>>.

\_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil (INMET)**. Precipitação mensal 2015 e 2016. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>.

BRIDI E SILVA, Layla. **Avaliação de metais traço e de algumas características geoquímicas em sedimentos superficiais e testemunhos da baía de Vitória, ES**. Dissertação Mestrado em Química. Análise de Elementos Traços e Química Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória: UFES, Centro de Ciências Exatas, 2010.

CALMANO, W; FÖRSTNER, U. **Sediments and Toxic Substances: Environmental Effects and Ecotoxicity**. Springer, Berlin, 1996. 332 p.

CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. W. Estuaries. In: **The sea: Ideas and Observations on Progress in the study of the seas**. M. N. Hill (Ed.) v. 2. The Composition of Sea Water. NY: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1963.

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

CHESTER, R; THOMAS, A. LIN, F. J.; BASAHAM, A. S.; JACINTO, G. The solid-state speciation of copper in surface water particles and oceanic sediments. **Marine Chemistry**. v. 24. 1988. p.: 261-292.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Oxford: Oxford University Press, 2001. 161p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Agência Nacional de Águas (ANA). Carlos Jesus Brandão ... [et al.]. (Org.s.). São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

COPAJA, Sylvia V.; MOLINA, Ximena; TESSADA, Roxana. Determination of Heavy Metals in Choapa river sediments using Bcr Sequential Extraction Procedure. **Journal of the Chilean Chemical Society**. v. 59. n. 1 Concepción: Sociedad Chilena de Química, mar. 2014.

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

COSTA, E. S.; GRILO, C. F.; WOLFF, G.A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R. C. L.; NETO, R. R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**: v. 92. n.1-2. March, 2015. p.: 259-268.

COUCEIRO, Mariana Afonso Abade. **Dinâmica de sedimentos coesivos em um estuário altamente estratificado: rio Araranguá, SC**. Tese Doutorado em Ciências do Programa de Oceanografia - Oceanografia Geológica - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 2015.

\_\_\_\_\_; SCHETTINI, Carlos Augusto França. Estudo da dinâmica dos sedimentos em suspensão do estuário do rio Araranguá (SC): possíveis efeitos da drenagem ácida da atividade de mineração de carvão. São Paulo: **Geociências**, 2010. v. 19. p. 251-266.

CUNHA, A. G. **Dicionário Histórico das Palavras Portuguesas de Origem Tupi**. São Paulo: Melhoramentos, 5ª edição, 1999. 397 p.

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

DALMASCHIO, R. G.; BASTOS, A. C. Aplicação do método sonográfico para caracterização da distribuição sedimentar superficial do fundo da baía de Vitória – ES. In: **Anais da Jornada de Pesquisa e Iniciação Científica**, Vitória, 2007.

DALRYMPLE, R. W.; ZAITLIN, B. A.; BOYD, R. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphic implications. **Journal of Sedimentary Petrology**. v. 62. n.6. 1992. p.: 1.130-1.146.

DAY, John W.; YÁÑEZ-ARANCIBIA, Alejandro; KEMP, Michael; CRUMP, Byron C. Introduction to Estuarine Ecology In: DAY, John W., CRUMP, Byron C., KEMP, Michael; YÁÑEZ-ARANCIBIA, Alejandro. (Ed.s). **Estuarine Ecology**. Second Edition, Hoboken, New Jersey: Wiley-Blackwell, 2012. 554 p. p.: 1-18.

DE LIMA, E. A. R; SIQUEIRA, G.W.; DE LIMA, W. N. Application of heavy metals environmental criteria on Amazonian continental shelf bottom sediments. In: **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**. v. 1. n. 1. Belém: Ciências Naturais, 2006.

DYER, K. R. **Estuaries: a physical introduction**. 2. ed. Chichester: John Wiley and Sons, 1997.

\_\_\_\_\_. **Estuaries: a physical introduction**. London: Wiley Interscience, 1973.

ESPÍRITO SANTO (Estado). Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER). **Sistema de Informações Meteorológicas**. Disponível em <https://meteorologia.incaper.es.gov.br/>. Acessado em: 2 maio 2017.

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

FAIRBRIDGE, R. W. The Estuary: its Definition and Geodynamic Cycle. In: OLAUSSON, Eric; CATO, Ingemar. (Ed.s.). **Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries**. New York: Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1980. p.: 1-35.

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

GARLIPP, Adriana Baggio. **Variação especial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto**. Tese Doutorado em Geodinâmica. Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: UFRN, 2006.

GARONCE, Flávia A. A.; QUARESMA, Valéria S. Hydrodynamic Aspects at Vitória Bay Mouth, ES. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. 2014, v. 86, n. 2, p.: 555-570. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/aabc/v86n2/0001-3765-aabc-86-02-555.pdf>>. Acessado em: 3 mar. 2017.

GASPAROTTO, F. A. **Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP**. Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2011. 90 p.

GRASSI, M. T. **As águas do Planeta Terra**. Química Nova na Escola. Caderno Temático. v. 4. 2001. p.: 31-40.

GRILO, C. F.; NETO, R. R.; VICENTE, M. A.; CASTRO, E. V. R.; FIGUEIRA, R. C. L.; CARREIRA, R. S. Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. **Applied Geochemistry**. v. 38. 2013. p.: 82-91.

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

\_\_\_\_\_. **Dragagem de manutenção da baía e canal portuário de Vitória**. Relatório Técnico. 3 v. Companhia Docas do Espírito Santo. Vitória: CODESA, 2005.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M.; CELINO, J. J. Apicuns na Baía de Todos os Santos, Bahia: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: QUEIROZ, A. F.; CELINO, J. J. (Eds.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos**: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2008. p. 59-72.

HARADA, K; TSUNOGAI, S. Is lead soluble at the surface of sediments in biologically productive seas? **Continental Shelf Research**. v. 8. 1988. p.: 387-396.

HARLAND; B. J.; TAYLOR, D.; WHITER, A. The distribution of mercury and other trace metals in the sediments of the Mersey Estuary over 25 years: 1974-1988. **The Science of the Total Environment**. v. 253. 2000. p.: 45-62.

HAYES, Miles O. Morphology of sand accumulation in estuaries: an introduction to the symposium. In: CRONIN, Lewis Eugene (ed.). **Estuarine research**: v.1: Chemistry, biology, and the estuarine system. London, New York: Academic Press, 1975. p: 3-22.

HEM, J. D. Deposition and solution of manganese oxides. U. S. **Geological Survey Water-Supply Paper**. 1964. 1.667-B. 42 p.

HOWARD, A. G.; HUNT, L. E. **The Journal Analytical Chemistry**. 1993. v. 65. p.: 2.995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Atlas do Censo Demográfico 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2013. 160 p.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements, 2003. (IAEA TECDOC, 1.360).

JAY, D. A.; SMITH, J. D. Residual Circulation in and Classification of Shallow Stratified Estuaries. In: DRONKERS, J. et al. (Ed.s.). **Physical Processes in Estuaries**. Berlin: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988. p.: 21-41.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27. n. 3. 2004. p. 378-386.

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

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. **Water Science and Technology**. v. 18. 1986. p.: 121-130.

KJERFVE, B. Estuarine Geomorphology and Physical Oceanography. In: DAY JR., J. W.; HALL, C.H. A.S.; KEMP, W. M.; YAÑEZ-ARANCIBA, A. (Ed.s). **Estuarine Ecology**. New York: Wiley, 1987. p.: 47-48.

KRUMGALZ, B. S.; FAINSHTEIN, G.; COHEN, A. Grain size effect on anthropogenic trace metal and organic matter distribution in marine sediments. **The Science of the Environment**, v. 116. 1992. p.: 15-30.

KUMAR, V.; SINHA, A. K.; RODRIGUES, P. P.; MUBIANA, V. K. Linking environmental heavymetal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects: A case study in 3 mussel species of Vitória estuary and Espírito Santo bay, Southeast Brazil. **Science of the Total Environment**. v. 523. 2015. p.: 1-15.

LACERDA, L D.; MENEZES, C. F. de. O mercúrio e a contaminação de reservatórios no Brasil. **Ciência Hoje**. v. 19. n. 110. 1995. p. 43-39.

LARSEN, P. F.; GAUDETTE, H. Spatial and temporal aspects of sedimentary trace metal concentrations in mid-coast Maine. **Marine Pollution Bulletin**. v. 30. 1995. p.: 437-444.

LEE, F. Y.; KITTRICK, J. A. Elements Associated with the Cadmium Phase in a Harbor Sediment as Determined with the Electron Beam Microprobe. **Journal of Environmental Quality**. v. 13. n. 3. p.: 337-340.

LIMA, M. C. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

LOSKA K.; WIECHULA D. Application of Principal Component Analysis for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Surface Sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**. v. 51. n. 8. 2003. p.: 723-733.

MACÊDO, Jorge A. B. de. **Águas e Águas**. São Paulo: Livraria Valera, 2001.

MARANHO, Luciane Alves; DAVANSO, Marcela Bergo; ABESSA, Denis Moledo de Souza. Avaliação da qualidade de sedimentos do Porto de Santos: determinação da toxicidade crônica e aguda. **Holos Environment**. Suplemento - III Workshop de Ecotoxicologia. Resumo expandido. Rio Claro (SP): UNESP, 2008. Disponível em: <<https://www.ce.unesp.org.br/holos/issue/view/718/showToc>>. Acessado em: 27 jun. 2017.

MARTINS; Camila Aparecida da Silva; NOGUEIRA, Natiélia Oliveira; RIBEIRO, Paulo Henrique; RIGO, Michelle Machado; CANDIDO, Amarilson de Oliveira. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrociência**. v.17, n.3-4, p. 383-391, jul-set, 2011. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2011.

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

MIRANDA, Luiz Bruner de; CASTRO B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: EdUSP, 2002.

MIRLEAN, N.; MEDEANIC, S.; GARCIA, F. A.; TRAVASSOS, M. P.; BAISCH, P. Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. **Continental Shelf Research**. v.35. 2012. p.: 129-136.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters**. Springer-Verlag. 1984. 268p.

NAVAL FACILITIES ENGINEERING COMMAND (NAVFAC). **Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities**. Part 1: overview of metals bioavailability. NAVFAC. User's Guide UG-2041-ENV. Washington, DC: U. S. Navy and Marine Corps, 2000.

NICHOLS, M. M.; BIGGS, R. B. Estuaries. In: DAVIS Jr., R. A. (Ed.). **Coastal Sedimentary Environments**. New York: Springer, 1985. p.: 77-187.

NIENCHESKI, L.F.; BARAJ, B.; WINDOM, H.; FRANÇA, R. Background assessment and its anthropogenic contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the sediments of the Southern area of Patos Lagoon. **Journal of Coastal Research**. v. 39. 2004. p.: 1.040-1.043.

NORONHA, Tibério Jorge Melo de; SILVA, Héliida Karla Philippini da; DUARTE, Marta Maria Menezes Bezerra. **Avaliação das concentrações de metais pesados em sedimentos do estuário do rio Timbó, Pernambuco-Brasil**. Arquivos de Ciências do Mar. Fortaleza, v. 44, n. 2, p.: 70-82, 2011. Repositório Institucional [da] UFC. LABOMAR - Instituto de Ciências do Mar. Fortaleza: UFC, 2011.

NUNES, A. L. **Modelo Histórico das alterações fisiográficas recentes da Baía de Vitória (ES) e áreas adjacentes, com o uso de Sistema de Informações Geográficas**. Monografia de graduação. Programa de graduação em oceanografia. Departamento de Ecologia e Recursos Naturais. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória: UFES, 2004. 81 f.

OLIVEIRA, J. P. de. Níquel. In: AZEVEDO, Fausto Antonio de; CHASIN, Alice A. da Matta. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p.: 127-142.

PANTALEÃO, Simone Queiroz; CHASIN, Alice Aparecida da Matta. O chumbo como agente contaminante do meio ambiente. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, a. 1. n. 2. abr.-jun. 2014. São Paulo: Faculdades Oswaldo Cruz, 2014. (versão *on-line*). Disponível em: <[http://revista.oswaldocruz.br/Edicao\\_2/Artigos](http://revista.oswaldocruz.br/Edicao_2/Artigos)>. Acessado em: 29 abr. 2017.

PERILLO, G. M. E. **Geomorphology and sedimentology of estuaries**. Amsterdam: Elsevier, 1996.

POSTMA, H. Sediment transport and sedimentation in the estuarine environment. In: LAUFF, G. H. (Ed.). **Estuaries**. Washington, DC: American Association for Advancement of Science, 1967. p.: 158-179.

PRANGE, J. A.; DENNISON, W.C. Physiological responses of five seagrass species to trace metals. **Marine Pollution Bulletin**. v. 41. n. 7-12. 2000. p.: 327-336.

PRITCHARD, D. W. What is an Estuary? Physical Viewpoint. In: LAUFF, G. H. (Ed.) **Estuaries**. Washington D.C.: American Association for the advancement of Science, nº 83, 1967.

\_\_\_\_\_. **Salinity Distribution and circulation in the Chesapeake Bay Estuarine System**. J. Mar. Res., v. 11 n. 1. 1952. p: 106-123.

RAINEY M. P.; TYLER, A.; GILVEAR, D.; BRYANT, R. G.; MCDONALD, P. Mapping intertidal estuarine sediment grain size distributions through airborne remote sensing. **Remote Sensing of Environment**. v. 86. n. 4. 2003. p.: 480-490.

RALSTON, David K.; Rockwell Geyer, W.; LERCZAK, James A.; SCULLY, Malcolm. Turbulent mixing in a strongly forced salt wedge estuary. **Journal of Geophysical Research**, v. 115, 2010. Disponível em: <[https://www.whoi.edu/cms/files/2009JC006061\\_96884.pdf](https://www.whoi.edu/cms/files/2009JC006061_96884.pdf)>. Acessado em: 15 mar. 2017.

RIGO, D. **Análise do escoamento em regiões estuarinas com manguezais: medições e modelagem da baía de Vitória**. Tese Doutorado em Engenharia Oceânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: UFRJ, 2004.

ROSENTAL, R.; EAGLE, G. A.; ORREN, M. J. Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 22. 1986. p.: 303-324.

RIJN, Leo C van. **Principles of Sediment Transport in Rivers, Estuaries and Coastal Seas**. Part 1. Amsterdam: Aqua publications, 1993. 700 p.

SALAS, P. M.; SUJATHA, C.H.; RATHEESH KUMAR, C. S.; CHERIYAN, Eldhose. Heavy metal distribution and contamination status in the sedimentary environment of Cochin estuary. **Marine Pollution Bulletin**. v. 119. n. 2. Jun 30 2017. p.: 191-203.

SALOMONS, Willem; FÖRSTNER, Ulrich. **Metals in the hydrocycle**. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer Verlag, 1984. 349 S. 149 Abb. DM 98. Clean Soil Water. v. 13. n. 2. 1985. p.: 267.

SALOMONS, Willem; DE ROOIJ, N. M.; KERDJIT, H.; Bril, J. Sediments as a source for contaminants? **Hydrobiology**. v. 149. 1987. p.: 13-30.

SANDERS, J. G., RIEDEL, G. F., OSMAN, R. W. Arsenic Cycling and Its Impact In Estuarine and Coastal Marine Ecosystems. Technical Reprint. University of Maryland. **Arsenic in the Environment**. Part I: Cycling and Characterization. Maryland: Jerome O. Nriagu, John Wiley & Sons, Inc., 1994

SANTOS, José Soares dos; SANTOS, Maria Lúcia Pires dos; OLIVEIRA, Elisabeth de. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. São Paulo: **Quím. Nova**. v. 31. n. 5, 2008.

SANTOS, Elisamara Sabadini. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do rio São Francisco**. Tese Doutorado em Geoquímica Ambiental - curso de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense. Niterói: UFF, 2007.

SHEA, D.; HELZ, G. R. The solubility of copper in sulfidic water: sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 52. 1988. p.: 1.815-1825.

SHI, Bo; ALLEN, Herbert E.; GRASSI, Marco T; MA, Huizhong. Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Research**. v. 32. n. 12. December 1998. p.: 3.756-3.764.

SILVA, E. S. da. Zinco. In: AZEVEDO, Fausto Antonio de; CHASIN, Alice A. da Matta. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. p.: 187-201.

SILVA, Margarida Cardoso da. Estuários: critérios para uma classificação ambiental. In: **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 5. n. 1. Porto Alegre: RBRH, 2000. p. 25-35.

SIQUEIRA, G. W. **Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte do Brasil)**. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2003. 386p. (Tese de Doutorado).

\_\_\_\_\_; BRAGA, E. S.; LIMA, W. N. de; PEREIRA, S. F. P. Estudo granulométrico e de metais pesados (Pb, Zn e Cu) nos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos/São Paulo-Brasil. In: Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, 4, **Anais...**, Santos/SP. 2004. v. 1, p. 1-6.

STUMMEYER, J.; HARAZIN, B. WIPPERMANN, T. Frenesius. **The Journal Analytical Chemistry**. 1996. p.: 354-344.

SUGUIO, Kenitiro. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 400 p.

SUNDARAMANICKAM, A.; SHANMUGAM, N.; CHOLAN, S.; KUMARESAN, S.; MADESWARAN, P.; BALASUBRAMANIAN, T. Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India. In: **Environmental Pollution**. v. 218. nov. 2016. p.: 186-195. Amsterdam: Elsevier, 2016.

SUTHERLAND, R. A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Journal of the International Association of GeoChemistry*. **Applied Geochemistry**. v. 17. 2002. p.: 353-365.

TRINDADE, Wallace Magalhães; HORN, Adolf Heinrich; RIBEIRO, Elizêne Veloso. Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: geoquímica e classificação de risco ambiental. **Geonomos**. v. 20. n. 1. 2012. p.: 64-75.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. **Geological Society of America, Bulletin**. v. 72. 1961. p.:175-192.

VALLE-LEVINSON, Arnaldo. (Ed.) **Contemporary issues in estuarine physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 315 p.

VERONEZ JÚNIOR, Paulo. **Ecofácies e faciologia dos sedimentos de fundo da baía de Vitória - E.S.** Dissertação Mestrado em Oceanografia Ambiental - Geologia e Geofísica Marinha. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental. Centro de Ciências Humanas e Naturais. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória: UFES, 2009.

\_\_\_\_\_; BASTOS, Alexandre Cardoso; QUARESMA, Valéria da Silva. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 27. n. 4. p.: 609-624. São Paulo: SBG, out./dez. 2009.

VILAS BÔAS, Geraldo S.; SAMPAIO, Flávio J.; PEREIRA, Antonio M. S. The Barreiras Group in the Northeastern coast of the State of Bahia, Brazil: depositional mechanisms and processes. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v.73 n.3 Rio de Janeiro: ABC, Sept. 2001.

VON SPERLING, Marcos. **Lagoas de estabilização**. 2. ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2002.

WARREN, L. J. Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: a review. **Environment Pollution**. Ser. B. n. 2. 1981. p.: 401-436.

WEN, Liang-Saw, SANTOSCHI, P.H.; GILL, G.; PATERNOSTRO, C. Estuarine Trace Metal Distributions in Galveston Bay: Importance of Colloidal Forms in Dissolved Phase Speciation, **Marine Chemistry**. v 63. 1999. p.: 185-212.

WINTERWERP, Johan C.; KESTEREN, Walther G.M. van. **Introduction to the Physics of Cohesive Sediment Dynamics in the Marine Environment**. v. 56. Amsterdam: Elsevier Science, 2004. 576 p.

ZHANG, Chang, YU, Zhi-gang, ZENG, Guang-ming, JIANG, Min, YANG, Zhong-zhu, et al. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. **Environment International**. v. 73. 2014. p.: 270-281.

## APÊNDICE – ARTIGO

Com base nas informações coletadas em campo e perpassando por discussões teóricas no âmbito de metais pesados em ambientes estuarinos, foi elaborado o artigo apresentado a seguir, cujo objetivo foi analisar os metais pesados e os nutrientes no sistema estuarino da baía de Vitória. Após a avaliação do presente trabalho, planejando colaborar no desenvolvimento técnico e acadêmico, pretende-se submeter este artigo para publicação.

### **Assessing heavy metal and nutrient sediment levels and dynamic in Vitoria estuarine system – Espírito Santo/Brazil**

L. de S. Lima<sup>1</sup>; E.M. Fonseca<sup>1\*</sup>;

1-Departamento de Geologia/LAGEMAR – Universidade Federal Fluminense - Brazil AV. Litorânea s/nº - 24210-340 - Gragoatá, Niterói, RJ, Brasil. \*oceano25@hotmail.com

#### **Abstract**

Anthropogenic contaminants discharged into water bodies can impact negatively marine ecosystems, which above certain threshold levels can lead to species loss, fishing restrictions and dietary restrictions on seafood. Specially sheltered estuaries like Vitória bay, that border densely populated industrial areas, are more sensitive to contaminated sediment loadings. In order to diagnose heavy metals sediment distribution dynamic in this estuary, seven stations were seasonally surveyed, during one year long. Geochemical analysis including physicochemical parameters, sediment grain size, nutrients and organic carbon percentage were examined, and results statistically evaluated. Additionally, geoaccumulation index was applied. The physicochemical results suggested high sea water influence in the estuary. Grain size analysis revealed a highly heterogeneous seabed texture with no clear dominant pattern. According to results, grain size has straight link with organic matter and heavy metals levels. Finally, arsenic results reflected the contribution of human activities from sewage or industrial effluents.

#### **1. Introduction**

The recent evolution in developing countries, resulted from the last year's economic situation, led to many environmental problems. The fast industrialization with no appropriate

environmental policies generated until now negative impacts like the dissemination of toxic substances around the planet (Järup, 2003). Watercourses are passing through significant impacts, particularly in water quality resulted from uncontrolled land use (Huang et al., 2013a; Bu et al., 2014 and Hur et al., 2014), increasing discharges of pollutants to riverine and estuarine areas (Harrison et al., 2010; Howarth et al., 2002). Industrial activities and agriculture produced a mixture of residues, including nutrients and metals, some of which are inevitably discharged into aquatic ecosystems (Guo et al., 2015).

Heavy metals (or trace elements) are naturally found in the hydro- sphere, with many of them essential in minimal quantities for the well-functioning of living organisms (Kumar et al., 2015). However, in high concentrations it can result in negative impacts, since it can interfere with biological processes (Fahad and Bano, 2012, Fahad et al., 2014a, Fahad et al., 2014b, Fahad et al., 2015a). Although toxicity of heavy metals have been intensively studied during the last decades, exposure to heavy metals contamination continues and is even increasing in some areas, especially in tropical developing countries (Järup, 2003).

Studies of many estuarine systems have shown that the rise in human activities near these ecosystems can lead to the accumulation of contaminants in the sediment (Jones and Turki, 1997; Binning and Baird, 2001; Lee and Cundy, 2001; Bahena - Manjarrez et al., 2002; Rosales - Hoz et al., 2003). In parts of Brazil, the anthropogenic contribution of metals and oils to estuarine sediments has been reported by several authors (Carvalho et al., 1999; Carreira et al., 2002; Machado et al., 2004; Monteiro et al., 2012; Silva et al., 2013). However, little is known about the degree of contamination of estuarine sediments in Espírito Santo state (Costa et al., 2015).

Anthropogenic sources of heavy metals for the aquatic environment include industry, mining and others (Nowicka et al., op cit). Once in the environment, many factors affect the distribution of these contaminants between the sub aquatic sediment and the water column (Sin et al., 2001, Valdés et al., 2005 and Hill et al., 2013) especially in transitional ecosystems like estuaries.

Estuarine areas represent critical interfaces between the marine and terrestrial ecosystems, resulting in a peculiar transition zone where gradients are characteristic. The mixture of fresh water draining from the land and salty seawater results in changes in the water column conditions, such as pH, temperature, and redox potential (Eh), influencing metal release from the solid to liquid phases that transformed sediments from the metal main sink to the sources for the overlying waters (Wang et al., 2015). On the other hand, the estuarine sediment

deposition an accumulation of the fine grain size particles is a result of the peculiar balance between hydrodynamics, tides and salinity, once estuaries represent a restricted exchange environment that can act as a sink or a source of sediment and contaminants (Rainey et al., 2003).

Heavy metals are deemed serious pollutants because of their toxicity, persistence and non-degradability in the environment. Some heavy metals (Hg, Cr, Cd, Ni, Cu, Pb and Zn) may transform into persistent metallic compounds with high toxicity (Hyun et al., 2006; Maanan, 2007). Even though some metallic compounds can be absorbed onto the suspended particles and sediments, they can be released into the water under favorable conditions depending on salinity, Eh, and pH (Xu and Yang, 1996; Zhou et al., 2008). (Kumar et al., 2015).

Estuarine sediment contamination is receiving increasing attention from researchers, since it is considered as a major source of ecosystem health impact (Matthiessen and Law, 2002; Ip et al., 2007; Gan et al., 2013) depending on its pollution concentrations and retaining/exportation capacity. Most of time the total heavy metal content of sediments is inefficient to reflect its real bioavailability to the estuarine communities. It is the exchangeable metal fraction that needs to be known for the evaluating the effective contaminant exposure to the biota (Hutchinson et al., 2013). Many authors have reviewed the factors influencing the binding of heavy metals within sediments (Zhang et al., 2014). However, considering the limitations, measurement of heavy metal total levels provides an approximate diagnosis of the pollution status of estuarine environments (Jiang et al., 2013).

Furthermore, these metals can bioaccumulate in aquatic organisms and magnify in the food chain, and thus can threat human health (Fergusson, 1990; Jin, 1992; Zhou et al., 2008; Li et al., 2010). Elevated concentrations of heavy metals in tissue can cause toxicity, and adversely affect the physiological, metabolic, ion-regulatory and ecological performance (Walker et al., 2012). (Kumar et al., 2015).

In general, sediments act as sinks for trace metals in estuaries and other coastal waters as they can readily bind with metal, and are also the source of metals for animals, particularly for burrowing infauna. It is important to distinguish two routes of metal uptake from the sediment — firstly dietary uptake of metals associated with sediment ingested by deposit feeders, and secondly uptake from solution in interstitial pore water released in equilibrium from the sediment particles (Rainbow, 2006; Sarkar et al., 2008). (Kumar et al., 2015).

Located in southeastern Brazilian coast, Vitória Bay represents a polluted estuary. It is located around the island capital of the state of Espírito Santo, Brazil (Figure. 1). Its hydrological

dynamism is the result from various tributaries mix with oceanic waters entering through the two channels Canal do Porto and Canal da Passagem, and with urban and industrial sewage generated by more than one million inhabitants. Less than 30% sewage undergoes primary treatment (Grillo et al, 2013). The typically tropical climate presents a dry winter and a wet summer. Seasonal conditions directly influence the physico-chemical characteristics of the water (Grillo et al, 2013).

The study area is composed of river systems, an estuarine region and bays. Most of the human activity and environmental impacts are concentrated on the central zone i.e. Vitória Island (Fig. 1). The estuarine region around the Vitória Island is boarded by continental areas and has a main freshwater influx from the median size Santa Maria River, smaller rivers, Bubu, Itanguá, Marinho and Aribiri. Additionally, there is also the output from natural creeks, transformed in urbanized fluvial drainage channels, and from effluent sewage from the cities. Tides from the Atlantic Ocean influence the Santa Maria River Delta Northwest of the island encompassing 18 km<sup>2</sup> of mangrove ecosystem. (Kumar et al., 2015).

The total study area was divided in three zones including: 1) Passagem channel (sampling sites: P3, P4, P5); 2) upper Vitória Bay, which comprises the estuarine area northwest face of Vitória Island with a high influence of rivers (sampling sites: P1, P2); and Espírito Santo Bay which is oriented toward the Atlantic Ocean (sampling sites: P6 and P7).

The present work aimed at determining the concentrations of the trace metals as well as grain size and organic matter in the sediments from Vitória Bay (Figure 1) in order to evaluate contaminants spatial and seasonal dynamic.

The seven stations formed a sampling area which partially covered the previous sampling spots for sediment studied by Furley et al. (1997) and Jesus et al. (2004) and other points identified as having an important environmental impact.

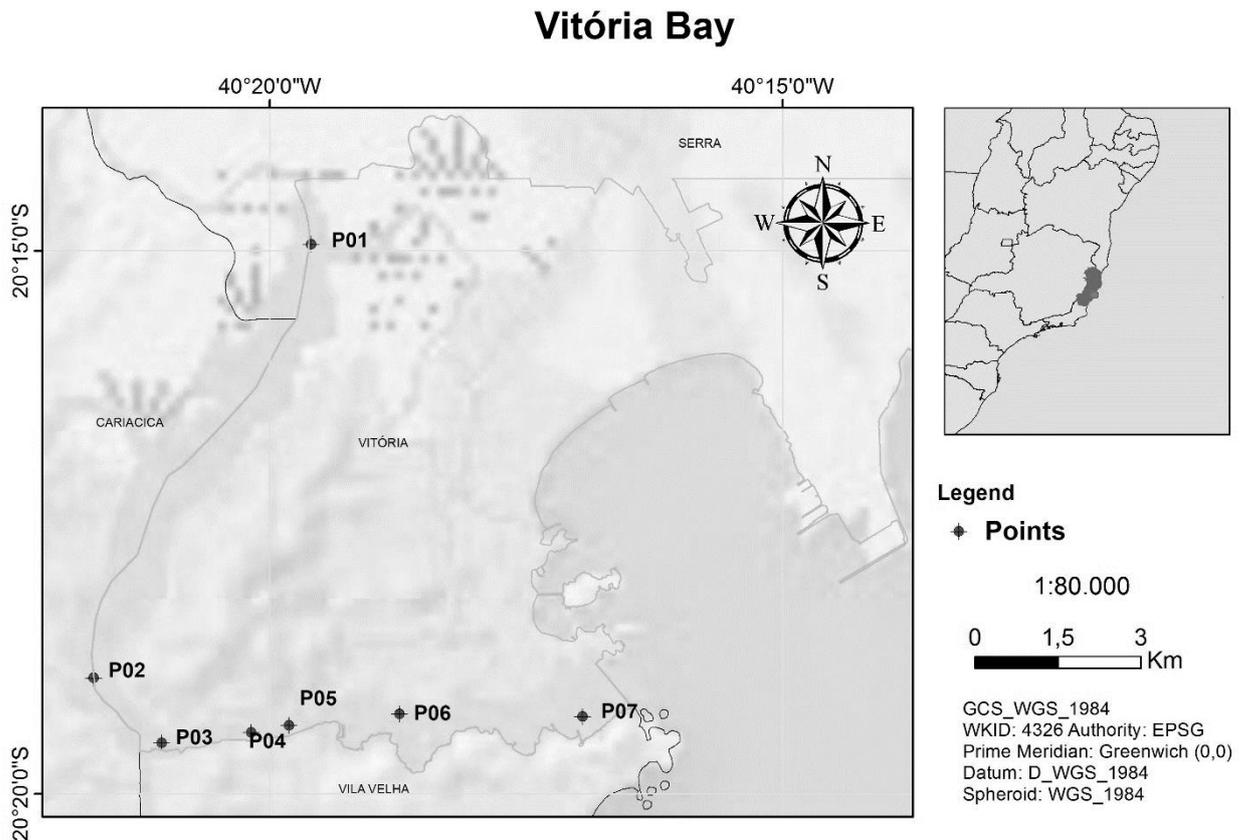


Figure 1 – Study area and Sapling Stations

## 2. Materials and Methods

In order to evaluate the actual sediment quality of Vitoria Bay estuarine system, sediment samples were collected seasonally, in 21 sampling stations, through the fluvial and estuarine environment using a stainless steel Van Veen sampler (Figure 1). The samples were stored in glass flasks that were protected in cooler boxes to preserve them. In the field, it was used a Multi-ProbeMod.YSI85 Blumel to also analyze the water column at each sampling station (surface and bottom) for hydrogen potential (pH), salinity, temperature, and dissolved oxygen.

The following analyses were carried out on the sediment samples: grain size, total organic carbon (TOC), Kjedadhl nitrogen (TKN), total phosphorus content (TP), total heavy metal content (Cd, Hg, Pb, Cu, Cr, Ni, Hg and Zn), and As.

A particle size analysis was conducted using a Malvern 2600LC laser analyzer after removing the organic matter. The total organic carbon content was determined with the TOC-5000 organic carbon analysis model from SHIMADZU using a method described by APHA (1995)

that was adapted to the samples. The concentrations of Kjeldahl nitrogen and total phosphorus were determined using a methodology described by APHA, AWWA and WEF (1998).

To determine the total heavy metal concentration, each sample, which had been placed in the pipes of the digester block, was weighed at 0.50 g, approximately. It was added then 15.0 ml of HNO<sub>3</sub> concentrated in each tube. After 12 h at rest, the sample was heated to 160 C, remaining at this temperature for 4 h. Then, 8.0 ml of hydrogen peroxide 30% (v/v) were added and the samples were left at the temperature of 160 C for 30 more minutes. The samples were transferred to a volumetric balloon of 100.0 ml, completing the volume and removing the parts that were not digested by filtration. Sample blanks and a reference sediment WQB-1 from the National Laboratory for Environmental Testing, Burlington, Canada were also analyzed at regular intervals to monitor quality control. The limits of detection for the trace elements Cu, Pb, Zn, Cr, Ni and Cd were: 0.05, 0.10, 0.01, 0.05, 0.04, 0.001mg/kg, respectively. Mercury analysis was performed according to USEPA method 7471, namely cold vapor atomic adsorption (USEPA, 1997). This involved combining a 0.2 g sample mass with 5 ml of reagent water and 5 ml of aqua regia and heating it for 2 min in a 95 C water bath before adding 50 ml of double deionized water and 15ml of 10% KMnO<sub>4</sub> solution. After 30min, the samples were removed from the bath and, once cooled, 6 ml of a solution of 10% sodium chloride-hydroxylamine sulfate was added to reduce the residual KMnO<sub>4</sub>. The limit of detection for Hg was 0.0151 mg/kg. The quality of the analytical results was maintained by the use of an analytical blank and three replicates. The reading of the extracted material was conducted using a Perkin Elmer Model 4100 atomic absorption spectrophotometer. The Statistical Program for Social Sciences (SPSS program) was used for Pearson's correlation coefficient matrix.

The assessment of the heavy metal enrichment of the sediment was carried out using the calculation of the geoaccumulation index (I<sub>geo</sub>). This index (I<sub>geo</sub>) was originally used with bottom sediment by Muller (1969), and is computed with the following equation:  $I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n}$  where C<sub>n</sub> is the measured concentration of the element in the tested sediment and B<sub>n</sub> is the geochemical background value of the element in fossil argillaceous sediment. The constant 1.5 was introduced to minimize the effect of possible variations in the background values, which may be attributed to lithological variations in the sediment. Lu et al. (2009) produced the following interpretation for the geoaccumulation index: I<sub>geo</sub> < 0 = practically unpolluted; 0 < I<sub>geo</sub> < 1 = unpolluted to moderately polluted; 1 < I<sub>geo</sub> < 2 = moderately polluted; 2 < I<sub>geo</sub> < 3 = moderately to strongly polluted; 3 < I<sub>geo</sub> < 4 = strongly polluted; 4 < I<sub>geo</sub> < 5 = strongly to extremely polluted; and I<sub>geo</sub> > 5 = extremely polluted.

### 3. Results and Discussion

Estuaries are critical interfaces between the marine and terrestrial environment due its hydrodynamics, which is a key factor in the definition of the filtering capacity this coastal environment. The interaction between the estuarine processes, that control the inlet morphodynamics, and the water circulation, that are acts in the mixing of the water in the estuary, defines the water components dispersion (Siegle et al, 2009). According to Siegle et al (2009) and Dyer (1995) highly stratified estuaries present smaller filtering efficiency, since fluvial advection is the main transport process; partially mixed estuaries present higher filtering efficiency, also being traps for coastal sediment, processes related to the importance of the gravitational circulation in these estuaries; well mixed estuaries will present more complex patterns, since the interactions between harmonic tidal constituents, friction and morphology will produce current asymmetries that cause either low or high filtering efficiency.

According to Garonce and Quaresma (2014), the study area represents a microtidal estuary. Neves et al. (2012) observed that an asymmetrical current pattern occurs near Vitória Harbor, particularly during spring tides, with the ebb tide reaching more than 1m/s and the flood tide approximately 0.3m/s. This asymmetry is also found during neap tides, although it is not as prominent; the ebb and flood current speeds are approximately 0.3 and 0.1 m/s, respectively. Still, according to these authors, the region of the estuary near Vitória Harbor has the characteristics of well-mixed estuaries during the spring tide and partially mixed during neap tides.

Water column physico-chemical results suggested the tidal movement as the predominant parameter responsible for observed variations in salinity, dissolved oxygen and pH. In the present study surface salinity registered higher values than 25 at all stations, with an decreasing pattern in inner areas, reaching its lowest value at the mouth of the Santa Maria da Vitória River (station 1) and near mouth of the Marinho River (station 2). According to the pH levels reported for the others estuaries (Nalesso et. al, 2005), the studied area revealed relative slightly acidic character at inner stations. At outer stations (P6 and P7) on the other hand, the pH values reached 7,87, reflecting the buffer capacity of the open ocean water (Jury et al., 2013).

In semi-enclosed estuarine ecosystems both waters and sediments can have extremely high contents of organic material and resulting intense bacterial activity. Aerobic bacteria rules the decomposition of organic matter in estuarine waters, and consequently consume dissolved

oxygen in its reactions, resulting in reduced oxygen concentrations in mid-estuary area. Oxygen levels tend to be high at the head and mouth of an estuary, so an along-estuary profile of oxygen concentration would show a notable decrease in the mid-estuary. In the present study, the values of dissolved oxygen ranged from 5,33mg/l (P1) to 6,82mg/l (P4), and the lowest values were found in shallower areas (P1), suggesting the reductive influence from the bottom to the water column. The increasing input of nutrients to urbanized marine coastal areas over the last decades has given rise to larger areas with intermittent hypoxia (Rosenberg et al., 1991). The water body floor plays a key role in the global elemental cycles. Its inhabitants consume and recycle organic matter sinking to the bottom, decreasing the immediate water column oxygen content.

The results found for salinity, dissolved oxygen (OD) and pH were similar to those obtained in other studies in the region (Motta, 2008 and Jesus,2004) (Table 1).

Table 1. Range (minimum - maximum) of the physico-chemical parameters from de station sample in the Vitoria Bay.

Parameter	Depth	Station						
		1	2	3	4	5	6	7
Salinity	Surface	23,5	- 20,82	- 26,90	- 26,70	- 26,40	- 29,80	- 26,90 - 32
		29,1	27,90	31,02	31,04	30,02	31,50	
	Bottom	23,85	- 20,80	- 26,70	- 26,96	- 26,43	- 29,80	- 26,90 - 32
		29,1	27,95	31,02	31,04	30,02	31,50	
Oxygen	Surface	5,33	- 5,36 - 6,21	5,50 - 6,37	5,90 - 6,29	5,83 - 6,11	6,05 - 6,59	5,92 - 6,27
		5,97						
	Bottom	5,33	- 5,49 - 6,35	5,69 - 6,37	5,90 - 6,82	5,95 - 6,14	6,05 - 6,59	6,10 - 6,35
		6,21						
pH	Surface	6,50	- 5,92 - 7,65	5,84 - 7,60	5,98 - 7,63	5,83 - 7,52	5,88 - 7,81	6,17 - 7,38
		7,50						
	Bottom	6,62	- 6,51 - 7,72	5,95 - 7,83	6,02 - 7,87	5,83 - 7,60	5,88 - 7,87	6,43 - 7,44
		7,62						

Siegle et al, (2009) proposed that suspended sediments in estuaries and coastal waters are mainly in flocculated state of clay mineral particles and organic matter, being particularly

important to the sedimentary and biogeochemical cycles, as flocs are highly sensitive to hydrodynamics and act as adsorption surfaces to dissolved materials, including pollutants. Still according to the same authors, the knowledge of the dynamics of fine sediment dynamics can be used as a good approximation to the dynamics of pollutants in estuaries and coastal seas. Kumar et al. (2015), on the other hand, defended that many aquatic pollutants are strongly allied with the fine deposits that are rich in organic matter, and the way of interaction with these deposits determines the bioavailability and toxicity of these metals (Chen and White, 2004). So, grain size of sediment plays a vital role for heavy metal binding in the estuarine and mangrove region and the metal concentration significantly enriched in fine-grained sediments (Abraham et al., 2007). Within this context the sediments at P3, P5, P6 and P7 sampling site showed a high sand content; this probably reflects the proximity to the sea and higher energy of this site (Grilo et al., 2013). On the other hand, the sediments at P2 and P4 showed a larger silt and clay content compared with other sampling stations, probably reflecting hydrodynamic changes in the water column.

The sediments at P1 station were classified as coarse sand suggesting the influence of rivers and intense hydrodynamics. This grain size pattern confirmed the results found by Nalesso et. al (2005) and Jesus et. al (2004) in the same area. Almeida et al. (2007) registered in the same location through remote sensing methods, the existence of "apicum ecosystems", which, according to Cunha (1999) and Hadlich et al. (2008), represents sandy areas close to mangroves.

Table 2. Grain size distribution in Vitória Bay

Estações	Jul./2015		Out./2015		Jan./2016		Abr./2016	
	Areia	Silte / Argila						
<b>Ponto 1</b>	67%	32%	96,5%	1,71%	28,3%	71,6%	49,1%	47,6%
<b>Ponto 2</b>	49%	50%	9,65%	88,6%	27,3%	72,5%	64,8%	34,2%
<b>Ponto 3</b>	87%	12%	12,3%	86,8%	16,5%	80,4%	70,2%	29,1%
<b>Ponto 4</b>	46%	53%	8,9%	91,1%	27,6%	72,1%	28,6%	70,6%
<b>Ponto 5</b>	32%	67%	93,4%	6,6%	67,8%	28,9%	90,2%	5,6%
<b>Ponto 6</b>	43%	56%	77,7%	22,1%	55,3%	44,1%	95,4%	2,2%
<b>Ponto 7</b>	22%	77%	87,9%	11,4%	53,8%	40,2%	57,1%	41,1%

According to Muniz et al., (2004) and Mater et al., (2004) high percentages of fine particles are commonly associated with an increase in TOC and the tendency of adsorption of organic compounds and metals. The present study, on the other hand, registered predominantly sandy

sediments, characterized by low organic carbon concentration. At stations P1, P3, P5, P6 and P7 the dominant sediment type was coarse or medium sand, poorly sorted, and total organic carbon (COT) varied average between (2.19% - 3.25%). Higher values, 4.18% - 4.50%, were recorded at stations P2 and P4, in which the sediment is predominantly composed of silt and clays, that is, finer particles. Besides that, this stations are near the sewage input and the where the most impacted area. The TOC values found in the present study (between 2,19% and 4,50%) are according to the levels reported in sediments of other estuaries.

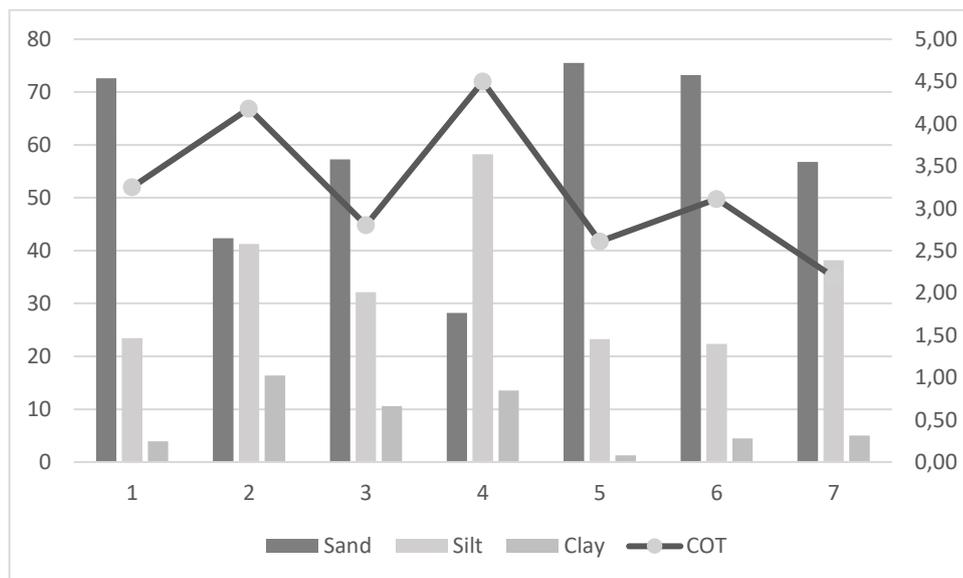


Figure 2 - Grain size distribution and % COT in Vitória Bay

Considerable controversy has occurred over the relative roles of nitrogen (N) and phosphorus (P) in controlling the eutrophication of aquatic bodies. Phosphorus participates in or controls many of the biogeochemical processes occurring in the biosphere (Jahnke 1992). In aquatic environments, it plays an important role in water fertilization which is accelerated by anthropogenic activities, especially as a result of excessive sewage loads which affect water bodies in urbanized areas. Still, phosphorus is the main nutrient that limits primary production in several aquatic environments, so its input control is essential for recovering eutrophicated lakes and rivers (Vollenweider 1985).

In addition, the exchange mechanisms between bottom sediments and water column should be understood, since P accumulated in sediments can be potentially released to the aqueous phase (Laseras 1991). According to the present study, in the Vitoria Bay the total phosphorus (TP) concentrations in the surface sediments (0–5 cm) ranged from 149.00 mg/kg (P1) to 3617.00 mg/kg (P4). The P<sub>total</sub> levels registered in the present study were similar to the values found in the literature (Berbel and Braga, 2008; Borges, 2009). The maximum

concentrations occurred in the dry period, suggesting the potential dilution of this nutrient during the wet season. The total nitrogen concentrations, on the other hand, varied between 280 mg/l (P1) to 4140 mg/l (P4) and followed the same behavior as the TOC. The highest concentrations found were recorded at stations P2 and P4. The registered results for the total nitrogen were similar to the values found by Santos (2007) for the São Francisco river estuary, however more higher than reported by Jesus et al (2004) for the study area. In contrast to P levels, Nitrogen concentrations declined considerably in the dry period in most of cases.

According Froehner e Martins (2008), TOC / N molar ratios is an important tool used to identify the origin of organic matter. The ratio of Redfield obtained from the organic matter composition, normal for TOC / N, is between 6.6 and 10. Avramidis et. al (2015), defend what of the source the portion of TOC and TN affect especially in aquatic systems, the faunal communities, the primary production in an ecosystem as well as the eutrophication status.

Generally terrestrial plants are poor in phosphorus and nitrogen; Therefore, organic matter and nitrogen are common ratios ranging from 10 to 100 for smaller plants (Froehner e Martins, 2008). The results of TOC / N molar ratios are in the range of 71,14 to 461, at station P2. The values found for TOC, N and P suggest that most of the organic matter is of terrigenous origin, being more probable the origins of anthropic sources.

Besides studying the grainsize and nutrient parameters the present research evaluated seven heavy metals (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, Cr and Zn) and As. According to Garcia, et. al (2009), aquatic sediments accumulate metals derived from both natural processes as well as anthropogenic activities, and play a fundamental role in redistribution of these elements to water and aquatic biota. In the present study, the distribution of heavy metals showed spatial variability in the estuarine sediments of. In the estuaries, the total concentrations were as follows in the table 3:

Table 3 Heavy Metals Results

Heavy Metal	Obtained Results	Baseline	Heavy Metal	Obtained Results	Baseline
Cd	0.05–0.66 mg/kg (average = 0.184 mg/kg)	0,3	Ni,	0.52 – 0.57 mg/kg (average = 0.402 mg/kg)	68
Cr	0.11 – 96.0 mg/kg(average = 17.66 mg/kg)	90	Pb,	0.06 – 4.74 mg/kg (average = 1.67 mg/kg)	20

Cu	0.07 – 1.22 mg/kg (average = 0.24 mg/kg)	45	Zn	0.08 – 14.27 mg/kg (average = 1.93 mg/kg)	95
Hg	n.d		As	3.6 – 36.39 mg/kg (average = 22.43 mg/kg).	

The results of the present study for the heavy metals found in the Vitoria estuarine system is in agreement with those obtained in previous surveys carried out in the same region (JESUS, 2008; COSTA, 2001, SILVA 2010).

In order to evaluate the contamination degree of a sediment, it is first necessary to calculate the natural component of the total metal concentration, which requires determination of the background concentration and its natural variation. Various normalization procedures have been employed to take account of natural variability, and to detect and quantify anthropogenic enrichment (Acevedo-Figueroa, 2006 and Matthai, 2001).

The inter-element relationships can provide information regarding to heavy metal sources (Dragovic, 2008); therefore, the Spearman's correlation coefficients of the heavy metals were analyzed to evaluate potential relations between the parameters evaluated in the present study (Table 2). Results showed strong positive correlations between the Cr and COT ( $r=0,53$ ), possibly reflecting the affinity between organic matter and heavy metals (Forstner and Wittmann 1981), and N and As ( $r=0,78$ ). In addition, a significant positive correlation was observed between Cu and Ni. These results suggest that the metals in the analyzed sediments have the same origins or controlling factors.

On the other hand, the correlation analysis reveals strong and moderate negative relationships between individual elements, including Zn and Cd ( $r=-0,43$ ), Cr and Ni ( $r=-0,71$ ), As and Cd ( $r=-0,57$ ), probably reflecting different sources and cycling dynamics.

Table 4 - Spearman correlation matrix for heavy metals in the surface sediments from Vitoria estuarine system

	Silte	Argila	P	COT	Teor de Carb.	N	Pot. Redox	Cd	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	As
Silte	1	0,10	0,15	0,41	0,47	0,59	-0,33	-0,27	-0,19	-0,14	-0,70	-0,39	0,13	0,37
Argila	0,10	1	0,07	0,28	0,46	0,59	-0,71	0,23	-0,14	0,42	-0,46	-0,13	0,33	0,42
P	0,15	0,07	1	0,01	0,41	0,13	-0,04	0,30	0,02	-0,29	0,05	-0,12	0,38	-0,12
COT	0,41	0,28	0,01	1	0,20	0,45	-0,32	-0,43	0,05	-0,40	-0,49	-0,56	0,53	0,45
Teor de Carb.	0,47	0,46	0,41	0,20	1	0,55	-0,39	0,36	-0,08	0,20	-0,39	0,19	0,04	0,19
N	0,59	0,59	0,13	0,45	0,55	1	-0,85	-0,21	-0,14	0,01	-0,80	-0,34	0,42	0,78
Pot. Redox	-0,33	-0,71	-0,04	-0,32	-0,39	-0,85	1	0,13	0,33	-0,31	0,78	0,32	-0,36	-0,67
Cd	-0,27	0,23	0,30	-0,43	0,36	-0,21	0,13	1	-0,43	0,38	0,22	0,45	-0,18	-0,57
Zn	-0,19	-0,14	0,02	0,05	-0,08	-0,14	0,33	-0,43	1	-0,27	0,42	0,03	0,12	0,10
Pb	-0,14	0,42	-0,29	-0,40	0,20	0,01	-0,31	0,38	-0,27	1	-0,23	0,28	-0,39	-0,14
Cu	-0,70	-0,46	0,05	-0,49	-0,39	-0,80	0,78	0,22	0,42	-0,23	1	0,54	-0,32	-0,55
Ni	-0,39	-0,13	-0,12	-0,56	0,19	-0,34	0,32	0,45	0,03	0,28	0,54	1	-0,71	-0,24
Cr	0,13	0,33	0,38	0,53	0,04	0,42	-0,36	-0,18	0,12	-0,39	-0,32	-0,71	1	0,32
As	0,37	0,42	-0,12	0,45	0,19	0,78	-0,67	-0,57	0,10	-0,14	-0,55	-0,24	0,32	1

Most of the elements presented extremely (relative) low concentrations if compared do the global average shale (Turekian and Wedepohl, 1961), probably as a result of the coarse grain size (Maslennikova, et al., 2012). Two of the evaluated elements, on the other hand, registered typical values of relatively heavy metal enriched environments. Arsenic concentrations for example, oscillated between n.d. and 36,4mg.Kg-1 along all the sampling campaigns. The Geoaccumulation Index application confirmed the contamination pattern of the studied area for As. The studied sediments classification varied along the year, between moderately polluted with As ( $2 < I_{geo} < 3$ ) and strongly to extremely polluted ( $4 < I_{geo} < 5$ ). In the same way, Cadmium followed the same contaminant pattern in a lower scale. Some samples presented higher concentrations the suggested by Turekian and Wedepohl (op.cit.) (0,3mg.Kg-1), along the present study.

#### 4. Conclusion

The results found in the present study suggest the pattern of metal concentration from Vitoria estuarine system can be related to grain size and organic matter content. heavy metal particularities as potential sources and cycling dynamics seemed to influence calculated correlation results.

Concentrations of elements, such as Zn, Cr, Cu and As in the surface muds (<63 mm) of this area are very close in range to those measured in the other studies. Similarly, the observed values are similar with levels reported from highly urbanised and industrialised estuaries in around the Brazil.

#### 5. References

- Albino, J., 1999. Processos de sedimentação atual e morfodinâmica das praias de bicanga a Povoação, ES. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, Brasil.
- Bu H., Meng W., Zhang Y., Wan J. Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China *Ecol. Indic.*, 41 (2014), pp. 187–197
- S. Dragovic, N. Mihailovic, B. Gajic, Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources, *Chemosphere* 72 (2008) 491–495.

Fahad S., Bano A. Effect of salicylic acid on physiological and biochemical characterization of maize grown in saline area *Pak. J. Bot.*, 44 (2012), pp. 1433–1438

Fahad S., Hussain S., Bano A., Saud S., Hassan S., Shan D., Khan F.A., Khan F., Chen Y., Wu C., Tabassum M.A., Chun M.X., Afzal M., Jan A., Jan M.T., Huang J. . Potential role of phytohormones and plant growth-promoting rhizobacteria in abiotic stresses: consequences for changing environment *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2014)

Fahad S., Hussain S., Khan F., Wu C., Saud S., Hassan S., Ahmad N., Gang D., Ullah A., Huang J.. Effects of tire rubber ash and zinc sulfate on crop productivity and cadmium accumulation in five rice cultivars under field conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2015)

Gan, H., Lin, J., Liang, K., et al., 2013. Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu gulf, South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 66 (1), 252–258.

GOMES, A.O. & AZEVEDO, A.D. (2003) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos do Goytacazes, RJ, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(3): 358–368

Guo W., Huob S., Dinga W., 2015. Historical record of human impact in a lake of northern China: Magnetic susceptibility, nutrients, heavy metals and OCPs. *Ecological Indicators* Volume 57, October 2015, Pages 74–81

Harrison, J.A., Bouwman, A.F., Mayorga, E., Seitzinger, S., 2010. Magnitudes and sources of dissolved inorganic phosphorus inputs to surface fresh waters and the coastal zone: a new global model. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24 (1).

Hill N.A., Simpson S.L., Johnston E.L.. Beyond the bed: effects of metal contamination on recruitment to bedded sediments and overlying substrata *Environ. Pollut.*, 173 (2013), pp. 182–191

Howarth, R.W., Boyer, E.W., Pabich, W.J., Galloway, J.N., 2002. Nitrogen use in the United States from 1961–2000 and potential future trends. *Ambio* 31 (2), 88–96.

Huang J., Li Q., Huang L., Zhang Z., Mu J., Huang Y. Watershed-scale evaluation for land-based nonpoint source nutrients management in the Bohai Sea Bay, China *Ocean Coast. Manag.*, 71 (2013), pp. 314–325

Hur J., Nguyen H.-M., Lee B.-M 2014. Influence of upstream land use on dissolved organic matter and trihalomethane formation potential in watersheds for two different seasons *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (2014), pp. 7489–7500

Hutchinson, T.H., Lyons, B.P., Thain, J.E., Law, R.J., Evaluating legacy contaminants and emerging chemicals in marine environments using adverse outcome pathways and biological effects-directed analysis, *Mar Pollut Bull.* 2013.

Ip, C.C.M., Li, X.D., Zhang, G., et al., 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environ. Pollut.* 147 (2), 311–323.

Järup L., Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 2003; 68: 167–182

1 - Jiang, M., Zeng, G., Zhang, C., Ma, X., Chen, M., Zhang, J., et al., Assessment of Heavy Metal Contamination in the Surrounding Soils and Surface Sediments in Xiawangang River, Qingshuitang District. *PLoS ONE* 8: e71176, 2013.

Kumar, V., Sinha, A. K., Rodrigues, P.P., Mubiana, V.K., Blust, R. Boeck, G.D., 2015. Linking environmental heavy metal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects: A case study in 3 mussel species of Vitória estuary and Espírito Santo bay, Southeast Brazil. *Sci Total Environ.* 523:1-15.

Matthiessen, P., Law, R.J., 2002. Contaminants and their effects on estuarine and coastal organisms in the United Kingdom in the late twentieth century. *Environ. Pollut.* 120 (3), 739–757.

Nowicka B., Pluciński B., Kuczyńska P., Kruk J. Prenyl lipid antioxidants participate in response to acute stress induced by heavy metals in green microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental and Experimental Botany* Volume 123, March 2016, Pages 98–107

Sin S.N., Chua H., Lo W. Assessment of heavy metal cations in sediments of Shing Mun River, Hong Kong *Environ. Int.*, 26 (5) (2001), pp. 297–301.

Smedley PL, Kinniburgh DG United Nations synthesis report on arsenic in drinking water. Geneva: World Health Organization; 2001.

Valdés J., Vargas G., Sifeddine A. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23 S), Northern Chile: geochemical and statistical approach. *Mar. Pollut. Bull.*, 50 (12) (2005), pp. 1558–1568

Venkatramanan S., Chung S., Ramkumar T., Gnanachandrasamy G., Kim T. H., 2015. Evaluation of geochemical behavior and heavy metal distribution of sediments: The case study of the Tirumalairajan river estuary, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research* 30 (2015) 28-38

Wang Z., Wang Y., Chen L., Yan C., Yan Y., Chi Q. Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches *Mar. Pollut. Bull.*, 99 (2015), pp. 43–53.

Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., Hu, L., Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73 (2014), pp. 271-280.