



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

## **TESE DE DOUTORADO**

*Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água,  
sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís –  
Maranhão.*

**Janyeid Karla Castro Sousa**



João Pessoa – PB - Brasil  
Julho - 2009



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

## **TESE DE DOUTORADO**

*Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água,  
sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís –  
Maranhão.*

**Janyeid Karla Castro Sousa**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadores: Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques  
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

João Pessoa – PB - Brasil  
Julho -2009

S725a

Sousa, Janyeid Karla Castro.

Avaliação de impactos ambientais causados por metais traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís - Maranhão / Janyeid Karla Castro Sousa.- João Pessoa, 2009.

90f. : il.

Orientadores: Aldaléa Lopes Brandes Marques, Antônio Gouveia de Souza

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Metais traços – avaliação – impactos ambientais. 3. São Luís(MA) – Baía de São Marcos – material biológico.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

# Avaliação de Impactos Ambientais Causados por Metais Traços em Água, Sedimento e Material Biológico na Baía de São Marcos, São Luís-MA.

Aprovada pela banca examinadora:

---

Prof. Dra. Aldalea Lopes Brandes Marques  
Orientadora/Presidente

---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
2º. Orientador

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra  
Examinador

---

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques  
Examinador

---

Prof. Dra. Claudete Fernandes Pereira  
Examinadora

---

Prof. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano  
Examinadora

*Aos meus pais Juarez Alves de Sousa e  
Maria Pereira Castro Sousa meus  
verdadeiros alicerces, grandes orientadores da  
vida.*

## **Agradecimentos**

A Deus, fonte de minha existência, suas sábias palavras me fizeram acreditar e concretizar mais esta importante etapa da vida acadêmica;

A minha família Juarez e Maria (meus pais) e Jairo, Jackelline e Joelma (irmãos) por nunca deixarem desanimar e pelo apoio incondicional nas horas que mais precisei;

A Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques, minha orientadora, por acreditar em mim e sempre oferecer oportunidades de novos conhecimentos na vida acadêmica;

Ao Prof. Dr. Edmar Pereira Marques, pessoa sempre presente no laboratório, fundamental para o bom andamento de todos os trabalhos.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia, pela orientação e pela iniciativa da parceria entre UFPB e UFMA;

Ao Prof. Dr. Gilmar Silvério (CEFET-MA), pela orientação nas coletas e essencial contribuição nesse trabalho;

A Profa. Dra. Gisele Simone Lopes com a importante parceria da UFC pelas análises de ICP-OES e à Rouse pela ajuda na execução das análises;

Ao Prof. Dr. Odilon (departamento de Oceanografia –UFMA) pela ajuda nas análises de nutrientes;

Ao Prof. Dr. Paulo Cavalcante (departamento de Limnologia – UFMA) por ter cedido gentilmente o laboratório para análise de granulometria de sedimentos e ao técnico Henrique pela ajuda na execução das análises.

Ao Prof. Nestor Mendes, pela valiosa troca de informações.

Ao Dr. Claudemir Santana, pelas dicas fundamentais que possibilitaram o início desse trabalho.

Ao biólogo Lucimar e a química Lucyrose pela importante ajuda na análise biométrica dos peixes.

A Marcos Pequeno pela amizade, atenção e pelas informações sempre precisas;

Ao laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA), por ter oferecido toda estrutura necessária para a realização desse trabalho.

Aos alunos do LPQA especialmente Diego, Luís Paulo, Verônica e Josyane pela importante ajuda nas análises voltamétricas e a Érica Vanessa pela viabilidade do transporte das amostras para UFC.

A Jethânia Glasses, mestre em química analítica, pela sua competência e grande capacidade de pesquisa, e por ter oferecido todo o apoio e o suporte necessários para a conclusão deste trabalho;

Às colegas que muito ajudaram para o enriquecimento deste trabalho: Lia Gracy, Lígia Gomes e especialmente Jemmla Trindade.

À amiga Luzenir Monteiro, pessoa que tive a oportunidade de conhecer melhor durante esse período. Agradeço especialmente suas palavras de otimismo, preciosa companhia nas horas mais necessárias e por me receber gentilmente em João Pessoa.

Ao amigo Hilton Louzeiro por me transmitir segurança quando mais precisei.

À Central Analítica (UFMA) e a todos os colegas desse laboratório: Raimunda, Luciana e Vivia pelo convívio sempre agradável e harmonioso, pelos momentos de descontração, pelo incentivo e por serem pessoas tão especiais de amizade inigualável.

Agradeço especialmente à Jemmla e Lorena Martiniano, colegas de doutorado, que junto comigo viveram momentos de angústias e descontração e pelas constantes trocas de idéias e palavras de otimismo, o nosso companheirismo foi motivo fundamental para nunca desanimar.

A todos os colegas do Programa de pós-graduação da UFPB (Kiany, Alberto, Vera, Joelkson, Silvio, Vasco) e a todos que contribuíram para conclusão deste trabalho com suas orações e incentivos.



*Existe uma coisa que uma longa existência me ensinou: toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, portanto, é o que temos de mais valioso.*

*Albert Einstein*

**Título:** Avaliação de impactos ambientais causados por metais traços em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís – Maranhão.

**Autora:** Janyeid Karla Castro Sousa

**Orientadores:** Prof<sup>a</sup> Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Gouveia de Souza

## Resumo

---

O presente trabalho apresenta uma avaliação das condições ambientais da Baía de São Marcos com relação aos níveis de metais-traço Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn em água, sedimento e peixes. Para esta avaliação foram selecionados três pontos de coletas nas proximidades da região portuária do Itaqui, considerando os períodos de seca e chuva e as condições da maré (vazante e enchente). Parâmetros físico-químicos da água como: pH, temperatura, salinidade e condutividade foram avaliados. Os resultados para estas análises mostraram que apenas a salinidade apresentou-se abaixo de 30‰ que é o valor mínimo para caracterizar uma água como salina. Os demais parâmetros estão de acordo com o esperado para este tipo de água. O teste de ecotoxicidade realizado na água da Baía demonstrou efeitos tóxicos em todos os pontos de amostragem, confirmando-se que na Baía de São Marcos há a presença de substâncias que influenciam sobre o sistema de ensaio. A quantificação dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn foi realizada por Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de filme de mercúrio os metais que não foram quantificados por ICP-OES em amostras de água. Concentrações de Fe, Al foram as mais abundantes em água e sedimento de fundo com média de 5,41 e 7,82 mg L<sup>-1</sup> em água para Fe e Al, respectivamente e máxima de 3427 e 4200 mg L<sup>-1</sup> para Fe e Al em sedimentos. Para as amostras de peixes apenas os metais Pb, Cd e Ni não foram detectados. Os resultados foram discutidos com base na Resolução 357/05 CONAMA e Portaria 685/08 da ANVISA para água e peixe, respectivamente.

**Palavras chave:** Metais traço, Baía de São Marcos, água do mar, sedimento, peixes.

**Title:** Assessment of Environmental Impacts caused by trace in water, sediments and b in a São Marcos Bay, São Luís – Maranhão.

**Author:** Janyeid Karla Castro Sousa

**Supervisor:** Prof<sup>a</sup> Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Gouveia de Souza

## Abstract

---

The present work shows an assessment of the environmental conditions of São Marcos Bay in the trace metal (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al and Mn) levels in water, sediment and fish. For this evaluation three points of collections were selected in the proximities of the Itaqui port, considering the drought and rain periods and the tide conditions. Physico-chemical parameters of the water were evaluated, such as: pH, temperature, salinity and conductivity. The results for these analyses showed that just the salinity (30‰) presented a value below the minimum indicated to characterize as saline water. The other parameters are in agreement with the expected for this type of water. The ecotoxicity test in the water of the Bay demonstrated poisonous effects in all sampling points, therefore confirmed the presence of substances that influence on the system in São Marcos Bay. The quantification of Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al and Mn metals was carried out with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique while Anodic Stripping Voltammetry with mercury film electrode was used to determine the other metals that were not quantified by ICP-OES in water samples. Fe and Al concentrations were the most abundant elements in water and sediment with 5,41 and 7,82 mg L<sup>-1</sup> average in water for Fe and Al, respectively and 3427 and 4200 mg L<sup>-1</sup> maximum for Fe and Al in sediments. For the fish samples only the Pb, Cd and Ni metals were not detected. The CONAMA 357/05 resolution was used for water results discussion and ANVISA 685/08 for the fish results discussion.

**Key words:** Trace metal, São Marcos Bay, sea water, sediment, fish.

<i>Resumo</i> _____	ix
<i>Abstract</i> _____	x
<i>Lista de Figuras</i> _____	xi
<i>Lista de Tabelas</i> _____	xii
<b>1. Introdução</b> _____	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b> _____	<b>5</b>
2.1 Objetivo Geral_____	5
2.2 Objetivos Específicos_____	5
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> _____	<b>6</b>
3.1 Caracterização da área de estudo_____	6
3.2 Metais traço em sistemas aquáticos_____	10
3.2.1 Ecotoxicologia de metais e seus compostos_____	12
3.3 Metais-traço em sedimentos_____	14
3.4 Metais-traço em peixes_____	16
<b>4. Parte Experimental</b> _____	<b>20</b>
4.1 Amostragem_____	20
4.2 Coleta das amostras_____	22
4.3 Procedimento Experimental_____	22
4.3.1 Análise físico-química da água_____	22
4.3.2 Quantificação dos nutrientes inorgânicos em água_____	23
4.3.3 Avaliação ecotoxicológica da água_____	24
4.3.4 Preparo das amostras de água para determinação de metais_____	24
4.3.5 Análise granulométrica para sedimentos_____	25
4.3.6 Preparo das amostras de sedimentos para determinação de metais _____	25
4.3.7 Características biométricas dos peixes_____	26
4.3.8 <i>Preparo das amostras de peixes para determinação de metais</i> _____	26
4.3.9 <i>Determinação do teor de carbono residual</i> _____	27

4.3.10	Quantificação dos metais traço	28
4.3.10.1	Quantificação dos metais por ICP-OES	28
4.3.10.2	Quantificação simultânea dos metais Cu, Pb, Zn e Cd por voltametria de redissolução usando eletrodo de filme de mercúrio	29
4.3.11	Estudo de correlações	29
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>32</b>
5.1	Parâmetros físico-químicos em água	32
5.2	Quantificação dos nutrientes ( $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) em água	36
5.3	Avaliação ecotoxicológica em água	41
5.4	Quantificação de metais traço em água por ICP-OES	43
5.5	Quantificação simultânea dos metais Cu, Pb, Zn e Cd em água por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de mercúrio	46
5.6	Análises dos sedimentos	53
5.6.1	Caracterização granulométrica dos sedimentos	53
5.6.2	Quantificação dos metais traço em sedimentos por ICP-OES	54
5.7	Estudo de peixes da Baía de São Marcos	58
5.7.1	Características biométricas dos peixes	58
5.7.2	Determinação do carbono residual	59
5.7.3	Quantificação de metais em Peixes	61
5.7.4	Comparação do teor de metais entre tecido e estômago de peixes	65
5.8	Estudos Estatísticos	66
5.8.1	Limites de detecção e quantificação	67
5.9	Estudo de correlações	68
<b>6.0</b>	<b>Conclusões</b>	<b>75</b>

## Referências Bibliográficas

### Anexo

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Localização de Área de estudo _____	9
<b>Figura 2</b> - Terminal Portuário de Ponta da Madeira _____	10
<b>Figura 3</b> - Terminal Portuário de Itaqui _____	10
<b>Figura 4</b> - Localização dos pontos de amostragem _____	23
<b>Figura 5</b> - Gráficos relacionando pH e salinidade na água da Baía de São Marcos em período de chuvoso (pontos P1 a P5) e período de estiagem (pontos P6 a P10) _____	36
<b>Figura 6</b> - Gráficos relacionando salinidade e condutividade na água da Baía de São Marcos em período de chuva (pontos P1 a P5) e período de estiagem (pontos P6 a P10) _____	37
<b>Figura 7</b> - Níveis de $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Si(OH)}_4$ em água da Baía de São Marcos _____	41
<b>Figura 8</b> - Níveis de metais Fe, Al e Mn na água da Baía de São Marcos nas duas estações de amostragens. Concentrações expressas em $\text{mgL}^{-1}$ _____	47
<b>Figura 9</b> - Filme de mercúrio depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo em 15 mL de $\text{LiCl } 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ _____	49
<b>Figura 10</b> - Voltamograma de adição padrão para Cu ( $1,27$ a $3,81 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ ), Pb ( $4,14 \cdot 10^{-3}$ a $1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ ), Zn ( $1,31$ a $3,92 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$ ) e Cd ( $2,25$ a $6,74 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ ) para determinação simultânea em amostras de água do mar _____	50
<b>Figura 11</b> - Curva de adição padrão para determinação de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (Zn) _____	51
<b>Figura 12</b> - Níveis de Cu, Zn, Fe, Al e Mn em sedimentos da Baía de São Marcos nos dois períodos de coleta: chuvoso (S1) e seca (S5) _____	58
<b>Figura 13</b> - Curva analítica usada para determinação do teor de carbono residual nas amostras de peixes _____	62
<b>Figura 14</b> - Comparação dos valores encontrados para as amostras de tecido e estômago de peixes _____	67

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 1</b> - Identificação dos pontos de amostragem_____	23
<b>Tabela 2</b> - Programa de aquecimento do forno de microondas para digestão de amostras de peixes (tecido e estômago)_____	28
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros operacionais do ICP-OES para determinação dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn em água, sedimento de peixes da Baía de São Marcos_____	29
<b>Tabela 4</b> - Comprimentos de onda dos metais analisados por ICP-OES_____	30
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros operacionais para determinação simultânea de Cu, Pb, Zn e Cd em amostras de água do mar usando filme de mercúrio_____	32
<b>Tabela 6:</b> Resultados das análises físico-químicas da água da Baía de São Marcos_____	34
<b>Tabela 7</b> - Resultados da quantificação de nutrientes minerais em água da Baía de São Marcos_____	39
<b>Tabela 8</b> - Curvas analíticas obtidas para determinação de $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ em amostras de água da Baía de São Marcos por Espectrofotometria do Uv-Vis_____	42
<b>Tabela 9</b> - Resultados da inibição da luminescência da bactéria <i>Vibrio Fischeri</i> , após 30min de exposição da amostra para a primeira campanha_____	43
<b>Tabela 10</b> - Resultados da inibição da luminescência da bactéria <i>Vibrio Fischeri</i> , após 30min de exposição da amostra para a segunda campanha_____	43
<b>Tabela 11</b> - Resultados da quantificação de metais traços em amostras de água da Baía de São Marcos usando a técnica de ICP-OES_____	45
<b>Tabela 12</b> - Resultados da calibração para VRA usando filme de mercúrio_____	52
<b>Tabela 13</b> - Resultados da quantificação de metais traços em amostras de água da Baía de São Marcos usando a técnica de voltametria de	

redissolução anódica_____	53
<b>Tabela 14</b> - Composição granulométrica dos sedimentos_____	55
<b>Tabela 15</b> - Concentração dos metais Ni, Cr, Pb, Cu, Fe, Cd, Al e Mn em amostras de sedimentos por ICP-OES_____	57
<b>Tabela 16</b> - Tabela de dados biométricos das amostras de peixes coletadas em período de chuva na Baía de São Marcos_____	60
<b>Tabela 17</b> - Tabela de dados biométricos das amostras de peixes coletadas em período de seca na Baía de São Marcos_____	61
<b>Tabela 18</b> - Teor de carbono residual encontrado para amostras de peixe_____	63
<b>Tabela 19</b> - Valores de concentração dos metais obtidos por ICP-OES e amostra de peixe para a primeira campanha_____	64
<b>Tabela 20</b> - Valores de concentração dos metais obtidos por ICP-OES em amostra de peixe para a segunda campanha_____	65
<b>Tabela 21</b> - Curvas analíticas obtidas para determinação dos metais nas amostras de água, sedimentos e peixes por ICP-OES_____	68
<b>Tabela 22</b> - Limites de detecção e quantificação na análise de metais por ICP-OES_____	70



---

---

*Capítulo 1*

*Introdução*

## **1 INTRODUÇÃO**

A poluição marinha, conforme conceituada pelo art. 1º da Convenção das Nações Unidas sobre Direito do Mar, significa a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou de energia no meio marinho, incluindo os estuários, sempre que a mesma provoque ou possa vir a provocar efeitos nocivos, tais como danos aos recursos vivos e à vida marinha, riscos à saúde do homem, entraves de atividades marinhas e alteração da qualidade da água do mar, no que se refere à sua utilização (PORTO, 2000).

Os fatores responsáveis pelas alterações na qualidade da água podem ser decorrentes de contaminações de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas provenientes de várias fontes artificiais ou antrópicas, que podem ser de origem pontual, como lançamentos de esgotos urbanos e industriais, ou difusa, como deposição de resíduos sólidos, queima de combustíveis fósseis dentre outros.

A maior parte dos resíduos antropogênicos termina nos oceanos. Em geral, os tratamentos desses resíduos exigidos por lei são mínimos, mantendo-se a idéia de que diluição e dispersão protegem adequadamente as zonas costeiras (ZAGATTO, 2008).

Os estuários e as regiões costeiras são muito utilizados para a disposição de efluentes urbanos e industriais, acarretando a contaminação das águas e da vida marinha por diversos poluentes. Pode-se verificar, mundialmente, aumento nos níveis desses contaminantes, e essa constatação tem levado à formulação de estratégias para diminuir o impacto causado nesses ecossistemas que sustentam a maior parte da biodiversidade marinha, os principais recursos pesqueiros e as reservas mundiais. Do ponto de vista da saúde, o grau de contaminação desses ecossistemas pode colocar em risco a saúde das populações ribeirinhas

que utilizam essas águas tanto para a pesca quanto para o lazer (MAIA, 2006).

A intervenção humana pode ser considerada como a maior responsável pela magnitude e frequência da disposição dos metais, uma vez que a sua geração e utilização como subproduto nas atividades industriais ocorre em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis local e global, levando a um estresse contínuo na natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem (BRAYNER, 1998).

A descarga de metais traço em corpos aquáticos pode promover alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos, tanto do corpo receptor (VEGA, 1998), como do próprio metal (VELASQUEZ, 2002; WITTERS, 1998). Essas alterações podem ser divididas em duas amplas categorias: efeito do ambiente sobre o metal e efeito do metal sobre o ambiente. A primeira categoria enfatiza condições nas quais as águas receptoras podem influenciar o comportamento e a toxicidade dos metais. O efeito do metal na resposta biológica é enfatizado na segunda categoria. Dependendo das condições ambientais, o metal pode variar a densidade, a diversidade, a estrutura da comunidade e a composição das espécies de populações existentes no ambiente aquático. O grau de variação dependerá amplamente da concentração de metais na água e, igualmente, no sedimento. As mudanças nas características do meio aquático pelo aporte de espécies metálicas antropogênicas podem provocar efeitos deletérios à biota aquática. Considerando as interdependências entre os organismos aquáticos, estas modificações sempre proporcionam desequilíbrios ecológicos (HUDSON, 1998).

Os padrões de qualidade do ambiente aquático referem-se a um certo número de parâmetros capazes de refletir, direta ou indiretamente, a presença efetiva ou potencial de algumas substâncias ou microorganismos que podem comprometer essa qualidade, avaliando assim os impactos sobre a biota, decorrentes da atividade humana no

ambiente aquático. Dentre esses impactos estão a contaminação e introdução de substâncias tóxicas no ambiente aquático. (TUNDISI *et al.*, 1999).

As regiões costeiras são consideradas como áreas de transição entre os continentes e os oceanos, onde ocorrem as maiores variações físico-químicas e a maior taxa de retenção de sedimentos, poluentes, matéria orgânica e nutrientes oriundos do continente. O estudo da ciclagem de metais traço nessas regiões é de grande importância, uma vez que estas são consideradas as principais áreas fornecedoras de proteínas de origem marinha para uma parcela significativa da população (TORNAZELLI, 2003). Estas regiões são importantes fontes de produção primária para o desenvolvimento da ostreicultura, razão pela qual é importante gerar informações sobre a presença de metais traço que sejam tóxicos e acumulados por organismos marinhos, constituindo uma fonte de contaminação para o resto da cadeia alimentar (GÁRCIA *et al.*, 2006).

Na coluna d'água os teores de metais traço dissolvidos tendem a variar por várias ordens de magnitude ao longo do tempo e dos diferentes pontos de amostragem, o que se deve ao grande número de variáveis envolvidas na sua dinâmica, tais como variações diárias e sazonais no fluxo d'água, descargas locais de efluentes urbanos e industriais, variações de pH e condições redox, níveis de detergentes, salinidade e temperatura (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983). Apesar de tais variações, a determinação das concentrações dos metais dissolvidos na água constitui uma ferramenta útil na avaliação do grau de contaminação de um determinado ecossistema e tem sido utilizada por diferentes pesquisadores em todo o mundo (GARBARINO *et al.*, 1995; HURLEY *et al.*, 1995; HURLEY *et al.*, 1998; MARJANOVIC *et al.*, 1995; WATRAS *et al.*, 1995; SMITH *et al.*, 1996; MASTRINE *et al.*, 1999). Entretanto, a análise dos teores de metais dissolvidos na água deve ser sempre acompanhada pela análise de outros materiais (como exemplo sedimentos, biota).

Atualmente, é reconhecido que as concentrações totais de metais dissolvidos na água é, freqüentemente, insuficiente como indicador de toxicidade aos organismos aquáticos (TOKALIOGLU *et al*, 2000).

Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de metais traço em regiões costeiras fortemente industrializadas, no entanto poucos são os que se referem ao sistema estuarino da ilha de São Luís, principalmente na Baía de São Marcos (FURTADO, 2007).

A maior parte dos trabalhos existentes é sobre a geoquímica dos sedimentos e sobre a poluição hídrica na região costeira do Estado do Maranhão e estão concentrados na região do Golfão Maranhense, onde ocorre a maior densidade demográfica e onde se desenvolvem as principais atividades econômicas do Estado, muito embora existam atividades potencialmente poluidoras em outras regiões costeiras do Maranhão (MOCHEL, 2003).

---

---

*Capítulo 2*

*Objetivos*

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar as condições ambientais da Baía de São Marcos com relação aos níveis de metais traço em água, sedimento e peixes.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Analisar os parâmetros físico-químicos da água: condutividade, salinidade, pH e temperatura;

Quantificar os nutrientes inorgânicos dissolvidos ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{Si(OH)}_4$ ) nas amostras de água e dos metais traço Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe, Al e Mn em amostras de água, sedimento e peixes;

Avaliar os níveis de toxicidade de amostras de água por meio de bactérias luminescentes;

Realizar o ensaio de granulometria no sedimento para auxiliar na caracterização deste quanto aos níveis de metais;

Discutir os resultados com base na legislação vigente que regulamenta os limites permitidos do ponto de vista ambiental e toxicológico.

Fornecer fonte de dados para a caracterização da Baía de São Marcos com relação aos níveis de metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn.

---

---

*Capítulo 3*

*Revisão Bibliográfica*



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Caracterização da área de estudo**

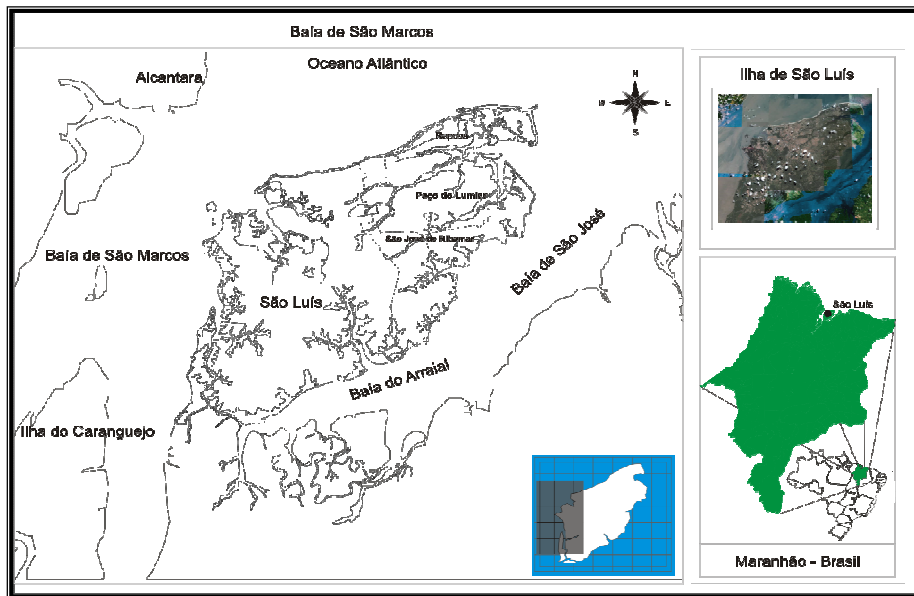
A Ilha de São Luís está situada no litoral setentrional brasileiro a 2°32'LS e 44°43'W, com uma área de 1.410,015 km<sup>2</sup>, e separada do continente pelo Estreito dos Mosquitos. É constituída por terras baixas, elevando-se a 32 m de altitude onde está localizada a cidade de São Luís, capital do Estado do Maranhão. Limita-se, ao norte, com o Oceano Atlântico; a oeste, com a Baía de São Marcos; a leste, com as Baías de São José de Ribamar e do Arraial e, ao sul, com o Estreito dos Mosquitos, (REBÊLO, 2001).

A Ilha de São Luís divide o Golfão Maranhense em duas partes (Figura 1), a primeira formada pela Baía de São Marcos (que recebe as contribuições dos rios Mearim, Pindaré e Grajaú) e a Segunda formada pela Baía de São José (que recebe contribuições dos rios Itapecuru e Munim).

A Baía de São Marcos é um estuário de aproximadamente 100 quilômetros de extensão. Está localizada na costa ocidental do Maranhão onde o clima é quente e úmido com temperatura média de 26 °C. O litoral tem grandes variações de marés, cujas máximas atingem 7,1 m (Março e Setembro) com variação media de 3,4 m (FURTADO, 2007).

A Baía de São Marcos é sujeita a marés oceânicas que chegam a atingir alturas superiores a 7,0 metros, sendo que ocorrem marés negativas, em parte do ano, de até - 0,4 m. As correntes de maré são relativamente fortes, atingindo velocidades de até 1,0 m.s<sup>-1</sup>. A direção predominante dos ventos é de Leste-Nordeste (E-NE), com intensidades máximas de 30 nós. Esta Baía é classificada como uma das mais

importantes do litoral brasileiro, onde atuam cerca de 30 empresas dentre elas a Companhia Vale do Rio Doce (VALE), Alumar e Petrobrás e é constituída por um sistema estuarino, na qual apresenta os mais diversos e complicados processos (ALCÂNTARA, 2005).



**Figura 1-** Localização de Área de estudo  
Fonte: Maplink (modificado)

A área de estudo para coleta das amostras ambientais foi a Baía de São Marcos nas proximidades da região Portuária do Itaqui onde estão localizados os portos de Ponta da Madeira e do Itaqui (Porto da Alumar) os quais desenvolvem importante atividade de transporte de minérios.

O Terminal Marítimo de Ponta da Madeira (Figura 2) é um porto privado pertencente à Companhia Vale do Rio Doce, adjacente ao porto de Itaqui, e defronte à Baía de São Marcos, no Maranhão, norte do Brasil. Destina-se principalmente à exportação de minério de ferro trazido do projeto Serra dos Carajás, no Pará. Esse terminal é constituído de um pier de acostagem para navios, um pátio descoberto de 125.000 m<sup>2</sup> para estoque de minério de ferro e manganês, e um silo horizontal para grãos com capacidade de 25.000 t.

O Porto do Itaqui (Figura 3) é um porto brasileiro localizado na cidade de São Luís (MA). É nacionalmente conhecida por possuir as maiores amplitudes de maré do Brasil, chegando à casa dos 8 metros (EMAP, 2009). O canal de acesso a esse porto possui profundidade natural mínima de 27 metros e largura aproximada de 1,8 Km.



**Figura 2:** Terminal Portuário de Ponta da Madeira (Fonte: Google):



**Figura 3:** Terminal Portuário de Itaqui (Fonte: Google)

No Porto do Itaqui encontra-se localizado o Terminal Alumar pertencente a Alcoa Alumínio S.A. – Billitan Metais e Alcan (Figura 3), onde atracam navios graneleiros em um cais de 252 m de comprimento (ANTAQ, 2009).

Construído na confluência do Estreito dos Coqueiros com o Rio dos Cachorros, na baía de São Marcos, o Porto da Alumar recebe aproximadamente 150 navios cargueiros por ano, com capacidade de até 50 mil toneladas. Após a expansão, o complexo portuário da Alumar receberá anualmente mais de 300 navios cargueiros, com capacidade de 75 mil toneladas.

No porto acontece o desembarque das matérias-primas e dos insumos usados na produção do alumínio (bauxita, coque, piche, carvão e soda cáustica). A operação de embarque do excedente de produção da alumina, também é realizada pelo Porto.

Este complexo portuário é composto por um cais de 260 metros de comprimento, defesa de atracação, dolfin Duque D'Alba (protetor de pilares), bóia de amarração e equipamentos de carga e descarga. A estrutura feita para armazenagem de materiais possui pátios descobertos com capacidade para 250.000 toneladas de bauxita e 75.000 toneladas de carvão, além de um tanque para estocagem de soda cáustica de 18.000m<sup>3</sup>, silos e galpões para 34.000 toneladas de coque calcinado, 8.000 toneladas de piche e 100.000 de toneladas de bauxita (ALUMAR, 2009).

A avaliação da qualidade da água de corpos hídricos é normalmente realizada considerando-se parâmetros e limites preconizados na Resolução CONAMA 357/05 (anexo 1). Nessa resolução os corpos d'água são classificados quanto à salinidade (água doce, salobra e salina) e enquadrados de acordo com seu uso. Para cada classe de enquadramento é apresentada uma relação de parâmetros químicos, físico-químicos e biológicos cujos respectivos limites devem ser atendidos. No entanto, a grande maioria dos corpos hídricos brasileiros não está enquadrada legalmente, seja em nível federal, estadual ou municipal. O Estado do Maranhão está incluído nesse caso. Assim, de acordo com os dados disponíveis para a região, as águas da Baía de São Marcos foram classificadas como salinas (salinidade igual ou superior a 30‰) (ECOLOGUS, 2006).

A oceanografia maranhense se apresenta com águas costeiras, estuarinas e interiores que constituem uma interface importante entre o oceano e o continente. No encontro das massas de água doce e salgada ocorrem os mais diversos e complicados processos químicos, principalmente quando se tem a presença de uma exuberante vegetação de manguezais. Cada sistema estuarino é único e caracteristicamente dependente, dentre outros fatores, das variáveis meteorológicas locais (vento, precipitação pluviométrica etc.), geomorfologia, descarga fluvial e amplitude de maré. Entretanto, a característica mais importante e comum

a todos os sistemas estuarinos é a mistura de água salgada com a água doce da bacia hidrográfica (LABOHIDRO, 2003).

Os ecossistemas estuarinos são um exemplo típico de baixa diversidade e alta produtividade, devido às grandes variações dos parâmetros ambientais que ocorrem em curto espaço de tempo, sendo reconhecidos como áreas altamente férteis, criadouros naturais de espécies continentais e marinhas (ROJAS, 1998).

### **3.2 Metais Traço em Sistemas Aquáticos**

A expressão "metais-traço", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos, "micronutrientes", "microelementos", entre outros. Designa-se metal traço o metal encontrado em baixas concentrações, em frações de massa em partes por milhão ou de ordem menor (DUFFUS, 2002). Outras definições podem estar relacionadas com grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  (ADRIANO, 1986; EGREJA, 1993; POVINELLI, 1987).

Os metais têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo. A presença de metais e outras substâncias inorgânicas tóxicas são atribuídas aos processos naturais, como o intemperismo das rochas e o carreamento de solos, e aos processos artificiais, os quais se relacionam aos resíduos das atividades antropogênicas. Além desses processos, deve-se considerar que a contaminação por metais pode ocorrer por fontes difusas, como aquelas originadas pela atmosfera, deposição sólida e lixiviação do solo, particularmente em áreas agrícolas, e fontes pontuais caracterizadas principalmente pelas emissões de efluente industriais, esgotos domésticos, depósito de lixo e despejos de mineração, (CAMPOS, 2002).

Os metais traço surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais traço podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo. Os metais traço constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde (CETESB, 2008).

A determinação de metais traço em água do mar é de grande importância, devido ao seu aspecto toxicológico e em função de sua cumulatividade na cadeia alimentar. Um dos metais traço abundantes no ambiente é o cobre, daí a preocupação em sua quantificação, para que esta esteja dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Apesar de alguns deles serem essenciais aos seres vivos, como magnésio, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto e molibdênio (atuando em diversos processos fisiológicos, ainda que em baixas concentrações), em altas concentrações geralmente podem ser tóxicos (SKURIHIN, 1989). Outros metais como mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e níquel, não têm função biológica conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos (GREENPEACE, 2006). A toxicidade, no entanto, depende de vários fatores que influenciam a disponibilidade da substância aos organismos, incluindo a fonte, a taxa de emissão, a concentração, transporte, fase de desenvolvimento e os processos bioquímicos de cada organismo (ALVES, 1999).

### **3.2.1 Ecotoxicologia de metais e seus compostos**

Em águas, a poluição pode causar alterações nas características físicas (cor, turbidez, temperatura, viscosidade, sabor, odor), químicas (DQO, pH, força iônica, OD, sais minerais, grau de toxicidade, dureza), biológicas (espécies de fitoplâncton, zooplâncton, ausência de bactérias), de tal modo que não reúna as condições necessárias para a utilização a qual estava destinada quando no seu estado natural.

Os metais traço, compostos orgânicos e material particulado em suspensão são alguns poluentes que têm prioridade em estudos de monitoramento de meio ambiente. A poluição por metais traço pode ocorrer por qualquer uma das fontes de poluição, mas, principalmente através dos efluentes industriais (SILVA, 2000).

Segundo ZAGATTO (2008) a especiação de metais traço nos ecossistemas aquáticos compreende a distribuição de varias formas físico-químicas nos compartimentos (coluna d'água e seus particulados suspensos, sedimentos, águas intersticial). Os metais podem estar presentes nas seguintes formas: Livre e dissolvida (metálicos, mono e polivalentes - hidratados); complexada, fraca ou fortemente, pela matéria orgânica dissolvida (geopolímero, ácidos húmicos e fúlvicos); complexos solúveis, na fração de lipídios presentes na água; adsorvido nas partículas coloidais e particulados orgânicos e inorgânicos suspensos na água, especialmente nas argilas que são partículas finamente divididas e com alta reatividade e insolubilizada, usualmente como sulfetos e carbonatos.

A existência dessa miríade de espécies torna, em termos práticos, impossível a discriminação de espécies individuais pelas varias metodologias físico - químicas usualmente empregadas, sendo possível apenas a identificação de grupos de espécies com propriedades físicas, químicas e biológicas similares, o que já constitui um ponto útil na identificação e quantificação dos efeitos deletérios dessas espécies às diferentes formas da biota. Decorre daí a grande importância dos

conhecimentos da especiação ou partição dessas espécies para a avaliação ecotoxicológica de sistemas aquáticos.

A concentração de metais traço em águas naturais é inevitável devido ao processo de industrialização e urbanização. Entre os metais de maior importância toxicológica e ecotoxicológica em ambientes aquáticos estão o chumbo, níquel, mercúrio e cádmio (CAMACHO *et al.*, 2006).

Do ponto de vista ambiental, o primeiro e mais importante processo que ocorre após o aporte de um metal em um sistema aquático é exatamente o da partição do íon entre as fases dissolvidas e particuladas. A complexação e a adsorção do cátion são governadas, respectivamente, pela presença dos materiais dissolvidos e particulados, tendo influencia tanto na biodisponibilidade, quanto na eventual toxicidade à biota deste sistema (BEZERRA, 2002).

Nos ambientes aquáticos, alguns metais sofrem bioacumulação e biomagnificação (no caso do mercúrio) através da cadeia alimentar. Desta forma, mesmo em baixas concentrações na água, estes metais podem ser acumulados numa magnitude de até 1000 vezes, por certos organismos. Estudos em espécies de moluscos e peixes revelam a capacidade destes em acumular metais traço, principalmente nas vísceras e tecidos. Algumas espécies de moluscos são usadas como bioindicadores pela capacidade de acumular grandes quantidades de metais traço (SILVA, 2000).

Os organismos que vivem no ambiente aquático captam e acumulam o chumbo existente na água e no sedimento. Fatores como, temperatura, salinidade e pH, assim como níveis de ácido húmico e algínico influenciam esses processos. No meio aquático, por exemplo, a maior quantidade de chumbo está presente no sedimento, e uma fração menor dissolvido na água (OGA, 2003).

Os metais podem reagir com proteínas e com DNA e RNA, afetando processos metabólicos e induzindo a mudanças fisiológicas. Também podem causar inibição enzimática e produzir mudanças nas taxas de decomposição catalítica de metabolismos (ROJAS, 1998).



Um dos testes usados para verificação da inibição enzimática de uma bactéria é o teste de toxicidade usando como bioindicador a *Vibrio fischeri* (enterobactéria, Gram negativa, pertencente à família Vibrionaceae) (HARMEL, 2004).

A bioluminescência produzida por esta bactéria marinha é a base para vários bioensaios de toxicidades, onde é utilizada para avaliar a toxicidade de água contaminada dentre outros. Nesse sistema, a toxicidade é avaliada medindo até que ponto a substância causa inibição sobre a emissão de luz pelas bactérias (JENNINGS, 1999).

Segundo Froehner *et al* (2002), o ensaio de inibição de bioluminescência com *Vibrio fischeri*, com um tempo de incubação de 30 minutos, é um bioensaio unificado e mundialmente utilizado para determinar toxicidade de substância pura, efluentes, etc. Este ensaio não é somente descrito como rápido, sensível e fácil de executar, mas também com sendo um bioensaio de custo relativamente baixo, podendo ser recomendado como um valioso método de teste em controle de poluição de água.

### **3.3 Metais Traço em Sedimentos**

No ambiente aquático, o compartimento considerado mais significativo na concentração de metais é representado pelos sedimentos e, por esse motivo, são muito utilizados como material de amostragem, tanto em pesquisa de prospecção mineral como em estudos ambientais (AXTMANN e LUOMA, 1991). Ao refletirem a qualidade do sistema e o desenvolvimento histórico de parâmetros hidrológicos e químicos são particularmente úteis na identificação, no monitoramento e no controle de fontes de poluição (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984). Com relação às fontes antrópicas, vários estudos têm registrado elevada concentração de metais nos sedimentos, causada por fontes industriais (RAMAMOORTHY e RUST, 1978; RULE, 1986; SINGH *et al.*, 1997). Além dessas, os esgotos

domésticos são importantes fontes contaminação por metais (RUBIN, 1976, NTEKIM *et al.*, 1993).

Os sedimentos desempenham um papel importante no tocante ao destino de xenobióticos em ambientes aquáticos, pois refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traço, mas também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes. (BALLS, 1989).

Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, afetando a qualidade da água, levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica. (RADI, 1988).

Segundo Radi (1988), os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Assim sendo, a determinação de metais-traço em sedimentos permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos vivos estão sujeitos.

Vários metais são constituintes naturais dos sedimentos (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e etc.). Concentrações destes metais nos sedimentos dos rios, geralmente refletem a ocorrência e abundância de certas rochas ou depósitos mineralizados, na área de drenagem do rio e tem sido à base de muitos métodos extensamente usado na prospecção geoquímica. Atualmente, no entanto, a contribuição antropogênica de certos metais traço, para o meio ambiente, iguala ou excede a quantidade removida pelo intemperismo. Uma grande parte das descargas

antropogênicas de metais traço, que entram nos estuários é rapidamente absorvida sobre o material particulado e removido para o sedimento de fundo, no entanto, existe a dificuldade para determinar a medida da concentração de metais em sedimentos estuarinos por não se saber se os metais presentes são naturais ou de enriquecimento antropogênico. Essa dificuldade se origina do fato de que os metais ocorrem naturalmente em sedimentos e suas concentrações variam amplamente com o tipo de sedimento e sua granulometria (DE GROOT *et al.*, 1976).

Os metais pesados, em grande concentração, merecem maior atenção, principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos. Nos últimos anos, tem aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (RIBEIRO *et al.*, 2008).

### **3.4 Metais Traço em Peixes**

Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, sendo que a avaliação deste parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. O material particulado, tanto em suspensão como na forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro na análise da dinâmica e distribuição de metais, visto que uma grande parte dos elementos transportados na água está associada a essas partículas. Os moluscos, especialmente os bivalves, fornecem um panorama localizado sobre a contaminação do ambiente em que vivem, pois são organismos relativamente sedentários, passando quase que a vida toda em um mesmo local. Por fim, os peixes podem ser considerados organismos integradores, pois, em virtude do hábito

migratório de grande parte das espécies, podem acumular poluentes distribuídos por todas as regiões por onde passam.

As populações de peixes estão entre os principais recursos potencialmente exploráveis nas zonas costeiras, destacando-se pela expressiva fonte de suprimento alimentar de proteínas e biomassa disponível, assim como pelo interesse comercial (PEREIRA e SOARES, 2002).

Os efeitos nocivos dos metais traço e de metalóides na biota do meio marinho têm sido reconhecidos. Peixes, crustáceos e moluscos são bons indicadores da contaminação do meio marinho, uma vez que ocupam diferentes níveis tróficos e pode mostrar grandes fatores de bioacumulação (NEFF, 2002).

Metais traço são continuamente lançados no ambiente aquático por via natural ou antropogênica, causando assim sua contaminação. Cd e Pb, ainda que em baixas concentrações, podem causar sérios efeitos tóxicos aos organismos. Isto justifica o número crescente de estudos que tratam da determinação e quantificação destes metais em diferentes espécies da fauna aquática.

A biota aquática é capaz de concentrar metais traço em várias ordens de grandeza acima das concentrações encontradas na coluna d'água, e os processos de biocumulação fazem com que os contaminantes atinjam concentrações consideradas tóxicas para a biota e para o homem. Esse problema é maximizado, pois a persistência dos metais no ambiente mantém os níveis de exposição ao longo do tempo, mesmo depois de interrompidas as emissões.

Visto que os organismos aquáticos tendem a acumular metais traço e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de contaminação dentro da cadeia trófica. No caso de peixes, a ingestão de alimentos e água é a rota principal de entrada de contaminantes nesses organismos. Animais filtradores como os mexilhões, filtram vários litros de água por hora, e conseqüentemente

podem concentrar de 10 a  $10^5$  vezes vários contaminantes em seus tecidos, com relação à água do mar (WIDDOWS E DONKIN, 1992).

As análises de água e sedimentos são importantes para avaliação da contaminação ambiental por metais traço em sistemas fluviais, mas não fornecem dados reais sobre a disponibilidade dos elementos aos organismos aquáticos. Desta forma, é necessário correlacionar os poluentes químicos, o ambiente em que estes poluentes se encontram e são liberados bem como a biota presente no ecossistema a ser analisado (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008).

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com a avaliação das matrizes água, sedimento e material biológico para caracterização de ambientes aquáticos com relação aos níveis de metais traço como o realizado por TOMAZELLII (2003). Ela realizou um estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em água (teores dissolvidos e particulados), sedimento de fundo e peixes em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo (Alto Paranapanema, Peixe, Aguapeí, São José dos Dourados, Mogi-Guaçu e Piracicaba). Os resultados mostraram baixas concentrações de Cd e Pb na coluna d'água tanto nas formas dissolvidas quanto particuladas. No sedimento de fundo foram encontrados baixos teores de chumbo na fração trocável (<1%) e altas concentrações de cádmio para esta fração (até 76%). Em algumas amostras de água e sedimento de fundo foram encontradas elevadas concentrações de mercúrio. Nos peixes concentrações de Cd e Pb foram encontradas abaixo de 0,05 e 0,08  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. A autora atribui os altos teores encontrados para algumas amostras como resultantes de fontes difusas não pontuais.

Outros estudos envolvendo apenas uma das matrizes também são utilizados. O trabalho de Onofre e colaboradores (2007), descreve uma caracterização do sedimento lamoso do manguezal da região de São Francisco de Conde (SFC) e Madre de Deus (MD), situados na porção norte da Baía de Todos os Santos com relação aos metais Cd, Cu, Pb, Ni e

Zn. As concentrações encontradas Cd < 0,10 mg Kg<sup>-1</sup>, Cu de 0,45 mg Kg<sup>-1</sup> a 10,27 mg Kg<sup>-1</sup>, Pb de 1,36 mg Kg<sup>-1</sup> a 21,14 mg Kg<sup>-1</sup>, Ni de 0,66 mg Kg<sup>-1</sup> a 28,62 mg Kg<sup>-1</sup> e Zn de 4,68 mg Kg<sup>-1</sup> a 37,12 mg Kg<sup>-1</sup> indicam que os teores dos metais estão em níveis referenciados como aqueles que não devem apresentar efeitos adversos à biota, exceto aos organismos bentônicos que ingerem partículas.

ALMEIDA, et al , (2008) avaliaram os níveis de concentrações de metais Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em quatro espécies de peixes costeiros (*Paralichthys brasiliensis* , *Stellifer brasiliensis*, *Micropogonias furnieri* e *Orthopristis ruber* ) no litoral sudeste do Brasil, capturadas em Arraial do Cabo, Macaé, Atafona, Vitória e São Sebastião. Os resultados mostraram que a concentração média de Ba, Pb, Mn, Ni, Cd e V estiveram abaixo do limite de detecção, enquanto que o Al, o Cu, o Fe, e o Zn foram detectados em algumas regiões do estudo. O Cr foi o único metal que apresentou valores acima do Valor Máximo Permitido pelo Ministério da Saúde. O pesquisador conclui que as quatro espécies estudadas apresentaram valores que podem ser considerados como livres de contaminação pelos metais Al, Fe, Mn, Ba, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Cd e V, com exceção do Cr., apesar da atividade portuária de locais como Vitória e São Sebastião.

FURTADO ((2007), determinou metais Cu, Pb, Zn, Ni e Co em água da Baía de São Marcos, São Luís - MA. Intervalos de 0,016 a 0,054 mg.L<sup>-1</sup> para Cu, 0,0480 a 0,0877 mg.L<sup>-1</sup> para Ni, 0,0061 a 0,016 mg.L<sup>-1</sup> para Co, 0,0085 a 0,093 mg.L<sup>-1</sup> para Pb e de 0,0032 a 0,0088 mg.L<sup>-1</sup> para Zn. De acordo com o estudo realizado pela pesquisadora os valores de cobre estão todos acima do valor máximo permitido pela legislação, demonstrando que existe a biodisponibilidade deste contaminante neste ambiente. Os demais não demonstram concentrações preocupantes para o meio.

---

---

*Capítulo 4*

---

---

*Parte Experimental*

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Amostragem**

As coletas das amostras foram realizadas considerando os dois períodos do ano: período de chuva e de estiagem. A primeira campanha foi realizada no mês de abril de 2008 (pico de período chuvoso) e a segunda no mês dezembro de 2008 (final do período de seca).

Foram selecionados três pontos de coletas caracterizados como pontos 1, 2 e 3, representados respectivamente por P1, P2 e P3 (Figura 4). Em cada ponto foram coletadas duas amostras considerando as marés enchente (E) e vazante (V). Uma exceção foi o ponto 3 onde só foi possível a coleta em maré vazante, totalizando, portanto, cinco amostras para cada campanha.

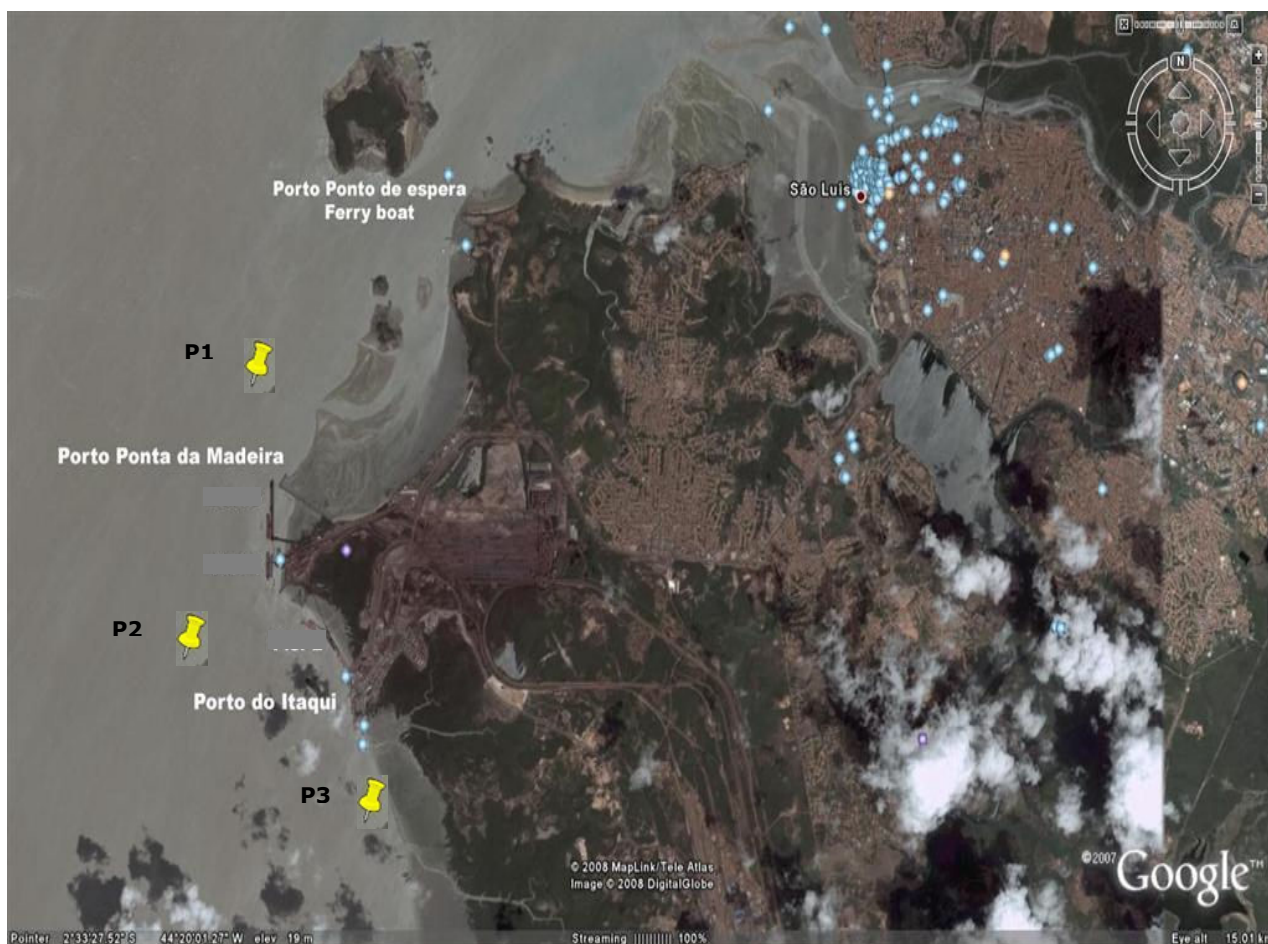
O ponto P1 localiza-se à montante do Porto de Ponta da Madeira, o ponto P2 localiza-se entre os dois portos (Itaqui e Madeira) e o ponto P3 localiza-se a jusante do Porto de Itaqui. Esses pontos foram escolhidos por estarem localizados no complexo portuário do Itaqui, onde estão localizados os dois grandes portos da Baía de São Marcos (o porto de Itaqui e o de Ponta da Madeira) e onde há uma enorme atividade econômica, principalmente manejo de minérios.

O posicionamento dos pontos de coleta foi registrado com o uso de sistemas Global Positioning System – GPS modelo GPS 2000 XL da Magellan. As coordenadas de cada ponto de coleta estão listadas na Tabela 1 e representadas na Figura 4.



**Tabela 1:** Identificação dos pontos de amostragem.

PONTO	COORDENADAS (GRAUS)		MARÉ
	SUL	OESTE	
<b>P1-E</b>	2.31.530	44.21.340	Enchente
<b>P2-E</b>	2.34.530	44.23.040	Enchente
<b>P3-V</b>	2.33.220	44.22.510	Vazante
<b>P2-V</b>	2.34.530	44.23.040	Vazante
<b>P1-V</b>	2.31.530	44.21.340	Vazante

**Figura 4:** Localização dos pontos de amostragem

Fonte: Google Earth modificado

## **4.2 Coleta das amostras**

Para a coleta da água do mar utilizou-se um recipiente de plástico resistente com capacidade para 5 litros de onde foram tiradas alíquotas e transferidas para frascos de polietileno devidamente identificados. Nas amostras destinadas à quantificação de metais adicionou-se 1mL de ácido nítrico P.A. para sua conservação. Às amostras destinadas para análise de nutrientes foram filtradas com membrana de acetato celulose 0,45  $\mu\text{m}$  e em seguida congeladas.

Foram coletadas cinco amostras de água para cada campanha considerando a situação da maré (vazante e enchente).

As amostras de sedimentos coletadas foram de sedimento de fundo. A coleta foi realizada com auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo Van Veen, específica para sedimentos que foram armazenadas em sacos plásticos devidamente identificadas e acondicionadas em isopor com gelo. Foi coletada uma amostra para cada um dos três pontos fazendo-se um total de três amostras de sedimento para cada campanha, referente aos pontos 1, 2 e 3.

A coleta dos peixes foi feita com redes específicas para pesca. Após serem coletadas as amostras foram acondicionadas em gelo até a chegada ao laboratório. Em seguida, as amostras foram separadas por espécies, e verificados os dados biométricos.

Para cada campanha foram coletados cerca de nove indivíduos de várias espécies diferentes.

## **4.3 Procedimentos experimentais**

### ***4.3.1 Análises físico-químicas da água***

Para a medida de temperatura nas amostras utilizou-se um termômetro Celsius de filamento de mercúrio com divisões de 0,1°C.

Para determinação da condutividade utilizou-se o condutivímetro DM31 da Digimed.

A determinação da salinidade nas amostras foi realizada com o auxílio de um refratômetro modelo 211.

O pH das amostras foram medidos usando-se um pHmetro marca Analion modelo PM 608.

#### **4.3.2 Quantificação dos nutrientes inorgânicos em água**

Na determinação dos nutrientes ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ), usou-se o método espectrofotométrico. As leituras foram efetuadas em triplicatas no espectrofotômetro UV-vis CARY 50, VARIAN usando curva de calibração.

A quantificação do nitrito/nitrato fundamenta-se na dosagem dos íons nitritos obtidos por redução quantitativa dos íons nitratos presentes na amostra. A redução do nitrato foi efetuada pela passagem da amostra por uma coluna redutora preenchida por cádmio com rendimento de 96% tratados com uma solução cúprica. Para esta determinação construiu-se uma curva de calibração com padrões 0,03; 0,062; 0,124; 0,186; 0,248; 0,31  $\text{mg L}^{-1}$  de nitrito de sódio e as leituras foram efetuadas no comprimento de onda de 540 nm (STANDARD METHODS, 1998).

Para quantificação do fosfato construiu-se uma curva analítica com intervalo de 0,052; 0,103; 0,206; 0,412; 0,612  $\text{mg L}^{-1}$  à partir de padrão de fosfato ácido de potássio. O método utilizado foi o da reação desses íons com molibdato de amônio em meio ácido e as medidas foram efetuadas no comprimento de onda de 880 nm (STANDARD METHODS, 1998).

Para quantificação de silicato construiu-se a curva com padrões de 0,048; 0,096; 0,192; 0,48; 0,672; 0,96  $\text{mg L}^{-1}$  do padrão de hexaflúor silicato di-sódico. As medidas de silicato foram efetuadas pela reação com

molibdato acidificada no comprimento de onda de 810 nm (STANDARD METHODS, 1998).

24

### **4.3.3 Avaliação Ecotoxicológica da água**

Para a avaliação ecotoxicológica as amostras foram filtradas para testar a reação da água com o cepo bacteriano *Vibrio fischeri* (Biolum <sup>®</sup> LYO – 05, Ubiotech) e as leituras foram realizadas em um luminômetro de tubo único FB14 Berthold.

Para reativação da biomassa, utilizou-se o mesmo protocolo destinado à análises feitas com Luminômetro Lumistox (Hach) descrito por Harmel (2004).

O processo de reativação da bactéria aconteceu primeiramente por ressuspensão das células liofilizadas em solução salina (NaCl) 2% gelada. Primeiramente, foi adicionado 1 mL da solução de reativação e em seguida deixou-se em repouso por aproximadamente 20 minutos no frasco Biolum <sup>®</sup> LYO – 05. Homogeneizou-se o conteúdo agitando-se suavemente com movimento rotatórios, passado este tempo, verteu-se todo o conteúdo do frasco Biolum <sup>®</sup> LYO – 05 em 12 mL de solução salina 2%. As leituras foram efetuadas tomando-se uma alíquota de amostragem numa razão de 1:1 amostra/bactéria. (HARMEL, 2004).

Neste trabalho foi realizado apenas o ensaio agudo onde as leituras foram realizadas em tempos de 0 e 30 min, após a exposição do organismo à amostra, sendo a comparação de luminescência realizada entre a luminescência inicial e a final.

### **4.3.4 Preparo das amostras de água e determinação de metais**

As amostras de água para determinação dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn foram filtradas em filtros 0,45 µm de acetato celulose e digeridas por decomposição nítrico-perclórica, segundo

Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (1998). As medidas dos metais foram realizadas em Espectrômetro de emissão óptica<sup>25</sup> com plasma indutivamente acoplado. A análise foi acompanhada por uma amostra em branco. O analisador voltamétrico Autolab PGSTAT302 foi utilizado para detecção dos metais que não foi possível ser detectados por ICP-OES e para esta análise as amostras foram também filtradas em filtros 0,45 µm de acetato celulose e acidificadas com ácido nítrico a pH 2,0

#### **4.3.5 Análise granulométrica para sedimentos**

A análise Granulométrica em sedimentos é o processo que visa definir, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, o peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise (CARVALHO, 1965). A análise granulométrica pode ser realizada por peneiramento, quando temos solos granulares como as areias, por sedimentação, no caso de solos argilosos, ou pela combinação de ambos os processos.

Neste trabalho foi usado o método da pipeta (lamoso) da fração <0,062 mm para verificar a granulometria das amostras da Baía de São Marcos.

#### **4.3.6 Preparo das amostras de sedimentos para determinação de metais**

Para a abertura das amostras de sedimento inicialmente foi necessário a secagem da amostra que ficou em estufa à temperatura de 65°C por aproximadamente 18 h. Em seguida, triturou-se com auxílio de grau ágata e passou-se em uma peneira comum. Pesou-se 200 mg da amostra em bloco de teflon e adicionou-se 5 mL de água régia invertida (3HNO<sub>3</sub>:1HCl) e 2 mL de ácido fluorídrico (HF). Deixou-se em repouso durante 12 horas e em seguida, aqueceu-se em bloco digestor com

frascos vedados por 3 horas à 120°C. Esfriou-se e diluiu-se para 25 mL com água purificada. Nesse sistema de abertura de amostra fo 26 acompanhada uma amostra em branco (QUINÁGLIA, 2006).

#### **4.3.7 Características Biométricas dos peixes**

As características biométricas realizadas foram: identificação da espécie, massa (peso), sexo, tamanho total e tamanho padrão.

A massa do peixe foi quantificada usando-se uma balança semi-analítica marca ACCLAB, modelo L-series série LT- 320 com precisão 0,001g.

A identificação do sexo das espécies foi efetuada através da parte genital do peixe. E, com uma régua comum, foi possível estabelecer o tamanho total e padrão de cada amostra.

Dentre as espécies coletadas foram selecionadas nove amostras para a realização desse estudo. A amostragem foi realizada considerando a espécie e o sexo dos peixes.

Para o estudo cerca de 5 cm do tecido muscular (parte comestível) de cada uma das amostras foram tirados usando material cirúrgico e em seguida foram levados para secagem em estufa à 70 °C por 18 horas para a retirada da umidade. Após esse período, as amostras foram pesadas (aproximadamente 200 mg) e levadas para digestão em sistema fechado (microondas). Para análise dos metais em estômago de peixe, apenas duas amostras de cada campanha foram usadas. A escolha dessas espécies ocorreu de forma aleatória.

#### **4.3.8 Preparo das amostras de peixes para determinação de metais**

Para a abertura das amostras de peixes inicialmente foi necessário a secagem das amostras em estufa para a perda de umidade. Em seguida, foram transferidos 200 mg do tecido muscular para frascos de quartzo,

adicionou-se 2 mL de ácido nítrico 65% v/v (MERCK) e 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% v/v (MERCK). A digestão foi feita de acordo com o programa de temperatura da Tabela 2 em um forno de microondas marca Anton Paar modelo Multiwave 3000 (MAGARELLI *et al.*, 2003). O mesmo procedimento foi aplicado para digestão das quatro amostras de estômago de peixe. Para abertura dessas amostras foi acompanhado uma amostra em branco.

**Tabela 2:** Programa de aquecimento do forno de microondas para digestão de amostras de peixes (tecido muscular e estômago).

Potência (W)	tempo (min)	Ventilação
100-500	4	1
800	4	1
0	4	1
800	4	1
0	4	1
800	2	1
0	15	3

#### **4.3.9 Determinação do Carbono Residual**

A eficiência da digestão em sistema fechado (de amostra de peixes) foi avaliada através da quantificação do teor de carbono residual, nas amostras digeridas, que foi monitorado no comprimento de onda de 193,03 nm na configuração radial, com condições experimentais mostradas na Tabela 3. Uma curva analítica foi usada com concentrações: 0,05; 0,10; 0,25; 0,5 e 2,5% m/v de C a partir de uma solução de 5% m/v de uréia (REAGEN) preparada em meio 10% HNO<sub>3</sub> 65 v/v (MERCK).

Um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, Perkin Elmer, Optima 4300 Series foi utilizado para esta análise.

Para avaliação do carbono residual em amostras de peixes foram usadas duas amostras em duplicata da mesma espécie sendo uma do tecido muscular e a outra do estômago.

Os parâmetros operacionais para análise em ICP-OES estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Parâmetros operacionais do ICP-OES para determinação de carbono residual em amostras de peixes da Baía de São Marcos.

Parâmetro	
Potência da fonte de radiofreqüência	1100 W
Fluxo do nebulizador	0,8 mL min <sup>-1</sup>
Fluxo gás auxiliar	15 Lmin <sup>-1</sup>
Fluxo gás do plasma	1,8 L min <sup>-1</sup>
Fluxo do gás da amostra	0,8 L min <sup>-1</sup>
Número de replicatas	3
Módulo de integração	Área

#### **4.3.10 Quantificação dos Metais Traço**

##### *4.3.10.1 Quantificação dos metais por ICP-OES*

A quantificação dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn foi realizada usando-se um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, Perkin Elmer, Optima 4300 Series.

As curvas de calibração foram preparadas com 1,0, 5,0, 10,0 e 12,0 mg·L<sup>-1</sup> (ppm) para todos os elementos, com leitura dos metais nos comprimentos de ondas indicados na Tabela 4, em configuração radial, com os mesmos parâmetros operacionais utilizados para determinação de carbono residual (Tabela 3 ).



**Tabela 4:** Comprimentos de onda dos metais analisados por ICP-OES.

<b>Elemento</b>	<b>Comprimento de Onda (nm)</b>
Cu	324,7
Pb	217,0
Zn	213,8
Cd	214,4
Ni	221,6
Fe	238,5
Al	308,2
Mn	259,3

As análises de água e sedimentos foram acompanhadas por amostras de referência padrão de alta pureza para água do mar (CRM-SW) e sedimento marinho (CRM-MS-S).

Para as amostras de água, os metais com concentração abaixo do limite de detecção do ICP-OES foram quantificados por Voltametria de Redissolução Anódica usando eletrodo de filme de mercúrio.

#### *4.3.10.2 Quantificação Simultânea dos metais Cu, Pb, Zn e Cd por Voltametria de Redissolução com Eletrodo de Filme de Mercúrio.*

Para deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi adaptado um método desenvolvido por Oliveira *et al* (2004) que determinou metais em etanol.

Inicialmente foi necessária a limpeza da superfície do eletrodo. O eletrodo usado para este experimento foi de carbono vítreo. A etapa de limpeza aconteceu manualmente com o polimento da superfície em suspensão de alumina 0,45  $\mu\text{m}$ . Logo em seguida, o eletrodo foi lavado com água purificada e deixado em banho de ultrassom por 20 min para a

retirada das possíveis partículas de alumina que possam ter ficado na superfície do eletrodo.

De acordo com a proposta de Oliveira *et al* (2004) foi realizada uma otimização da quantidade de mercúrio adicionado à célula eletroquímica, para a determinação de metais em água do mar. Utilizou-se 30, 60, 90 e 120  $\mu\text{L}$  de solução padrão de Hg(II)  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  diluída a um volume final de 15 mL com uma solução de LiCl  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Após esta etapa a solução foi deaerada com nitrogênio durante 20 minutos para remoção do oxigênio e em seguida um potencial de deposição de  $-900 \text{ mV}$  foi aplicado ao sistema por 20 minutos, utilizando agitação mecânica.

Após formação do filme, o eletrodo foi lavado com água deionizada e colocado na amostra para a determinação dos metais cobre, chumbo, zinco e cádmio, simultaneamente, de acordo com os parâmetros operacionais listados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Parâmetros operacionais para determinação simultânea de Cu, Pb, Zn e Cd em amostras de água do mar usando filme de mercúrio.

Parâmetros	
Potencial inicial	-900 V
Potencial final	1000 V
Potencial de depósito	-900 V
Tempo de depósito	1200 s
Tempo de equilíbrio	15 s
Amplitude	0,025 V
Sensibilidade	1 mA

#### **4.3.11 Estudo de Correlações**

Análise dos componentes principais (PCA) foi aplicada aos resultados para avaliar a similaridade das amostras de águas e sedimentos nas diferentes campanhas realizadas na Baía de São Marcos considerando o valor das diversas variáveis medidas. A PCA gera gráficos de escores que permite verificar as correlações utilizando a distância Euclidiana, onde novos eixos, que são ortogonais entre si, correspondem ao chamado componente principal (PC). Além do gráfico de escore, PCA fornece um gráfico de pesos capaz de determinar a extensão com que uma determinada variável contribui para formação de um eixo específico. Neste trabalho, foi usado o programa unscrambler, versão 9.2.

A PCA foi aplicada no caso das águas a uma matriz formada nas linhas pelas amostras (P1 enchente e vazante, P2 enchente e vazante e P3 vazante) correspondente as duas campanhas, e as colunas formadas pelas quatorze variáveis (pH, salinidade. (%), condutividade. (mS. cm<sup>-1</sup>), temperatura (°C), NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Si(OH)<sub>4</sub>, Fe, Al, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd). Para o sedimento foi utilizado nas linhas às amostras de três pontos de coleta referente às duas campanhas, e na coluna doze variáveis (areia, silte grosso, silte médio, silte fino, silte muito fino, argila, Cu, Zn, Cd, Fe, Al, Mn). O tipo de pré-processamento usado foi o auto-escalamento devido à diferença de magnitude entre elas.

---

*Capítulo 5*

---

*Resultados e Discussão*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Parâmetros físico-químicos em água

Os resultados das análises físico-químicas feitas para cada amostra de água em estudo estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultados das análises físico-químicas da água da Baía de São Marcos.

Ponto de Amostragem		Parâmetros físico-químicos analisados			
		pH	Salinidade (‰)	Condutividade (mS.cm <sup>-1</sup> )	T°C
Campanha I	P1-E	8,00	27,00	33,50	28,90
	P2-E	7,97	26,00	32,70	30,70
	P3-V	7,94	26,00	32,40	30,10
	P2-V	7,97	25,00	32,30	29,80
	P1-V	7,97	26,00	32,70	29,40
Campanha II	P1-E	7,81	39,00	42,60	31,50
	P2-E	7,80	38,00	41,70	31,50
	P3-V	8,01	37,00	41,40	31,70
	P2-V	7,90	37,00	40,80	32,00
	P1-V	7,83	38,00	41,80	32,00

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 observa-se que o pH das amostras encontram-se num intervalo entre 7,80 a 8,01, caracterizando um pH ideal para este tipo de ambiente, uma vez que encontra-se dentro do intervalo de no mínimo 6,50 a no máximo de 8,50 estabelecido pela Resolução CONAMA Nº 357/05 para águas salinas de classes 2.

Os pontos de amostragem relativos ao período chuvoso (campanha I) apresentam salinidade igual a 25‰ de mínimo e 27‰ de máximo para os pontos P2-V e P1-E, respectivamente. Para este parâmetro, citando a resolução 357/05, os valores maiores que 30‰ são considerados ambientes salinos, portanto, todas as amostras coletadas em período de chuva possuem salinidade menor que a citada pela referida resolução, com características salobras. A Baía de São Marcos, por ser um grande estuário, recebe muita influência de água doce principalmente em época de chuva onde há uma constante mistura de água do mar com água de rios, o que provavelmente ocasiona uma diminuição da sua salinidade.

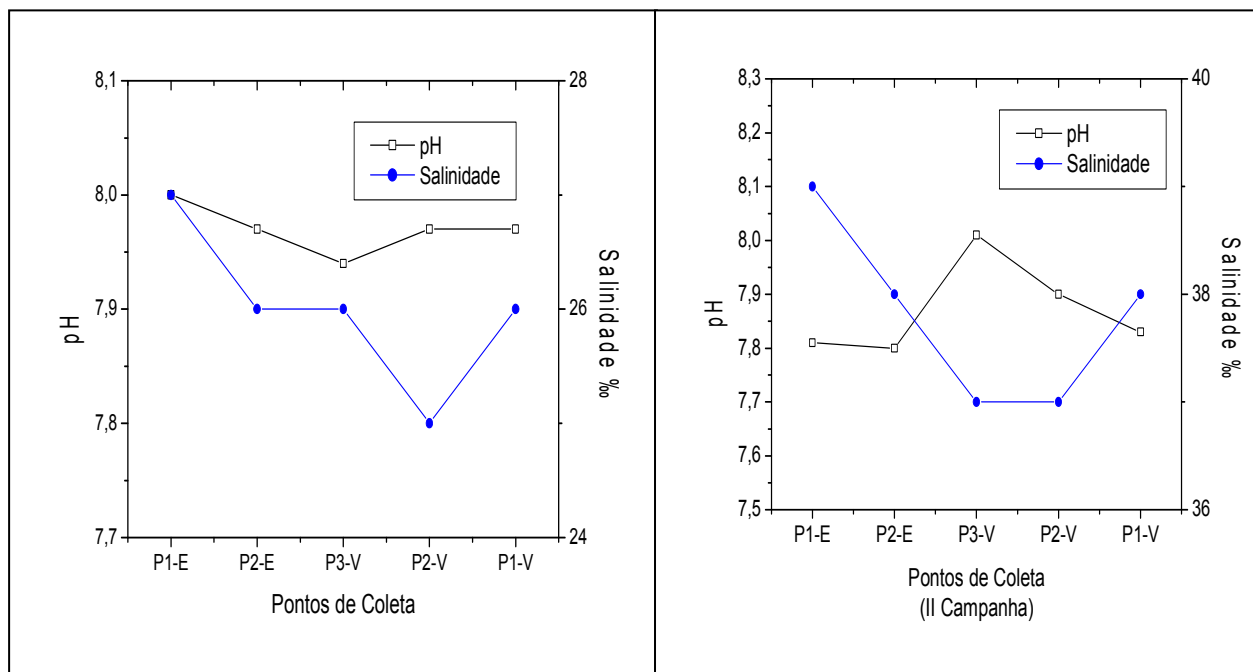
Para as amostras coletadas em época de estiagem (campanha II), a salinidade variou entre 37‰ a 39‰ apresentando-se maiores valores para o ponto à montante do Porto de Ponta da Madeira (P1-E) e menor para os pontos P3-V e P2-V que ficam à jusante do Porto de Itaqui e entre os dois Portos, respectivamente.

No período chuvoso a Baía de São Marcos se caracteriza como um ambiente polialino por ter apresentado salinidade entre 25 a 27‰ e no período de estiagem (seco) como um ambiente eualino por ter registrado salinidade entre 37 a 39‰, de acordo com o sistema de Veneza (AMINOT e CHAUSSEPIED, 1983). Nos períodos chuvosos, o aporte de água dos rios que desembocam no golfo maranhense acrescido do volume de chuvas no próprio corpo de d'água da baía, contribuem para baixar os níveis de salinidade. Entretanto, nos horários de marés de enchentes e vazantes os valores de salinidade também se alternam, devido aos fluxos vindos do oceano maior e dos estuários e rios.

A medida de condutividade apresentou uma variação entre 32,60 a 42,60 mS.cm<sup>-1</sup>. A maior condutividade foi registrada para o ponto P1-E da segunda campanha, localizado à montante do Porto de Ponta da Madeira que registrou também a maior salinidade. Por outro lado, o ponto localizado entre os dois portos P2-V da primeira campanha foi o que apresentou condutividade mais baixa dentre os pontos entorno dos

portos.

As relações entre pH e salinidade para os dois períodos estão graficamente representadas na Figura 5.



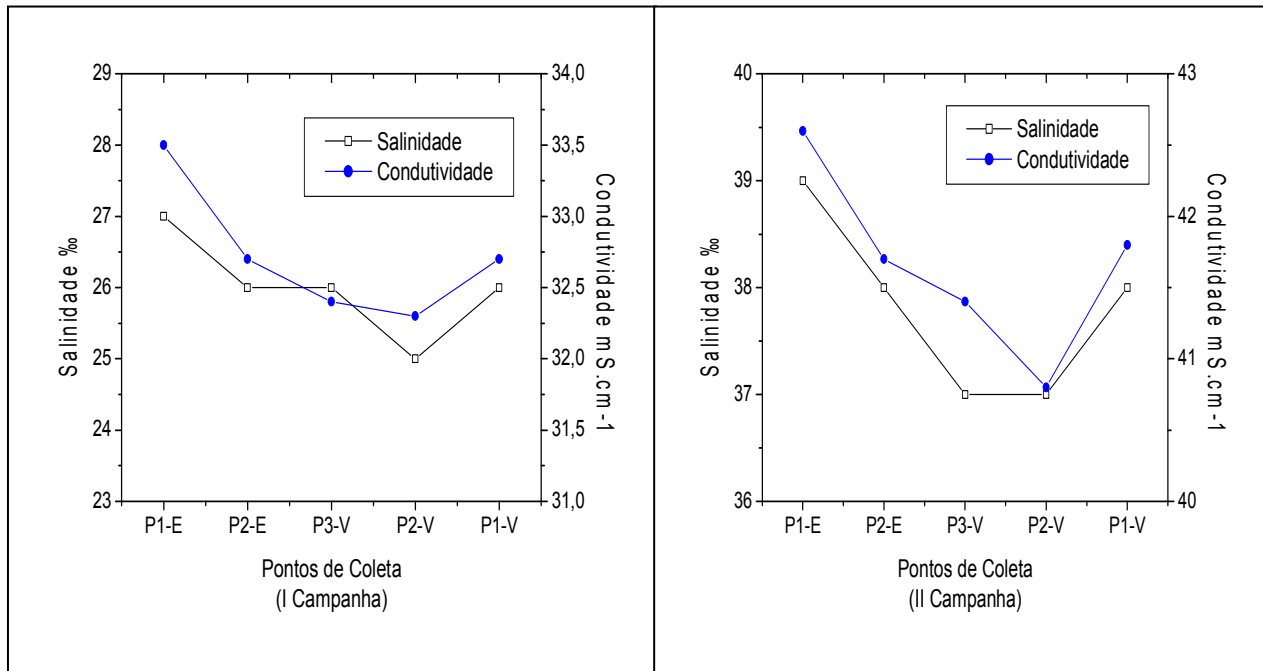
**Figura 5:** Gráficos relacionando pH e salinidade na água da Baía de São Marcos em período chuvoso e período de estiagem nos três pontos de coleta (maré vazante e enchente).

De acordo com a Figura 5 percebe-se que o pH variou de 7,80 a 8,01 em toda a amostragem, entretanto, a cada campanha individualmente, essa variação foi pequena e quase sempre mais alta na maré enchente.

A salinidade teve comportamento semelhante ao do pH em relação ao comportamento da maré (geralmente valores maiores para os dois parâmetros na maré enchente). Como observa-se na Figura 5 a salinidade foi quase sempre mais crescente na maré enchente e muito maior no período de seca que em período chuvoso. Explicação para isto se dá em razão de maior evaporação, maior intrusão salina e menor precipitação

pluviométrica (regime de chuva mais baixos) para período de estiagem (Aminot e Chaussepied, 1983).

A Figura 6 apresenta os gráficos da relação entre a salinidade e a condutividade



**Figura 6:** Gráficos relacionando salinidade e condutividade na água da Baía de São Marcos em período de chuva e períodos de estiagem (pontos P1 a P3, maré vazante e enchente).

A variação da condutividade ocorreu semelhante à da salinidade, mostrando assim uma relação positiva (Figura 6). A única exceção é o ponto P3-V do período chuvoso que apresentou um comportamento diferente dos demais pontos de toda amostragem.

A condutividade pode representar uma medida indireta da concentração de poluentes uma vez que é dependente das concentrações iônicas e da temperatura e indica também a quantidade de sais existentes na coluna d'água. Observando-se os gráficos apresentados na Figura 6 nota-se que em período de estiagem, coincidindo com o máximo de evaporação, a condutividade apresenta valores mais elevados que em período de máxima precipitação pluviométrica (período chuvoso), podendo



ser atribuído tanto à salinidade encontrada nesse período quanto às temperaturas mais elevadas nesse período registrando média de 31,74°C.

## 5.2 Quantificação dos nutrientes ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Si(OH)}_4$ ) em água.

A Tabela 7 revela valores das concentrações de nitrito/nitrato, silicato e fosfato em  $\text{mg.L}^{-1}$  nas amostras de água da Baía .

**Tabela 7:** Resultados da quantificação de nutrientes minerais em água da Baía de São Marcos.

AMOSTRA		Concentração de nutrientes ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		
		$\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{Si(OH)}_4$
Campanha I	P1-E	2,59	15,63	9,44
	P2-E	5,07	31,16	9,91
	P3-V	4,40	20,22	15,62
	P2-V	3,98	12,52	7,32
	P1-V	1,36	28,68	15,48
Campanha II	P1-E	4,62	18,82	8,98
	P2-E	2,28	15,13	12,43
	P3-V	0,80	20,22	13,85
	P2-V	2,94	12,52	5,23
	P1-V	2,27	17,63	15,48

De acordo com os dados apresentados na Tabela 7 observa-se que concentrações mais altas de nitrito/nitrato foram encontradas para o ponto localizado nas proximidades do Porto de Ponta da Madeira (P2-E e P1-E) e as menores concentrações para o ponto que fica localizado entre os dois Portos (P3-V).

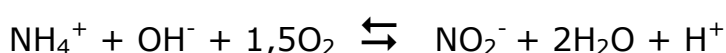
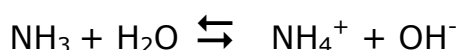
Nesse estudo, sendo as concentrações de nitrito foram quantificadas através da redução do nitrato, as concentrações são apresentadas em forma da soma das duas espécies de nitrogênio principalmente devido às

concentrações de nitrito serem muito baixas em relação às de nitrato, portanto, as concentrações expressas em forma de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  são praticamente referentes ao nitrato.

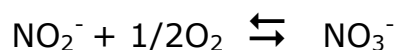
A Resolução 357/05 CONAMA indica no máximo uma concentração de  $0,70 \text{ mg L}^{-1}$  para nitrato e  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$  para nitrito em ambientes salinos. Analisando-se as concentrações de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  na Baía de São Marcos nota-se que todos os pontos estão acima do valor máximo permitido por esta resolução.

O nitrito é um indicador de poluição ambiental juntamente com o nitrato, portanto, a água da Baía de São Marcos demonstra uma alta disponibilidade desses contaminantes nestes pontos.

Uma das razões da presença de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  na baía de São Marcos pode ser definida pelos processos biogeoquímicos, tendo início, por exemplo, na decomposição das células fitoplanctônicas que liberam para o meio marinho os micronutrientes que compõem seus protoplasmas. A amônia ( $\text{NH}_3$ ) liberada do protoplasma reage com água, produzindo íon amônio que, através do processo de nitrificação, forma o nitrito (SILVA, 2004). As reações representam esses processos:



O nitrato pode ser produzido à partir da oxidação do nitrito de acordo com a representação:



De acordo com os resultados expostos na Tabela 7, observa-se que os valores encontrados para silicato apresentaram um mínimo de  $5,23 \text{ mg L}^{-1}$  (P2-V da segunda campanha) e um máximo de  $15,62 \text{ mg L}^{-1}$  (P3-V da primeira campanha). O comportamento deste parâmetro é praticamente conservativo, isto é, está sujeito apenas a processos físicos de diluição de águas fluviais de maior concentração em silício com águas costeiras

marinhas de baixos teores do mesmo. A principal fonte de silício para estuário são águas fluviais de lavagem pelas chuvas das áreas adjacentes.

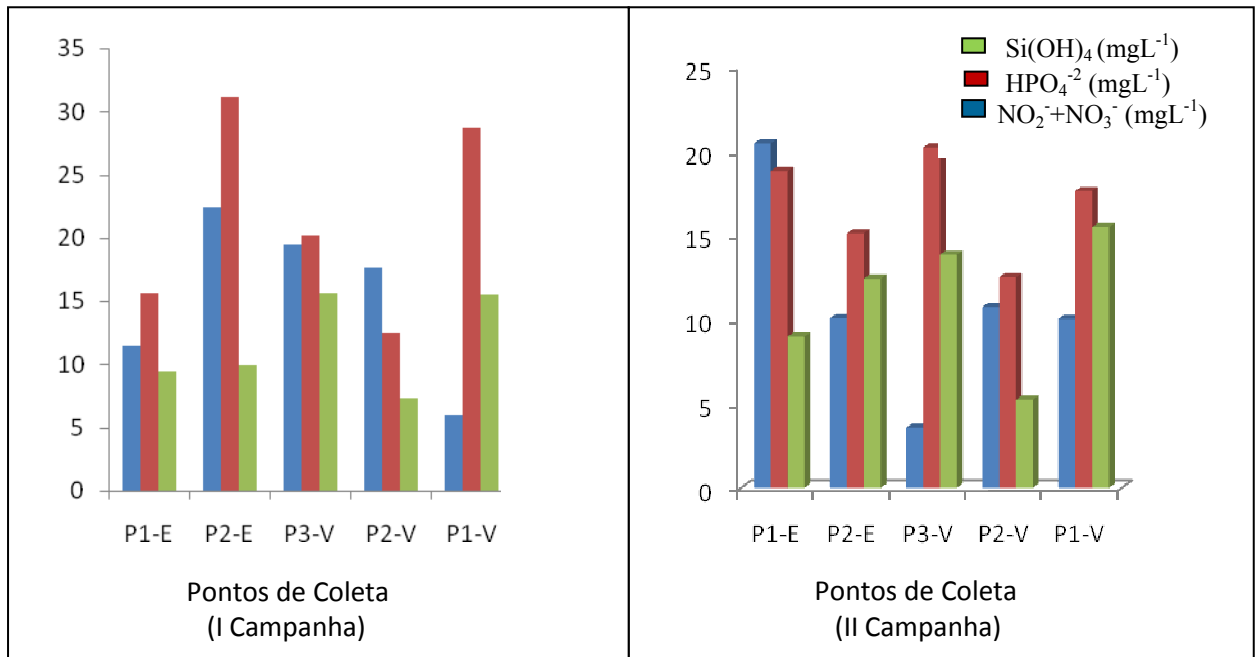
A concentração de silicatos nos oceanos é baixa, chegando a cerca de  $2,8 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$  de silício. Em zonas costeiras e em regiões estuarinas, as concentrações são maiores, em média cerca de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . O silício não representa um poluente em grande potencial (AMINOT e CHAUSSEPIED, 1983).

A presença de fosfato na Baía de São Marcos também é bem evidente como mostra os dados da Tabela 7. As maiores concentrações foram registradas para os pontos P2-E (primeira campanha) e as menores para o ponto P2-V (segunda campanha).

Os maiores reservatórios de fósforo são as rochas fosfáticas sedimentares formadas em eras geológicas, e a decomposição destas por fenômenos de erosão gradativa libera fosfatos, os quais entram nos ecossistemas e são ciclados. Grande parte desse fósforo mineral é levada por lixiviação aos oceanos.

Em sistemas aquáticos, fosfatos são aportados na forma de fertilizantes, detergentes, anticorrosivos, efluentes domésticos, aditivos, etc. Esta espécie cicla por meio de cadeias alimentares, voltando ao solo como restos mortais ou como excrementos (principalmente de aves marinhas). Tem ele função relevante na produtividade aquática e na qualidade de águas interiores, devido aos fenômenos de eutrofização, excessivo crescimento de algas, o que altera a troca de matéria e energia entre os compartimentos (litosfera, hidrosfera e atmosfera) com a conseqüente deteriorização dos mananciais. (ROCHA *et al.*, 2004)

A Figura 7 apresenta o gráfico relacionando os nutrientes inorgânicos analisados ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ ) na água da Baía de São Marcos para melhor visualização do comportamento desses nutrientes nos dois períodos de coleta.



**Figura 7:** Níveis de NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Si(OH)<sub>4</sub> em água da Baía de São Marcos.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 7 o fosfato foi o mais abundante de todos os nutrientes quantificados nos dois períodos de campanha, a única exceção foi o ponto P2-V da primeira campanha.

A distribuição do fosfato em ambientes estuarinos ocorre em função das características gerais de cada estuário, em particular, determinadas por fatores relacionados à sua própria gênese e morfologia, e condições hidrodinâmicas, físico-químicas, biológicas e climáticas locais (BARCELLOS, 2003).

A presença de compostos de nitrogênio nas formas de nitrito e nitrato aparece em todos os pontos de coleta sendo que o ponto P2 da campanha 1 foi o que apresentou as maiores concentrações desses compostos assim também como o fosfato.

O silicato apresenta comportamento semelhante em quase todos os pontos, com exceção do ponto P2-V da segunda campanha. Este apresentou também concentrações baixas de nitrito, nitrato e fosfato dentre as amostras estudadas.

No pH da água do mar (cerca de 8,2), o silício dissolvido encontra-se num percentual de 95% sob a forma de ácido ortossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) e

5% sob a forma ionizada  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Ele tem sua origem, principalmente, no intemperismo de silicatos, especialmente dos aluminossilicatos.

Os dados analíticos das curvas de calibração usadas na determinação dos nutrientes estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Curvas Analíticas obtidas para determinação de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Si(OH)}_4$  em amostras de água da Baía de São Marcos .

<b>Nutriente</b>	<b>Curva Analítica</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Nitrito +Nitrato	$A = 0,0544.c - 0,0001$	0,9987
Fosfato	$A = 0,450c + 0,0125$	0,9938
Silicato	$A = 0,0264c + 0,0135$	0,9989

### 5.3 Avaliação Ecotoxicológica da Água

A Tabela 9 expõe os resultados obtidos para inibição da bactéria *Vibrio fischeri*.

**Tabela 9:** Resultados da inibição da luminescência da bactéria *Vibrio Fischeri*, após 30min de exposição da amostra para a primeira campanha.

<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO (URL/s)</b>		558408,30
<b>LUMINESCÊNCIA DE CADA AMOSTRA</b>	P1-E	124,20
	P2-E	125,20
	P3-V	327,00
	P2-V	129,50
	P1-V	107,40
<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO (URL/s) APÓS 30 min</b>		105576,20
<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO APÓS 30 MIN DE CONTATO COM AS AMOSTRAS (URL/s)</b>	P1-E	9486,40
	P2-E	9589,90
	P3-V	20616,90
	P2-V	17976,70
	P1-V	18847,00

**Tabela 10:** Resultados da inibição da luminescência da bactéria *Vibrio Fischeri*, após 30min de exposição da amostra para a segunda campanha.

<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO (URL/s)</b>		633428,17
<b>LUMINESCÊNCIA DE CADA AMOSTRA</b>	P1-E	101,5
	P2-E	124,2
	P3-V	114,7
	P2-V	410,9
	P1-V	87,5
<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO (URL/s) APÓS 30 min</b>		101735,33
<b>LUMINESCÊNCIA DO ORGANISMO APÓS 30 MIN DE CONTATO COM AS AMOSTRAS (URL/s)</b>	P1-E	6199,44
	P2-E	3991,55
	P3-V	31443,05
	P2-V	17756,43
	P1-V	27626,86

De acordo com os resultados fornecidos em RLU/s (Unidade relativa de luz por segundo), observa-se que houve uma significativa inibição da luminescência do organismo após 30 min de exposição das amostras (Tabelas 9 e 10). Observa-se ainda que tanto em período de chuva quanto em período de seca os pontos de coleta localizados nas proximidades do Porto da Madeira (P1-E, P2-E) são os que apresentam as maiores inibições.

No ambiente natural, grande número de xenobióticos potencialmente tóxicos está presente. Cada um deles pode estar em um nível que, por si só, não consegue causar malefícios, mas a interação com outras substâncias pode acarretar um dano grande ao ambiente. Um caminho pelo qual isto pode ocorrer é por meio da produção de derivados mais tóxicos (AZEVEDO, 2004).

Neste estudo foram observados efeitos tóxicos em todos os pontos de amostragem, com estes resultados pode-se afirmar que há presença de substâncias que isoladamente ou em sinergia, demonstram alguma influência sobre o sistema de ensaio.

Várias são as substâncias capazes de causar esse efeito, dentre elas estão os compostos clorados, benzeno, hidrocarboneto e os metais pesados.

## 5.4 Quantificação de Metais Traço em Água por ICP-OES

A quantificação de metais traço realizada nas amostras de água da baía de São Marcos está apresentada na Tabela 11.

**Tabela 11:** Resultados da quantificação de metais traço em amostras de água da Baía de São Marcos usando a técnica de ICP-OES.

AMOSTRA		Concentração de metais (mg.L <sup>-1</sup> )							
		Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Fe	Al	Mn
Campanha I	P1-E	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	4,66 ±2,10 <sup>-3</sup>	7,96 ±0,020	0,04 ±2,5.10 <sup>-4</sup>
	P2-E	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,82 ±5,10 <sup>-3</sup>	10,40 ±7.10 <sup>-3</sup>	0,060 ±2,5.10 <sup>-4</sup>
	P3-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	4,00 ±3,10 <sup>-3</sup>	6,64 ±3.10 <sup>-2</sup>	0,02 ±2,5.10 <sup>-4</sup>
	P2-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,12 ±3,5.10 <sup>-3</sup>	6,24 ±2.10 <sup>-2</sup>	0,04 ±2,5.10 <sup>-4</sup>
	P1-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	6,42 ±7,10 <sup>-3</sup>	7,88 ±3.10 <sup>-2</sup>	0,06 ±2,5.10 <sup>-4</sup>
Campanha II	P1-E	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,95 ±8,10 <sup>-2</sup>	17,55 ±1,43	< LD
	P2-E	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,60 ±9,10 <sup>-2</sup>	36,32 ±6,8	< LD
	P3-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,70 ±3,10 <sup>-2</sup>	14,90 ±1,25	< LD
	P2-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,92 ±3,10 <sup>-2</sup>	13,75 ±1,34	< LD
	P1-V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,46 ±5,10 <sup>-2</sup>	23,15 ±1,98	< LD
	*LD	0,012	0,04	0,104	0,09	0,07	0,010	4. 10 <sup>-3</sup>	0,014
CONAMA 357/05 Salina/Classe 2		0,0007	0,21	0,12	0,04	0,07	-	-	-

\*LD : Limite de detecção



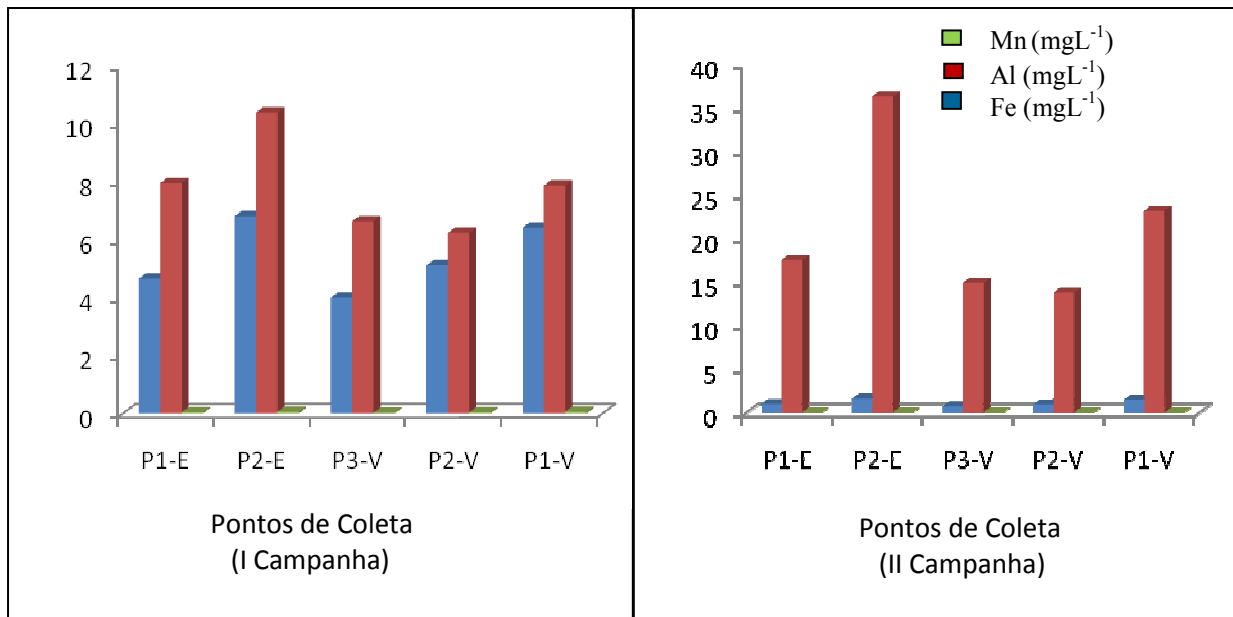
De acordo com os resultados expressos na Tabela 11, os únicos elementos que conseguiram ser quantificados pela técnica usada foram Fe, Al e Mn, os demais ficaram abaixo do limite de detecção, sendo, portanto, quantificados por outra técnica de maior sensibilidade.

Dentre os metais quantificados, ferro e alumínio foram os de maiores concentração com média de 5,41 mg L<sup>-1</sup> e 7,82 mg L<sup>-1</sup> respectivamente para a primeira campanha (período chuvoso) e de 1,13 mg L<sup>-1</sup> e 21,13 mg L<sup>-1</sup> para ferro e alumínio na segunda campanha (período de estiagem). Para manganês, as concentrações encontradas variaram entre 0,02 a 0,06 mg L<sup>-1</sup> em período chuvoso (campanha I). Já em período de seca (campanha II) as concentrações (pontos 1 a 5) encontraram-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

A resolução CONAMA para água salina de classe 2 não estabelece uma concentração máxima para manganês, porém, fazendo-se uma comparação com o valor máximo permitido (VMP) para esse analito pela classe 1 de água salina, observa-se que em nenhum dos pontos de coleta as concentrações encontradas ultrapassam esse valor.

É importante ressaltar que os dois portos, cujos pontos de amostragem estão localizados em suas proximidades, apresentam grande atividade de manejo de minérios de ferro e manganês (porto de Ponta da Madeira) e alumínio (porto do Itaqui).

A Figura 8 apresenta o teor em termos de quantidade dos metais ferro, alumínio e manganês nos pontos coletados.



**Figura 8:** Níveis dos metais Fe, Al e Mn na água da Baía de São Marcos nas duas estações de amostragens. Concentrações expressas em mg L<sup>-1</sup>.

De acordo com as concentrações dos metais (Figura 8) observa-se que o alumínio apresenta-se também em maior quantidade em período de seca enquanto que o ferro apresenta maiores concentrações no período de chuvoso. No ponto P2-E da segunda campanha (localizado entre os dois portos) o alumínio foi o que apresentou os maiores teores (36,32 mg L<sup>-1</sup>) e os demais pontos apresentaram concentrações bastante significativas.

Na primeira campanha, os resultados para esses três metais apresentaram poucas variações, sendo também o alumínio o metal com as maiores concentrações.

A Resolução CONAMA 357/05 (classe 2/água salina) não faz referência a valores considerados prejudiciais ao ambiente para ferro e alumínio, contudo, os valores encontrados apresentam concentrações muito relevantes e já não sugerem apenas níveis background. O valor encontrado para manganês encontram-se em níveis baixos não

fornecendo assim uma preocupação com a presença desse analito na água da baía de São Marcos.

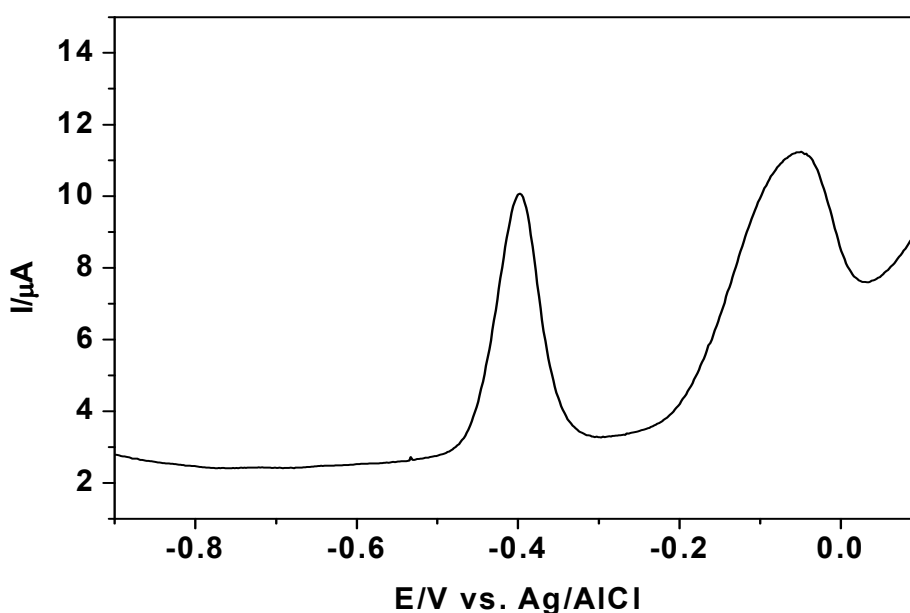
Furtado (2007), quantificou ferro em água da Baía de São Marcos e os resultados encontrados apresentam intervalos de concentração bem próximos aos encontrados neste estudo. Um intervalo de concentração de 3,3 a 7,2 mg.L<sup>-1</sup> foi encontrado no trabalho desenvolvido por Furtado.

### **5.5 Quantificação simultânea dos metais Cu, Pb, Zn e Cd em água por Voltametria de Redissolução Anódica com Eletrodo de Filme de Mercúrio.**

Os metais que encontraram-se abaixo do limite de detecção do ICP-OES foram quantificados por Voltametria de Redissolução Anódica usando-se eletrodo de filme de mercúrio. Os resultados para a otimização e calibração desse procedimento estão apresentados nas Figuras 09 e 10 e na Tabela 11.

#### *5.5.1 Formação do filme de mercúrio*

Para a quantificação dos metais por filme de mercúrio foi necessário inicialmente a formação do filme na superfície do eletrodo de carbono vítreo. A Figura 10 mostra o voltamograma do filme de mercúrio formado na superfície desse eletrodo.

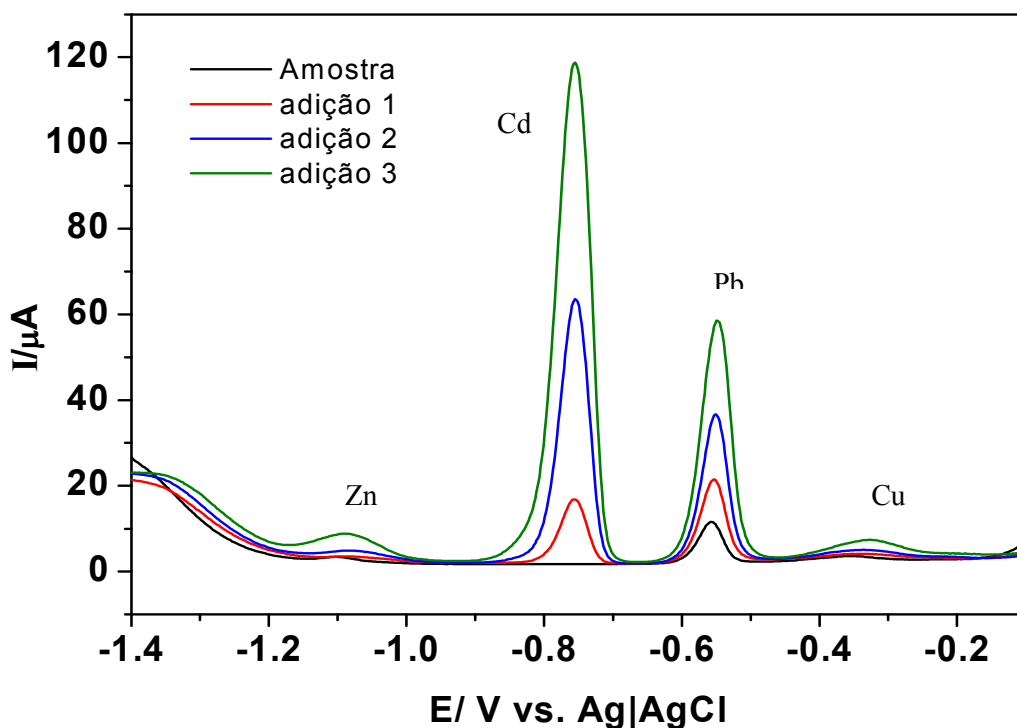


**Figura 9:** Filme de mercúrio depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo em 15 mL de LiCl  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A Figura 9 apresenta a formação do filme de mercúrio, caracterizada pela presença de dois picos na região de potencial entre 500 e 150 mV. De acordo com o trabalho desenvolvido por Oliveira, *et al* (2004), esses dois picos caracterizam a formação do filme na superfície do eletrodo com quantidade suficiente para a quantificação simultânea dos metais Cu, Pb, Zn e Cd.

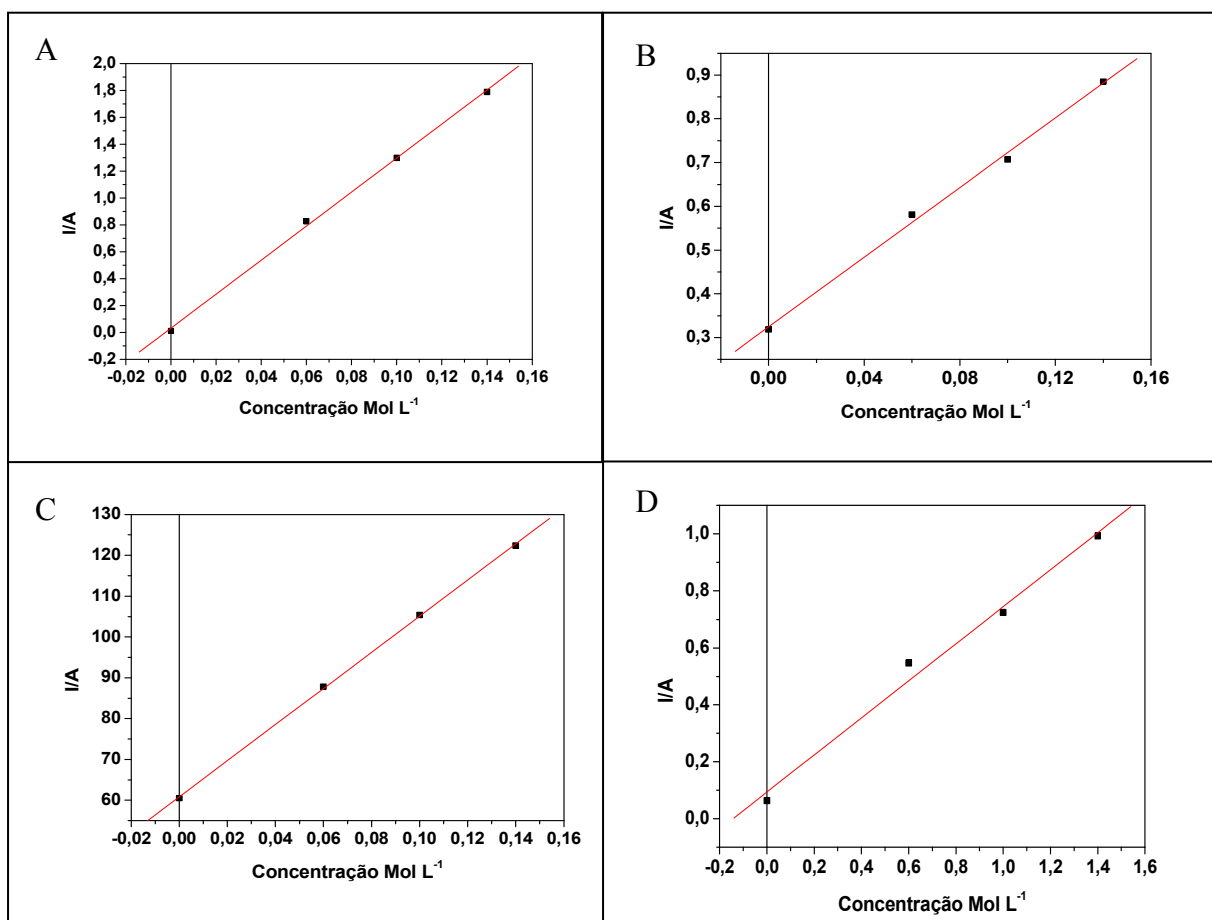
Para esta etapa foram testadas adições de 30 a 120  $\mu\text{L}$  de solução de Hg (II)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . A quantidade que apresentou suficiente quantidade para formação do filme foi de 120  $\mu\text{L}$  (Figura 9).

Uma vez formado filme, as concentrações de metais foram quantificadas através de curva de adição padrão. Os voltamogramas para essa adição são apresentados na Figura 10.



**Figura 10:** Voltamogramas de adição padrão para Cu ( $1,27$  a  $3,81 \cdot 10^{-3}$   $\text{mg L}^{-1}$ ), Pb ( $4,14 \cdot 10^{-3}$  a  $1,24 \cdot 10^{-2}$   $\text{mg L}^{-1}$ ), Zn ( $1,31$  a  $3,92 \cdot 10^{-1}$   $\text{mg L}^{-1}$ ) e Cd ( $2,25$  a  $6,74 \cdot 10^{-2}$   $\text{mg L}^{-1}$ ) para determinação simultânea em amostras de água do mar.

A Figura 10 mostra o voltamograma simultâneo para os quatro metais (Cu, Pb, Zn e Cd) num gráfico da corrente pelo potencial. O procedimento proposto possibilita a quantificação desses metais com picos bem definidos e em potenciais específicos. Através dessas adições foi possível a quantificação de Cu, Pb, Zn e Cd. A Figura 11 apresenta as curvas de adição padrão para uma das amostras analisadas.



**Figura 11:** Curvas de adição padrão do voltamograma para determinação de Cd (A), Cu (B), Pb (C), Zn (D).

A Figura 11 mostra que dentro dos intervalos propostos é possível a quantificação dos quatro metais (Cu, Cd, Pb e Zn) simultaneamente. Para esta amostra, representada pela Figura 11, todas as curvas apresentaram bons coeficientes, de correlação, boa linearidade e baixos desvios, fornecendo assim, uma quantificação efetiva.

Os intervalos de concentração e os respectivos comportamentos das curvas de todas as amostras analisadas estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Resultados da calibração para VRA usando filme de mercúrio.

Amostras		metais	Intervalo de concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Equação linear	Coefficiente de Correlação (R <sup>2</sup> )
Campanha I	P1-E	Cu	1,27 a 3,81.10 <sup>-3</sup>	Y = 9,41.10 <sup>-8</sup> + 79,80C	0,9993
		Pb	4,14.10 <sup>-3</sup> a 1,24.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,63.10 <sup>-5</sup> + 760,5C	0,9930
		Zn	1,31 a 3,924.10 <sup>-1</sup>	Y = 1,22.10 <sup>-6</sup> + 0,48C	0,9986
	P2-E	Cu	1,27 a 3,81.10 <sup>-3</sup>	Y = 2,38.10 <sup>-7</sup> + 28,48C	0,9959
		Pb	4,14.10 <sup>-3</sup> a 1,24.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,50.10 <sup>-5</sup> + 451,5C	0,9956
Zn		1,31 a 3,924.10 <sup>-1</sup>	Y = 7,26.10 <sup>-7</sup> + 1,06C	0,9905	
Cd		2,25 a 6,744.10 <sup>-2</sup>	Y = 3,1.10 <sup>-7</sup> + 13,86C	0,9953	
P3-V	Cu	1,27 a 3,81.10 <sup>-3</sup>	Y = 4,7.10 <sup>-7</sup> + 117,6C	0,9969	
	Pb	4,14.10 <sup>-3</sup> a 1,24.10 <sup>-2</sup>	Y = 4,04.10 <sup>-6</sup> + 83,8C	0,9976	
Campanha II	P2-V	Zn	1,31 a 3,924.10 <sup>-1</sup>	Y = 3,53.10 <sup>-7</sup> + 1,6C	0,9970
		Cd	2,25 a 6,744.10 <sup>-2</sup>	Y = -1,1.10 <sup>-7</sup> + 17,0C	0,9969
		Cu	1,27 a 3,81.10 <sup>-3</sup>	Y = 5,6.10 <sup>-7</sup> + 23,9C	0,9991
	P1-V	Pb	4,14.10 <sup>-3</sup> a 1,24.10 <sup>-2</sup>	Y = 2,1.10 <sup>-5</sup> + 394C	0,9868
		Zn	1,31 a 3,924.10 <sup>-1</sup>	Y = 5,1.10 <sup>-7</sup> + 1,4C	0,9946
Campanha II	P1-E	Cd	2,25 a 6,744.10 <sup>-2</sup>	Y = 3,9.10 <sup>-7</sup> + 11,9C	0,9909
		Cu	1,27 a 3,81.10 <sup>-3</sup>	Y = 2,6.10 <sup>-7</sup> + 85,5C	0,9902
		Pb	4,14.10 <sup>-3</sup> a 1,24.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,9.10 <sup>-5</sup> + 725C	0,9707
		Zn	1,31 a 3,924.10 <sup>-1</sup>	Y = 2,74.10 <sup>-6</sup> + 0,24C	0,9857
	Campanha II	P1-E	Cu	3,81 a 8,89.10 <sup>-3</sup>	Y = 3,24.10 <sup>-6</sup> + 9,7C
Pb			1,243 a 3,01.10 <sup>-2</sup>	Y = 6,08.10 <sup>-5</sup> + 42,7C	0,9998
Zn			3,92 a 9,16.10 <sup>-1</sup>	Y = 9,38.10 <sup>-7</sup> + 0,6C	0,9941
Cd			6,74. 10 <sup>-2</sup> a 1,57.10 <sup>-1</sup>	Y = 3,05.10 <sup>-7</sup> + 12,6C	0,9994
P2-E		Cu	1,27.10 <sup>-3</sup> a 1,02.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,17.10 <sup>-6</sup> + 0,78C	0,9953
	Pb	8,3.10 <sup>-3</sup> a 3,31.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,0.10 <sup>-5</sup> + 250,9C	0,9987	
	Zn	2,62.10 <sup>-1</sup> a 1,05	Y = 6,24.10 <sup>-7</sup> + 0,76C	0,9948	
	Cd	4,5.10 <sup>-2</sup> a 1,8.10 <sup>-1</sup>	Y = -1,24.10 <sup>-6</sup> + 19,4C	0,9857	
P3-V	Cu	2,54 a 7,62.10 <sup>-3</sup>	Y = 6,47.10 <sup>-7</sup> + 27,7C	0,9734	
	Pb	8,3.10 <sup>-3</sup> a 2,5.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,701.10 <sup>-5</sup> + 30,5C	0,9908	
	Zn	2,62 a 7,85.10 <sup>-1</sup>	Y = 1,26.10 <sup>-6</sup> + 1,6C	0,9961	
	Cd	4,5.10 <sup>-2</sup> a 1,35.10 <sup>-1</sup>	Y = 1,22.10 <sup>-6</sup> + 43,5C	0,9987	
P2-V	Cu	1,91 a 5,72.10 <sup>-3</sup>	Y = 3,74.10 <sup>-7</sup> + 13,05C	0,9977	
	Pb	6,22.10 <sup>-3</sup> a 1,86.10 <sup>-2</sup>	Y = 1,23.10 <sup>-5</sup> + 13,05C	0,9982	
P1-V	Zn	1,96 a 5,89.10 <sup>-1</sup>	Y = -4,17.10 <sup>-8</sup> + 0,52C	0,9946	
	Cu	1,91 a 5,72.10 <sup>-3</sup>	Y = 3,85.10 <sup>-6</sup> + 19,7C	0,9970	
	Pb	6,22.10 <sup>-3</sup> a 1,86.10 <sup>-2</sup>	Y = 2,39.10 <sup>-7</sup> + 7,7C	0,9763	
	Zn	2,62 a 5,89.10 <sup>-1</sup>	Y = 1,7.10 <sup>-7</sup> + 0,7C	0,9977	
P1-V	Cd	4,5.10 <sup>-2</sup> a 1,01.10 <sup>-1</sup>	Y = 3,95.10 <sup>-8</sup> + 8,6C	0,9923	

Os dados para a quantificação dos metais Cu, Pb, Zn e Cd apresentados na Tabela 12, mostram que em intervalos pequenos de concentração foi possível determinar cada um dos quatro metais e os coeficientes de correlação encontrados foram bem próximos da unidade, o que mostra que a calibração usada obteve bom desempenho analítico.

A calibração apresentada na Tabela 11 possibilitou determinar as concentrações dos metais de Cu, Pb, Zn e Cd na água da Baía de São Marcos. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Resultados da quantificação de metais traço em amostras de água da Baía de São Marcos usando a técnica de voltametria de redissolução anódica.

AMOSTRA		Concentração de metais (mg.L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Pb	Zn	Cd
Campanha I	P1-E	7,48.10 <sup>-5</sup> 2,35.10 <sup>-4</sup>	4,44.10 <sup>-3</sup> ±5,62.10 <sup>-4</sup>	1,64.10 <sup>-1</sup> ± 3,03.10 <sup>-2</sup>	< LD
	P2-E	9,40.10 <sup>-4</sup> ±8,52.10 <sup>-4</sup>	7,70.10 <sup>-3</sup> ±3,21.10 <sup>-4</sup>	4,50.10 <sup>-2</sup> ± 2,03.10 <sup>-4</sup>	2,50.10 <sup>-3</sup> ± 4,45.10 <sup>-4</sup>
	P3-V	2,52.10 <sup>-4</sup> ±7,13.10 <sup>-5</sup>	9,97.10 <sup>-3</sup> ± 3,01.10 <sup>-4</sup>	1,48.10 <sup>-2</sup> ± 3,39.10 <sup>-3</sup>	7,24.10 <sup>-4</sup> ± 3,24.10 <sup>-5</sup>
	P2-V	1,49.10 <sup>-3</sup> ±4,51.10 <sup>-4</sup>	1,10.10 <sup>-2</sup> ± 7,92.10 <sup>-4</sup>	2,42.10 <sup>-2</sup> ± 2,00.10 <sup>-4</sup>	3,75e.10 <sup>-3</sup> ± 2,56.10 <sup>-4</sup>
	P1-v	1,98.10 <sup>-4</sup> ± 5,48.10 <sup>-5</sup>	5,62.10 <sup>-3</sup> ± 2,01.10 <sup>-4</sup>	7,40.10 <sup>-1</sup> ± 6,39.10 <sup>-3</sup>	< LD
Campanha II	P1-E	5,17.10 <sup>-3</sup> ± 4,33.10 <sup>-4</sup>	2,85.10 <sup>-2</sup> ± 1,20.10 <sup>-6</sup>	9,43.10 <sup>-2</sup> ± 1,30.10 <sup>-6</sup>	2,70.10 <sup>-3</sup> ±7,74.10 <sup>-5</sup>
	P2-E	3,56.10 <sup>-3</sup> ± 5,63.10 <sup>-4</sup>	8,52.10 <sup>-3</sup> ± 2,61.10 <sup>-4</sup>	5,40.10 <sup>-2</sup> ± 1,61.10 <sup>-6</sup>	7,18.10 <sup>-3</sup> ±6,87.10 <sup>-5</sup>
	P3-V	1,48.10 <sup>-3</sup> ± 1,03.10 <sup>-4</sup>	1,53.10 <sup>-2</sup> ± 4,95.10 <sup>-4</sup>	5,07.10 <sup>-2</sup> ± 2,26.10 <sup>-3</sup>	3,15.10 <sup>-3</sup> ±3,46.10 <sup>-5</sup>
	P2-V	1,82.10 <sup>-3</sup> ± 1,03.10 <sup>-4</sup>	9,38.10 <sup>-3</sup> ± 1,91.10 <sup>-4</sup>	5,28.10 <sup>-3</sup> ± 6,34.10 <sup>-4</sup>	< LD
	P1-v	1,96.10 <sup>-3</sup> ± 3,13.10 <sup>-4</sup>	6,67.10 <sup>-3</sup> ± 6,07.10 <sup>-4</sup>	1,56.10 <sup>-2</sup> ± 1,02.10 <sup>-3</sup>	5,14.10 <sup>-4</sup> ± 7,62.10 <sup>-5</sup>
CONAMA 357/05 Salina/Classe 2		0,0078	0,21	0,12	0,04

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que todos os metais Cu,Pb, Zn e Cd apresentam-se em concentrações relativamente



baixas. Todos os pontos onde as amostras foram coletadas apresentam valores abaixo do limite estabelecido pela resolução 357 do CONAMA. Apenas o ponto P1 nas duas situações de maré da primeira campanha (relativos ao ponto das proximidades do porto da Ponta da Madeira) apresentou valores para zinco maiores que os recomendados por esta resolução. Apesar disto, não se pode afirmar que a área de estudo apresenta contaminação por este metal.

Diferente das concentrações encontradas para Fe e Al, as concentrações de Cu, Pb, Zn e Cd apresentam níveis baixos, dessa forma, propõe-se como sendo níveis naturais (background), característicos da própria região.

O trabalho realizado por Furtado (2007) em água da Baía de São Marcos demonstra grande disponibilidade de Cu nesta Baía com intervalo de concentrações entre 0,0084 a 0,0540 mg.L<sup>-1</sup>, níveis bem maiores que os encontrados neste trabalho e maiores que os recomendados pela resolução CONAMA. No trabalho de Furtado (2007) também são encontradas baixas concentrações para Pb e Ni.

No Brasil outros estudos também foram realizados para verificar a ocorrência desses metais em água da costa marinha, como o estudo realizado por Mello (2005) onde registrou a presença de níveis baixos de Cu, Pb e Zn em água da costa marinha de Florianópolis. Os níveis encontrados no estudo de Mello foram de 1,8 a 8,0 nmol L<sup>-1</sup> para Pb, de 1,8 a 5,4 nmol L<sup>-1</sup> para Cu, e de 24 a 53 nmol L<sup>-1</sup> para Zn, sendo considerados todos níveis naturais.

## 5.6 Análises dos Sedimentos

### 5.6.1 Caracterização Granulométrica do Sedimento

Os dados do teste de granulometria ficaram restritos aos dados de areia, silte e argila. As composições encontradas para as amostras sedimento estão apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14:** Composição granulométrica dos sedimentos.

IDENTIFICAÇÃO DO SEDIMENTO		COMPOSIÇÃO DO SEDIMENTO (%)					
		AREIA	SILTE				ARGILA
			GROSSO	MÉDIO	FINO	MUITO FINO	
Campanha I	Sed1	4,52	92,09	0,50	0,22	0,09	2,58
	Sed2	97,16	0,34	0,31	0,16	0,09	1,94
	Sed3	94,79	0,47	0,95	0,95	0,95	1,89
Campanha II	Sed1	44,74	44,08	0,89	1,79	5,82	2,68
	Sed2	14,1	75,33	0,71	1,41	0,71	7,75
	Sed3	5,40	89,20	0,67	0,68	0,67	2,70

De acordo com os dados dispostos na Tabela 14, observa-se que a fração areia foi predominante nas amostras Sed2 e Sed3 do período chuvoso, enquanto que no período de seca, a fração de silte-grosso foi a mais predominante destacando-se nos pontos Sed2 e Sed3. Na campanha 1 a percentagem de areia ficou em torno de 95% e houve uma variação muito expressiva nesse percentual com relação ao ponto localizado próximo ao porto da Ponta da Madeira (Sed1). Na campanha 2 (período de seca) as variações foram bem menores entre os três pontos, mas

assim como na campanha 1 a amostra localizada próxima ao porto da Madeira (Sed1) apresentou-se com comportamento diferente dos demais (fração de areia bem maior que os outros pontos para esta campanha).

### **5.6.2 Quantificação dos metais traço em sedimentos por ICP-OES**

É importante registrar que não há no Brasil nenhuma legislação ambiental específica para valores máximos de metais em sedimentos, exceto a Resolução CONAMA Nº 344/04 que versa sobre a dragagem e disposição de sedimentos dragados em águas jurisdicionais brasileiras e que emprega como critérios de corte para a dragagem e disposição valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQSs). Estes VGQS foram desenvolvidos e são usados na Província de Ontário-Canadá e tem, para sedimentos que o violam, conotação de intervenção em decorrência do risco ecológico associado aos níveis de contaminantes que representam (PEREIRA, *et al.*, 2007). Estes são valores numéricos representados por TEL (limite máximo de efeito tóxico sobre a comunidade bentônica) e PEL (nível provável de efeito contaminante).

A Tabela 15 apresenta as concentrações de metais em sedimentos pela técnica ICP-OES.

**Tabela 15:** Concentração dos metais Ni, Cr, Pb, Cu, Fe, Cd, Al e Mn em amostras de sedimentos utilizando a técnica ICP-OES.

AMOSTRA		Concentração de metais (mg.Kg <sup>-1</sup> )							
		Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Fe	Al	Mn
Campanha I	<b>Sed1</b>	14,25 ± 0,01	< LD	42,75 ±0,02	< LD	< LD	2740,0 ±2,46	3532,0 ±3,41	185,1 ± 0,2
	<b>Sed2</b>	1,50 ± 0,02	< LD	7,0 ±0,01	< LD	< LD	3012,0 ± 1,04	3111,0 ± 1,63	81,7 ±1,8
	<b>Sed3</b>	1,12 ± 0,02	< LD	0,125 ±9.10 <sup>-3</sup>	< LD	< LD	3427,0 ± 0,51	3072,0 ±3,3	45,75 ± 7.10 <sup>-3</sup>
Campanha II	<b>Sed1</b>	6,35 ±0,30	< LD	8,12 ±0,48	6,50 ± 0,03	< LD	1000,0 ±2,0	2300,0 ±1,0	186,0 ±1,3
	<b>Sed2</b>	14,90 ± 0,13	< LD	31,87 ±0,23	5,50 ± 0,02	< LD	1900,0 ±1,0	4200,0 ±1,0	361,3 ±1,4
	<b>Sed3</b>	14,01 ± 0,17	< LD	28,50 ±0,26	5,52 ± 0,03	< LD	1800,0 ±1,0	4100,0 ±1,0	285,0 ±1,9
	<b>TEL</b>	35,7	30	123	-	18	-	-	-
	<b>PEL</b>	197	110	315	-	36	-	-	-
	<b>LD</b>	0,012	0,04	0,104	0,09	0,07	0,010	4. 10 <sup>-3</sup>	0,014

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 15 pode-se perceber que o alumínio e o ferro, assim como na água, são os elementos que apresentam-se em maiores concentrações nos sedimentos da Baía. Essas concentrações estão bem mais elevadas que alguns desses elementos encontrados em outros trabalhos.

Siqueira (2006) fez uma avaliação geoquímica ambiental nos sedimentos de fundo da Plataforma Continental Amazônica, com relação à presença dos elementos: As, Ba, Li, V, Pb, Ni, Cr, Zn, Sr, Cu, Co, Fe, Mn e Al. Os índices de geocumulação encontrados mostram que as condições naturais ainda predominam nesse ecossistema, ou seja, não apresentaram concentrações significativas desses elementos, sobretudo o alumínio.

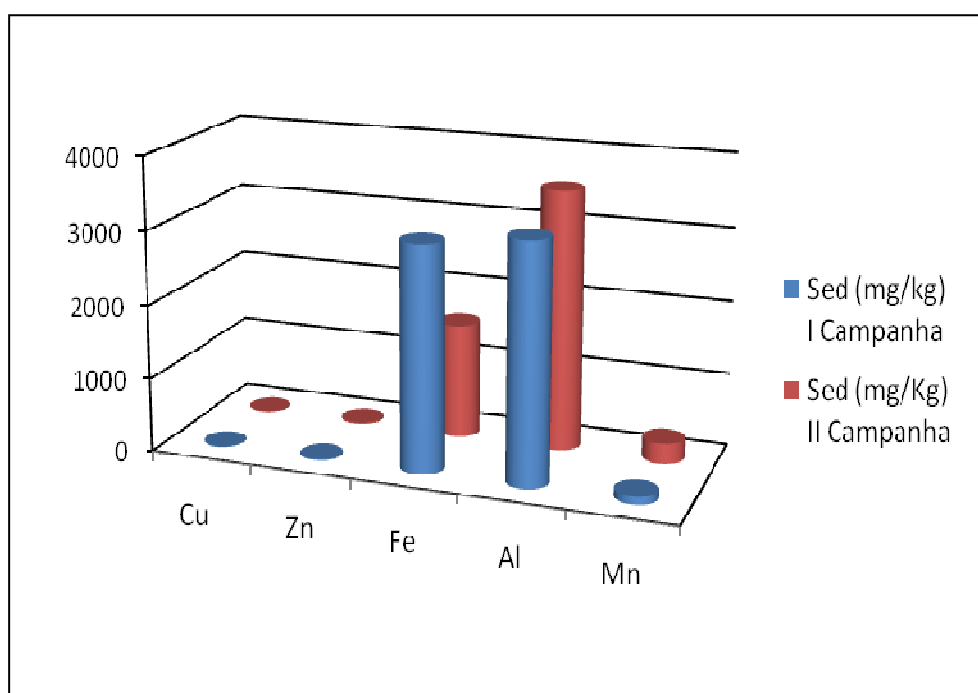
Num estudo realizado por pesquisadores do LABOMAR (2005) metais Cu, Pb, Zn, Cd e Al foram quantificados em sedimentos do estuário cearense. As concentrações encontradas nesse estuário foram

bem menores se comparadas com os resultados da Baía de São Marcos. No estuário cearense níveis de  $134,35 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cu, de  $25,78 \mu\text{g g}^{-1}$  para Pb, de  $139,50 \mu\text{g g}^{-1}$  para Zn,  $0,46 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cd e de  $10805,45 \mu\text{g g}^{-1}$  Al.

Concentrações de Pb e Ni não foram detectados em nenhum dos pontos de estudo para as duas campanhas. O estudo desenvolvido por Lima (2003) na Plataforma Continental Amazônica também não detecta concentrações de níquel para a fração total de sedimento analisadas dessa Plataforma, porém, encontra níveis de  $12,28 \text{ mg L}^{-1}$  para Mn,  $31,63 \text{ mg L}^{-1}$  para Cu,  $112,4 \text{ mg L}^{-1}$  para Zn, e  $36970,0 \text{ mg L}^{-1}$  para Fe.

Comparando-se com os VGQs nenhuma das concentrações encontradas violam os valores de TEL e PEL para Cu e Zn.

A Figura 12 apresenta as médias dos metais Cu, Zn, Fe, Al e Mn no sedimento numa comparação entre os dois períodos de coleta (chuvoso e de seca).



**Figura 12:** Médias das concentrações de Cu, Zn, Fe, Al e Mn em sedimentos da Baía de São Marcos nos dois períodos de coleta para os dois períodos de coleta.

Os dados da Figura 12 mostram que os níveis de alumínio e de manganês são maiores em período de estiagem que em período de chuva,

porém, o ferro apresenta comportamento oposto, onde aumenta em período chuvoso. De uma maneira geral cobre e zinco apresentam também os maiores níveis em período de seca.

Em termos de variação de concentração todos os metais sofreram menores variações na segunda campanha (período de seca).

Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de metais traço em regiões costeiras fortemente industrializadas, no entanto, poucos são os que se referem ao sistema estuarino da ilha de São Luís, principalmente na Baía de São Marcos. Considerando os níveis bem acentuados encontrados nesse estudo para metais nos sedimentos, torna-se essencial uma avaliação criteriosa da forma química e da distribuição dos metais traço em diversas frações do sedimento, podendo esta fornecer informações valiosas a respeito do comportamento e das origens dos mesmos no composto, bem como de mecanismos que minimizem uma possível contaminação.

## 5.7 Estudo de Peixes da Baía de São Marcos

### 5.7.1 Características Biométrica dos Peixes

Para o estudo da matriz biológica (peixe) foi realizada uma análise das características biométricas de cada uma das espécies. A Tabela 16 apresenta a descrição dos dados biométricos das amostras estudadas.

**Tabela 16:** Tabela de dados biométricos das amostras de peixes coletadas em período de chuva na Baía de São Marcos.

Amostras	Espécie		Sexo	Massa (g)	Tamanho (cm)	
	Nome científico	Nome Popular			Total	Padrão
A1	<i>Arius rugispinis</i>	Jurupiranga	M	280	36	29,5
A2	<i>Arius rugispinis</i>	Jurupiranga	F	320	32,5	25,3
A3	<i>Hexanematichthys herzbergii</i>	Uribu (bagre)		560	40	35
A4	<i>Bagre marinus</i>	Bandeirado	F	160	30	24
A5	<i>Bagre marinus</i>	Bandeirado	M	160	28	20
A6	<i>Lophiosilurus alexandri</i>	Pacamão	M	400	32,1	27,3
A7	<i>Lophiosilurus alexandri</i>	Pacamão	M	600	35,7	35
A8	<i>Geniatremus luteus</i>	Pedra	F	700	32,5	22
A9	<i>Micropogonias furnieri</i>	Cururuca	M	640	39	33,8

De acordo com dados apresentados na Tabela 16 observa-se que as espécies coletadas são de grande porte (tamanho mínimo de 20 cm) e de sexos diferentes. Dentre as espécies selecionadas para o estudo três espécies apresentam seu tecido revestido por escamas (cururuca, pedra e pacamão) e as outras três revestidas de couro (jurupiranga, bagre e bandeirado).

**Tabela 17:** Tabela de dados biométricos das amostras de peixes coletadas em período de seca na Baía de São Marcos.

Amostras	Espécie		Sexo	Massa (g)	Tamanho (cm)	
	Nome científico	Nome Popular			Total	Padrão
A1	<i>Lophiosilurus alexandri</i>	Pacamão	F	700	38,0	33,0
A2	<i>Arius proops</i>	Uritinga	F	350	29,7	25,2
A3	<i>Arius proops</i>	Uritinga	F	600	40,0	34,8
A4	<i>Arius proops</i>	Uritinga	M	120	26,1	21,5
A5	<i>Arius proops</i>	Uritinga	M	280	32,6	27,0
A6	<i>Arius proops</i>	Uritinga	F	80	22,9	19,0
A7	<i>Arius proops</i>	Uritinga	F	200	29,4	24,5
A8	<i>Bagre marinus</i>	Bandeirado	F	160	30,5	24,2
A9	<i>Bagre marinus</i>	Bandeirado	M	200	31,4	26,4

As amostras de peixes coletadas em período de seca (Tabela 17) também foram de grande porte (mínimo de 19 cm) e todas revestidas por couro. As massas variaram de acordo com o tamanho do peixe apresentando um mínimo de 80g e um máximo de 700 g, para as espécies coletas nesse período.

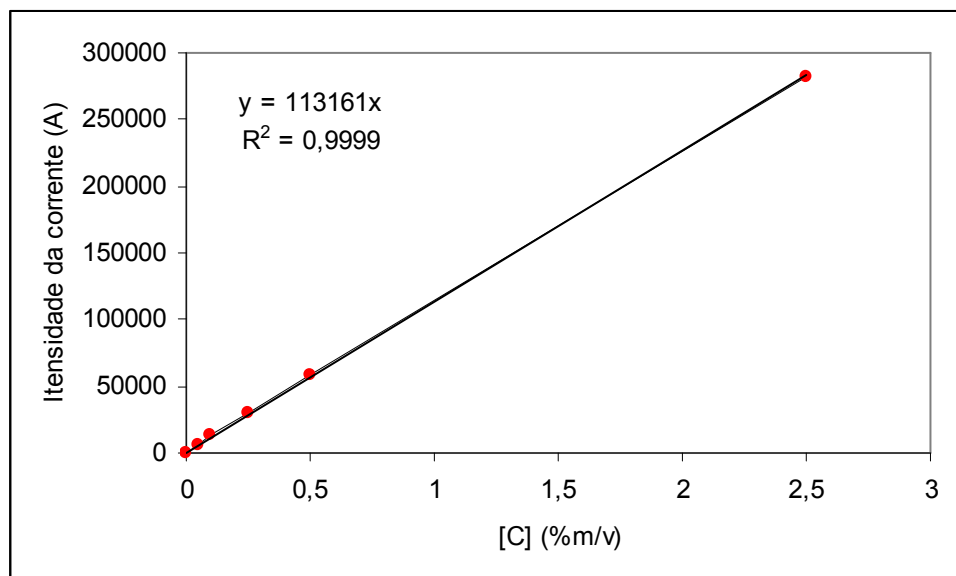
### **5.7.2 Determinação do Carbono Residual**

A avaliação da eficiência da digestão das amostras de peixe foi efetuada analisando-se parâmetros como o aspecto da solução resultante que mostrou-se transparente e sem resíduos, sugerindo que a mineralização tenha sido completa e a determinação do teor de carbono residual. Este critério tem sido encontrado na literatura como uma boa forma de avaliar o êxito do método de digestão (OSTAPCZUK et al, 1986).

O tratamento prévio de uma amostra, especialmente quando se trata de uma matriz biológica, é uma etapa essencial para se garantir a veracidade dos resultados. A digestão das amostras de peixes, que foram conduzidas em sistema fechado, foi avaliada pela quantificação do



carbono residual nas amostras usando uma curva de calibração na faixa de 0,05 – 2,5 % m/v de Carbono conforme pode ser observado na Figura 13.



**Figura 13:** Curva Analítica usada para determinação do teor de carbono residual nas amostras de peixes.

A curva de carbono residual (figura 13) apresenta uma relação linear entre o teor de carbono e a intensidade de corrente apresentando coeficiente de correlação próximo à unidade, fornecendo, dessa forma, um bom desempenho analítico para quantificação dos teores de carbono nas amostras.

O carbono residual indica presença de matéria orgânica na matriz. A presença dessa matéria orgânica em amostras do tipo biológica pode induzir a sérios erros na quantificação dos metais devido à possibilidade desses encontrarem-se fortemente ligados à matéria orgânica.

Para avaliação do teor de carbono residual foi selecionada uma única amostra sendo verificada a quantidade de carbono tanto para digestão do tecido como do estômago. A Tabela 18 apresenta os teores para esta análise.

**Tabela 18:** Teor de carbono residual encontrado nas amostras de peixe.

<b>Amostras</b>	<b>Teor Carbono Residual (%)</b>
A6 (tecido)	18,0
A6-2 (tecido)	14,7
A6 (estômago)	16,45
A6-2 (estômago)	12,68

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 18, para uma amostra de tecido e uma amostra de estômago, observa-se que a digestão foi satisfatória sendo comprovado pelas baixas percentagens do carbono residual detectadas, ou seja, houve uma boa decomposição da matéria orgânica deixando os metais de forma possíveis para determinação por ICP-OES.

### **5.7.3 Quantificação de Metais em Peixes**

As determinações analíticas foram realizadas conforme descrição na Parte Experimental usando curvas analítica na faixa de 0,1 – 12,0 mg L<sup>-1</sup> com soluções padrões multielementar. A Tabela 19 apresenta os níveis dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Al e Mn encontrados nas amostras de peixes para a primeira campanha e a Tabela 20 para a segunda campanha.

**Tabela 19:** Valores de concentração dos metais obtidos por ICP-OES em amostra de tecido de peixe para a primeira campanha.

AMOSTRAS (peixes)	METAIS (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Fe	Al	Mn
A1	2,35 ± 4. 10 <sup>-3</sup>	< LD	162,44 ± 2.10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	24,37 ± 4. 10 <sup>-2</sup>	9,86 ± 4. 10 <sup>-2</sup>	1,072 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A2	0,885 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>	< LD	270,01 ± 8. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	16,37 ± 5. 10 <sup>-2</sup>	2,80 ± 1,5. 10 <sup>-2</sup>	0,885 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A3	0,443 ± 5,0 10 <sup>-4</sup>	< LD	146,74 ± 4. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	12,12 ± 1. 10 <sup>-2</sup>	2,73 ± 5. 10 <sup>-2</sup>	0,813 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A4	1,48 ± 1,4 10 <sup>-3</sup>	< LD	540,57 ± 0,170	< LD	< LD	58,11 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	31,77 ± 1,3. 10 <sup>-2</sup>	1,71 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A5	1,640 ± 1. 10 <sup>-3</sup>	< LD	203,35 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	29,81 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	3,71 ± 1,0. 10 <sup>-2</sup>	2,49 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A6	1,636 ± 2,0.10 <sup>-3</sup>	< LD	43,23 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	18,52 ± 1. 10 <sup>-2</sup>	7,36 ± 4.10 <sup>-3</sup>	2,910 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A7	1,095 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>	< LD	41,32 ± 4. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	44,67 ± 1. 10 <sup>-2</sup>	3,94 ± 3. 10 <sup>-3</sup>	5,91 ± 1. 10 <sup>-3</sup>
A8	1,310 ± 1,24 10 <sup>-3</sup>	< LD	45,70 ± 9.10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	16,95 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	2,40 ± 1. 10 <sup>-3</sup>	1,82 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
A9	0,366 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>	< LD	28,49 ± 3. 10 <sup>-2</sup>	< LD	< LD	7,471 ± 1. 10 <sup>-2</sup>	1,25 ± 7. 10 <sup>-3</sup>	2,12 ± 2,5 10 <sup>-3</sup>
ANVISA Portaria 685(1998)		2,0		1,0				

De acordo com a Tabela 19 foram detectados, metais essenciais (Cu e Zn) e não essenciais (Al) para os processos biológicos destas espécies.

Os valores médios de metais traço detectados nos tecidos dos peixes foram de: 1,2 mg Kg<sup>-1</sup> para Cu, 164,65 mg Kg<sup>-1</sup> para Zn, 25,38 para Fe, 7,32 mg kg<sup>-1</sup> para Al e 2,2 mg kg<sup>-1</sup> para Mn. Portanto, dentre as espécies analisadas Fe e Zn apresentaram as maiores concentrações nos tecidos analisados para esta primeira campanha.

Também pode ser observado na Tabela 19 que as amostras de peixes de couro (A1 a A5) apresentaram um teor bem mais elevado para

os metais Zn, Fe e Al, mostrando que estas espécies estão mais dispostas às contaminações ambientais devido ao contato direto com a água possivelmente com a presença desses elementos.

**Tabela 20:** Valores de concentração dos metais obtidos por ICP-OES em amostra de peixe para a segunda campanha.

AMOSTRAS (peixes)	METAIS (mg kg <sup>-1</sup> )							
	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Fe	Al	Mn
A1	< LD	< LD	8,93 ± 1,20	< LD	< LD	4,35 ± 6. 10 <sup>-2</sup>	18,91 ±1,23	< LD
A2	< LD	< LD	15,24 ±1,09	< LD	< LD	9,93 ± 0,10	17,38 ±1,34	< LD
A3	< LD	< LD	49,28 ±1,34	< LD	< LD	3,90 ± 0,11	9,52 ±0,98	< LD
A4	< LD	< LD	26,19 ±1,10	< LD	< LD	26,24 ±0,23	27,38 ±1,56	< LD
A5	< LD	< LD	21,43 ±2,39	< LD	< LD	4,31 ±8.10 <sup>-2</sup>	9,84 ±1,11	< LD
A6	< LD	< LD	28,57 ±1,96	< LD	< LD	4,86 ±0,12	15,95 ±1,14	< LD
A7	< LD	< LD	40,71 ±2,03	< LD	< LD	15,27 ±9.10 <sup>-2</sup>	17,68 ± 0,98	< LD
A8	< LD	< LD	20,48 ±1,96	< LD	< LD	5,56 ± 0,12	13,35 ± 1,32	< LD
A9	< LD	< LD	11,31 ±1,23	< LD	< LD	6,12 ± 0,13	16,95 ±1,56	< LD
ANVISA Portaria 685(1998)		2,0		1,0				

Os resultados da Tabela 20 apresentam detecção apenas para os metais Zn, Fe e Al. Em termos de concentrações Zn e Al foram os elementos mais disponíveis. Zinco é um elemento essencial e pode não apresentar riscos aparente à saúde no tocante à essas concentrações, porém, elevadas concentrações podem causar o tumores nos testículos.

Em outras matrizes biológicas também são registrados altos níveis para este metal.

Num estudo realizado por Carvalho *et al* (2000) em bivalves da espécie *Mytella falcata* revela também níveis abundantes de Zn no estuário do Bacanga em São Luís – Ma. Outros metais também foram detectados nesse estuário como Cu (50,5 mg kg<sup>-1</sup>) e Pb (130,8 mg kg<sup>-1</sup>). Concentrações elevadas de Zn também foram encontradas no estuário de Cananéia – SP em amostras de ostras (MACHADO *et al*, 2002).

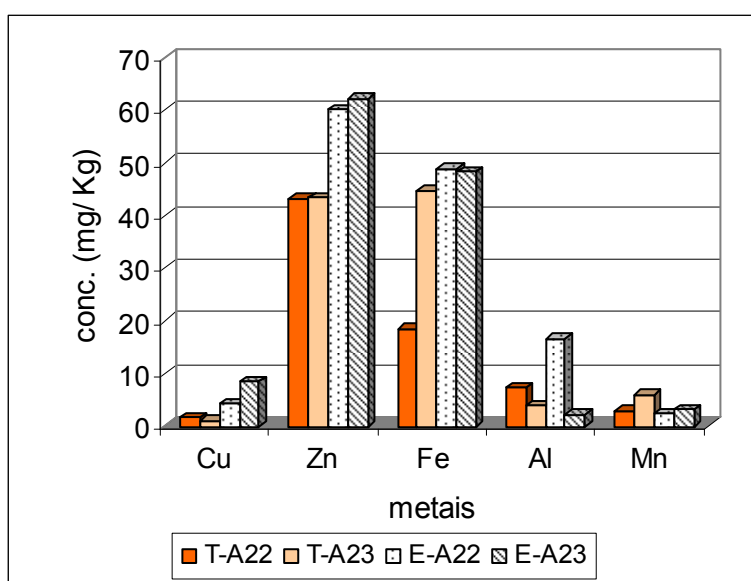
As determinações de metais traço nos tecidos de peixes fornecem algumas informações a respeito dos níveis de contaminação do ambiente estudado, pois estes organismos são bons acumuladores de substâncias tóxicas presentes no ambiente aquático. Por isso, tem-se realizados estudos com matriz biológica para a caracterização do ambiente em que se encontram em termos de contaminação (MOZETO *et al*, 2007)

Os dados obtidos para as amostras de peixes foram avaliados em comparação com os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos estabelecidos pela Portaria N° 685/98 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e os valores médios não violam a citada portaria, sendo assim, o consumo não está comprometido tendo-se como base nos estudo realizado. No entanto, há que se considerar, que o número relativamente baixo de exemplares coletados não permite dar um peso estatístico a afirmação de que o consumo dos peixes das espécies analisadas não está comprometido, devido às inúmeras variáveis que devem ser levadas em consideração quando se trata de contaminação em peixes, como por exemplo, o caráter migratório das espécies, dentre diversos outros fatores.

A opção pela análise de metais em músculo de peixe atende parcialmente à demanda de avaliação da qualidade do pescado para consumo, mas não é a melhor opção para avaliar a biodisponibilidade dos metais. Outros tecidos, como fígado e rins possuem maior potencial de concentração para este tipo de contaminante.

### 5.7.4 Comparação do teor de metais entre tecido e estômago de peixes

Em efeito comparativo foi verificado o teor de metais em tecido e estômago de uma das amostras de peixes, escolhido aleatoriamente. A Figura 14 apresenta o comportamento para este estudo.



**Figura 14:** Comparação dos valores encontrados para as amostras de tecido e estômago de peixes de duas espécies (análises realizadas em duplicata).

De acordo com a Figura 14 pode-se observar que os valores encontrados nas amostras do estômago são, em geral, maiores que os valores encontrados para as amostras de tecido mostrando que pode haver acúmulo de metais neste órgão.

A importância do estudo das amostras de estômago está relacionada ao fato deste representar o armazenamento dos metais no organismo, enquanto que a concentração do metal nos outros tecidos como o tecido muscular, representam um risco potencial de contaminação a saúde humana, pois estes tecidos são comumente consumidos pelo homem.

Os principais efeitos causados por esses metais vão desde dermatites de contato (causados pelo níquel), tumores nos testículos (causados por grandes quantidades de zinco) até má formações congênitas, diminuição de fertilidade e lesões no sistema nervoso central, causados pelo chumbo.

## 5.8 Estudos Estatísticos

Os dados estatísticos das curvas analíticas são mostrados na Tabela 21, na qual observa uma relação linear entre a concentração e a intensidade da corrente, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) muito próximo da unidade.

**Tabela 21:** Curvas Analíticas obtidas para determinação dos metais nas amostras de água, sedimentos e peixes por ICP-OES.

<b>Metal</b>	<b>Curva analítica</b>	<b><math>R^2</math></b>
Al	$Y = 11890,0 X$	0,999
Cd	$y = 2395,0 X$	0,999
Cu	$Y = 188900,0 X$	0,999
Fe	$Y = 9882,0 X$	0,999
Mn	$Y = 162800,0 X$	0,999
Ni	$Y = 3068,0 X$	0,999
Pb	$Y = 511,8 X$	0,998
Zn	$Y = 8009,0 X$	0,999

Estes resultados mostram um bom desempenho analítico associado com uma boa linearidade da curva analítica, a partir da qual foi possível calcular a concentração dos metais.

### **5.8.1 Limites de detecção e quantificação.**

O limite de detecção normalmente é determinado apenas para estabelecer o limite inferior à faixa de operação prática do método. O uso mais importante do limite de detecção é mostrar quando o desempenho do método se torna insuficiente para uma determinação aceitável. O ideal, entretanto, é que as medições quantitativas não sejam feitas nessa região, mas realizadas em uma região em que a resposta seja mais estável e que responda à linearidade. O limite que garante a faixa de operação prática do método é chamado de limite de quantificação.

A determinação destes limites foi realizada segundo Morrison, 1980. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), para os elementos em estudo foram calculados considerando  $LD=3\sigma/b$  e  $LQ=10\sigma/b$ , onde "b" é a inclinação da curva de calibração, " $\sigma$ " corresponde ao desvio padrão calculado a partir de cinco leituras do branco da amostra. Os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico eleito de acordo com o nível de confiabilidade de 99,7%. Na Tabela 22 são apresentados os valores de limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ) para os metais para a técnica ICP-OES.

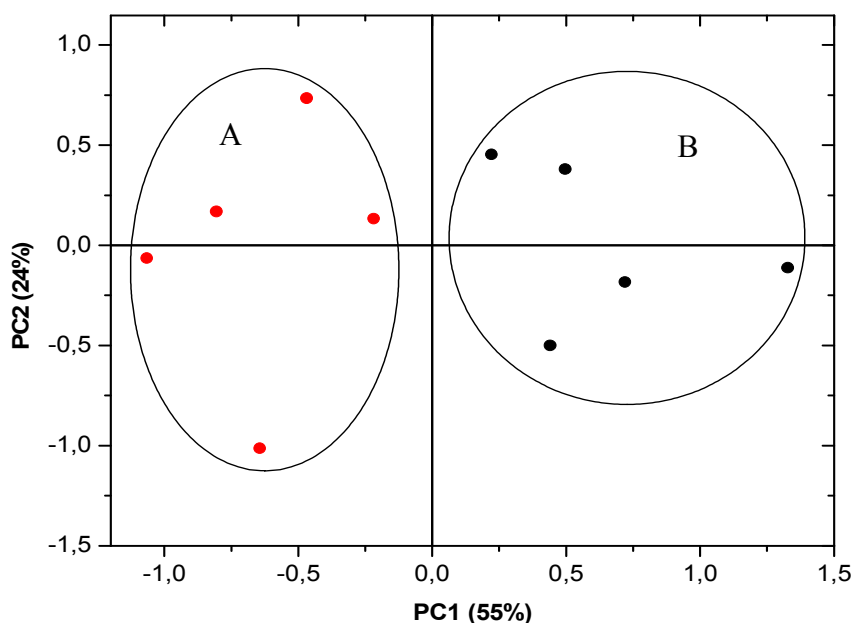


**Tabela 22:** Limites de detecção e quantificação na análise de metais por ICP-OES.

Metais	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	
	LD	LQ
Al	4,04 10 <sup>-3</sup>	0,013
Cd	0,09	0,30
Cu	0,012	0,04
Fe	0,010	0,03
Mn	0,014	0,05
Ni	0,07	0,23
Pb	0,04	0,13
Zn	0,104	0,35

## 5.9 Estudo de Correlações

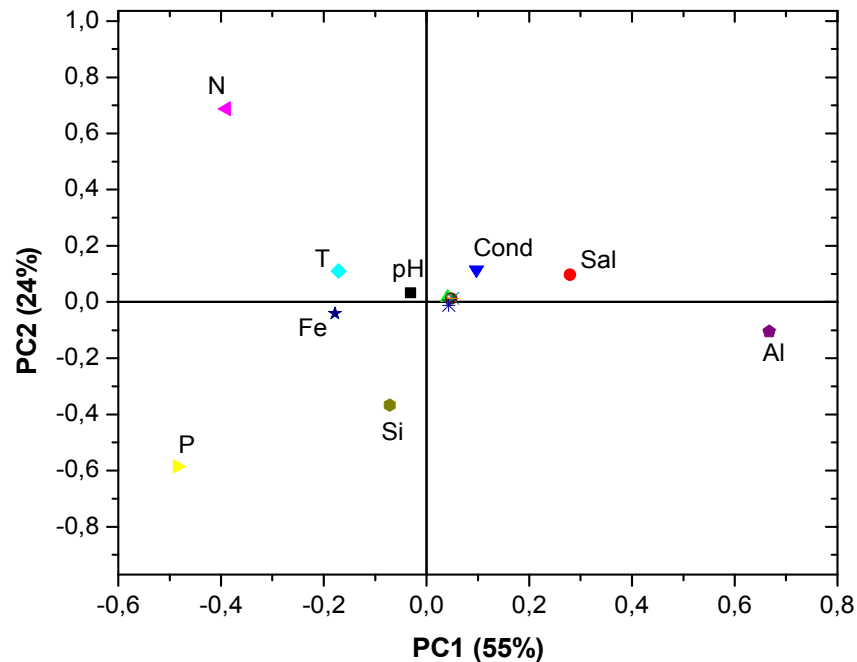
Para avaliar a correlação entre os parâmetros ambientais na água da baía, a análise de componente principal (PCA) foi aplicada. A Figura 15 apresenta o gráfico para o estudo dessa correlação.



**Figura 15:** Gráfico dos scores para as duas primeiras componentes das 10 amostras de água, período chuvoso (A) e de seca (B), referentes aos parâmetros ambientais da Baía de São Marcos.

Na Figura 15 um gráfico de escore apresenta a correlação entre os parâmetros ambientais das águas da baía de São Marcos. De acordo com os valores observados, PC1 e PC2 explicam 55% e 24% da variância total, respectivamente. O valor acumulativo para ambos os componentes é de 79%. Podem ser observados dois grupos formados: o primeiro constituído pelas amostras de água coletadas na primeira campanha (período chuvoso), e o segundo grupo formado pelas amostras da referente à campanha do período de seca.

Para identificar qual variável tem maior influência na PC1 e PC2, um gráfico de peso foi elaborado. A Figura 16 apresenta o gráfico que refere-se à identificação dessa variável.

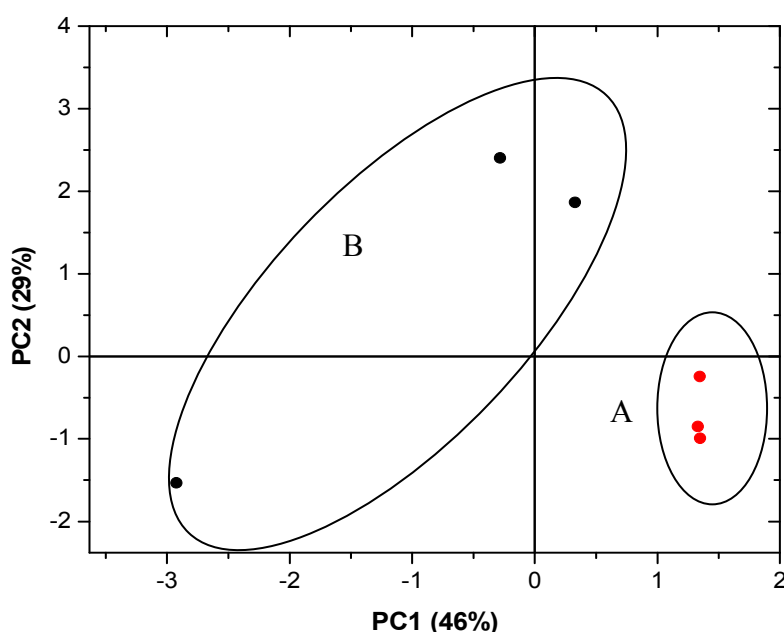


**Figura 16:** Gráfico dos loadings para as duas primeiras componentes das 10 amostras de águas analisadas referentes aos parâmetros ambientais da Baía de São Marcos.

De acordo com a Figura 16 observa-se que as espécies do nitrogênio (nitrito e nitrato), e o fósforo, espécies associadas a poluição de atividades urbano-industrias e agropecuárias, contribuíram significativamente para separação do primeiro grupo. Tais resultados sugerem que fontes difusas estão atuando sobre estas águas durante o período chuvoso, onde as águas pluviais escoam sobre a bacia de drenagem transportando-os até os rios e, finalmente, desaguando na baía de São Marcos. Quanto ao segundo agrupamento, o Al (0,63) é a variável com maior peso na discriminação das amostras, embora possamos observar vários outros parâmetros ambientais também contribuindo para formação do quadrante positivo do eixo PC1. Neste caso, por ser período de seca, a influência de água doce é menor, aumentado a salinidade e condutividade destas águas. Importante observar que Fe e Al demonstraram uma correlação negativa, indicando que são provenientes

de fontes distintas. Fe parece está associado às mesmas fontes das espécies de nitrogênio e fósforo.

Para avaliação das correlações nos sedimentos um gráfico de score também foi construído. A Figura 17 apresenta os resultados para essa correlação.

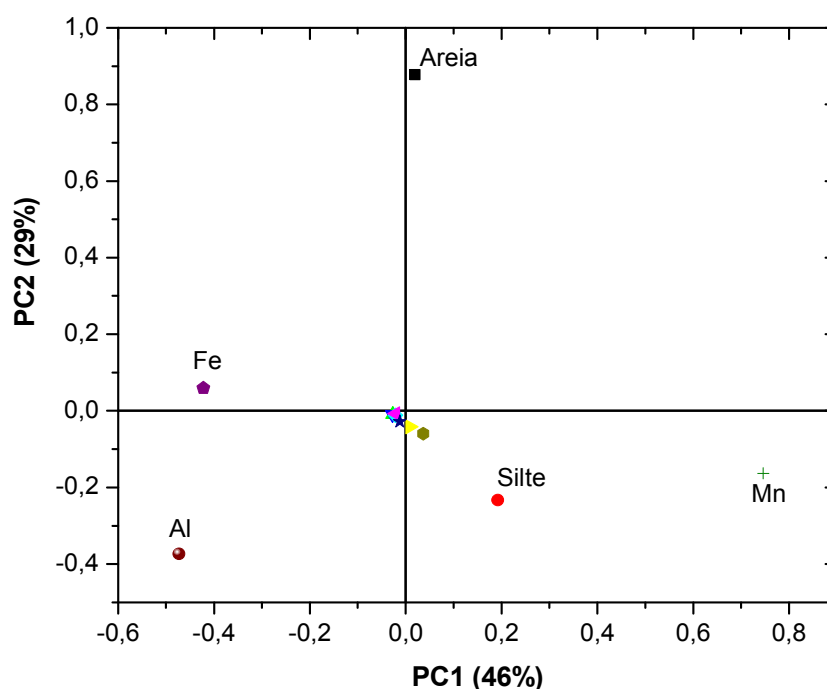


**Figura 17.** Gráfico dos scores para as duas primeiras componentes das 6 amostras de sedimentos analisados, período de chuva (A) e seca (B), referentes aos parâmetros ambientais do sedimento da Baía de São Marcos.

Com relação ao comportamento das amostras de sedimento (Figura 17), pode-se observar que os componentes PC1 e PC2 explicam, respectivamente, 46% e 29% da variância observada. As amostras referentes a primeira campanha, S11 a S31, demonstram certa proximidade, onde o PC1 mostra-se responsável pela sua separação. Com os mesmos pontos referentes a segunda campanha, durante o período de seca, apenas o ponto S22 e S32 estão agregados, enquanto a amostra S12 permaneceu muito separada, talvez em função do elevado teor de

areia na sua composição granulométrica (44,74%) em comparação com os demais pontos da segunda campanha, S22 ( 14,1% ) e S32 (5,4%).

Quando se examina o gráfico de peso (Figura 18) pode-se ver que o Fe (0,99) é o grande responsável pela força discriminadora do PC1, permanecendo as demais variáveis próximas do eixo. Quanto ao eixo PC2, o teor de Al tem um peso muito alto na composição do mesmo, 0,99. A variável Al e Fe não demonstraram correlação importante entre as amostras das duas campanhas, visto estarem perpendiculares entre si. A correlação entre o Fe e as amostras de sedimento segue a mesma tendência observada para as amostras água, isto é, no período chuvoso, o Fe parece ser oriundo de fontes difusas.



**Figura 18:** Gráfico dos loadings para as duas primeiras componentes das seis amostras de sedimentos analisadas referentes aos parâmetros ambientais da Baía de São Marcos.

De acordo com a Figura 18 nota-se que o aspecto relevante que deve ser observado nestes gráficos é a ausência de peso dos demais metais como Pb e Cu, tanto quanto das frações granulométricas do sedimento. A ausência ou insignificância de peso destas variáveis sugerem que outras variáveis podem estar atuando na distribuição destas espécies nas matrizes analisadas.

Tratando-se especificamente dos três compartimentos ambiental estudados da Baía de São Marcos pode-se constatar que as maiores ocorrências de metais acontecem em período chuvoso, para a água e as espécies de peixes analisadas. Este fato pode ser explicado devido nesse período ocorrer o aumento na quantidade de particulados suspensos presentes na água decorrente da lavagem dos solos e carreamento de uma maior quantidade de detritos, além do aumento do fluxo de água provocar um revolvimento dos sedimentos culminando na suspensão desses, e conseqüentemente, a potencial disponibilização dos contaminantes associados a estes sedimentos.

Na água alguns metais são encontrados em níveis bem baixos como Cu, Pb, e Cd. Nos sedimentos, Pb também não foi detectado em nenhum dos pontos e Cd foi encontrado somente em período de seca e em baixas concentrações.

Por estarem em níveis baixos de concentrações, esses metais podem ser considerados como valores de 'background', sem influências antrópicas.

O elemento que expressa maior preocupação com relação à sua ocorrência é o Al, encontrado nas três matrizes e em níveis bem considerados, principalmente nos sedimentos. Sua ocorrência é dada com maior intensidade em período de seca para água, sedimento e peixes.

A preocupação com altas concentrações de metais em sedimentos, no caso o Al, é que estes são potencialmente vulneráveis, uma vez que os metais anteriormente imobilizados podem ser liberados novamente para a

coluna d'água, sob determinadas condições do ambiente, disponibilizando-se para o sistema: água e biota.

Em amostras de peixes Mn só foi encontrado nas espécies coletadas em época de chuva. Comparando-se os teores dos elementos encontrados no peixe com os encontrados na água da Baía de São Marcos, percebe-se que existe uma concordância de teores em ambas matrizes demonstrando a interação da biota com o meio em que vivem.

A biodisponibilidade dos elementos pode ser transportada da água para a biota, que tem grande capacidade de bioacumulação principalmente através da sua proteína metalotionina que é capaz de se ligar a metais (aumento da sua produção é induzida pelo aumento na concentração de metais (Cd, Cu, Hg, Zn, Co, Bi, Ni e Ag) e também por variação de outros fatores: sexo e maturação, temperatura). A maior parte desses elementos pode ser transportada basicamente de dois modos: como espécies dissolvidas na água e/ou associadas às partículas sólidas.

A biodisponibilidade de um elemento químico é a medida do potencial que o mesmo tem para ser absorvido pelos seres vivos, estando diretamente relacionada com a forma química deste composto no meio ambiente.

Muitos valores encontrados para os metais analisados apresentam-se de forma abundante nas três matrizes da Baía de São Marcos, apesar disto, não se pode afirmar que a área de estudo apresenta contaminação por estes metais. Os resultados mostram indícios de contaminação que sugerem um estudo mais detalhado na área, com vistas a um diagnóstico mais preciso de forma a identificar a origem dos desvios observados neste estudo, para isto seria necessário a análise de outros parâmetros que são importantes para estudos de correlação que apresentam relevância do ponto de vista ambiental e toxicológico.

---

*Capítulo 6*

---

*Conclusões*



## 6.0 CONCLUSÕES

Os parâmetros físico-químicos (pH, salinidade, condutividade e temperatura) analisados não apresentaram alterações significativas, estando todos de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005.

Os teores de nutrientes ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Si(OH)}_4$  e  $\text{PO}_4^{-3}$ ) encontrados na água da Baía de São Marcos estão todos fora dos padrões estabelecidos pela Resolução 357/2005 da CONAMA. Embora, o silicato não apresente um poluente, mas a presença do  $\text{PO}_4^{-3}$  e principalmente de  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$  caracterizam um ambiente com indícios de poluição.

A amostra estudada (Baía de São Marcos), de acordo com teste de bioluminescência apresentou características de ambiente com grau de toxicidade, sugerindo um ambiente poluído e merecendo, portanto, estudo mais detalhado na área.

A Concentração de metais Cu, Pb e Cd em água e sedimento apresentaram-se em níveis baixos, não ultrapassando os valores da legislação CONAMA, porém outros metais como Zn em água e Al, Fe e manganês apresentaram-se em níveis bem considerados, sugerindo uma grande disponibilidade desses elementos na Baía de São Marcos.

Dentre os metais traço avaliados o Al é o que expressa maior preocupação com relação à sua ocorrência, encontrado nas três matrizes e em níveis bem considerados, principalmente nos sedimentos. Sua ocorrência é dada com maior intensidade em período de seca para água e sedimentos.

Os resultados obtidos para as amostras de peixes foram discutidas com base na Portaria No. 685/98 da ANVISA que legisla somente sobre a "qualidade do peixe e produto da pesca", dentre outros alimentos, definindo "valores máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos e outros compostos" Não se aborda, portanto, nesta portaria, ou em qualquer outra legislação nacional, os níveis de metais aceitáveis considerando-se o risco ecológico que estes apresentam para a vida aquática ou a taxa de consumo.

As concentrações médias de metais encontradas nos tecidos dos peixes (pacamã, cururuca, bagre, bandeirado) estão abaixo dos limites máximos de tolerância da Portaria 685/98 da ANVISA.

Os resultados até o momento gerados não indicaram riscos ao consumo dos tecidos das espécies analisadas. Porém, são necessárias mais análises para avaliar o consumo de outras partes do peixe e outras espécies com maior número de exemplares.

---

---

*Capítulo 7*

*Referências Bibliográficas*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.

ALCÂNTARA, E. H.; SANTOS, M. C. Mapeamento de áreas de sensibilidade ambiental ao derrame de óleo na região portuária do Itaqui, São Luís – MA – Brasil. Anais XII Simpósio Brasileiro de sensoriamento remoto, Goiânia, Brasil, 16-21 de abril de 2005, INPE, p. 3605-3617.

ALMEIDA, M. G; COSTA, J. R.; GAELZER, L. R.; REZENDE, C. E. Metais pesados em peixes costeiros demersais originários do litoral sudeste do Brasil. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO'2008. Fortaleza (CE), 2008.

ALVES, A.N.L. Monitoração biológica na exposição ocupacional ao cobalto, aspectos toxicológicos e analíticos associado a um sistema de qualidade, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, São Paulo, 1999.

ALUMAR: Compromisso com o desenvolvimento. Disponível em: <[http://www.alumar.com.br/Institucional/Internas.asp?Sessao=Porto&SubSessao=0&Lang=pt\\_Br](http://www.alumar.com.br/Institucional/Internas.asp?Sessao=Porto&SubSessao=0&Lang=pt_Br)>. Acessado em 02/01/2009.

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. Manuel des analyses chimiques en milieu Marin. Brest: 1ª ed. Paris: Center National pour l'exploitation des Océans, 1983. 395 p.

ANVISA, 1998. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998.

ANTAQ (Agência Nacional de Transporte Aquaviário). Disponível em: <<http://www.antaq.gov.br/Portal/pdf/Portos/Itaqui.pdf>>. Acessado em: 06/04/08.

APHA, 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20º- ed. AWWA/WPCF. Washington, USA.

AXTMANN E. V.; LUOMA S. N. Large-scale distribution of metal contamination in the finegrained sediments of the Clark Fork River. Montana. Applied Geochemistry 6 (1): 75-88. 1991.

AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. da M. As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia. São Carlos, SP, 2004. 322p.

BALLS, P. W. The partition of trace metals between dissolved particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netheri. J. Sea Research*, V. 23(1). P. 7-14, 1989.

BARCELLOS, R.L.; BERBEL, G.B.B.; BRAGA, E.S.; FURTADO, V. V. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia – Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. IV Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém-PA. Livro de resumos expandidos, 2003.

BEZERRA, P. S. Estudo da interação entre a matéria orgânica dissolvida e metais pesados em águas superficiais. Dissertação de mestrado em química analítica, UFMA, 2002.

BRAYNER, F. M. M. Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana. São Carlos. 103p. Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1998.

CAMACHO, S.M.I.; GAMBOA, D.J.; RAMÍREZ, G.L.; HUANTE, G. Y.; BARRAGÁN, A. A. Bio.concentración de Pb, Ni y Cd y su efecto sobre la actividad de AChE y concentración de proteínas en el langostino *Macrobrachium rosenbergii* (deMan, 1879). In: Congresso de Ecotoxicologia y Química Ambiental, 2006, Puebla. Memorias. Puebla, AMEQA, 2006. p. 28-29.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, 2002.

CARVALHO, A.M. Galopim. 1965. Apontamentos de Sedimentologia aplicada à Geomorfologia, Lisboa: s.e., 168p. (policop).

CARVALHO, G.P. de; CAVALCANTE, P.R.S.; CASTRO, A.C.L.; ROJAS, M.O.A.I. Preliminary Assessment of Heavy Metal levels in *Mytella Falcata* (Bivalvia Mytilidae) from Bacanga River Estuary, São Luís, State of Maranhão, Northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Biologia*, 60(1): 11-16, 2000.

CETESB. Variáveis de qualidade das águas. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#cobre>>. Acesso em: 28 de julho de 2008.

CONAMA 357/05. Ministério do Meio Ambiente Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

DE GROOT, A.J.; SALOMONS, W.; ALLERSMA, E. "Processes affecting heavy metals in estuarine sediments", , in J. D. Burton and P. S. Liss (eds), Estuarine Chemistry Academic Press, New York. p. 131-157. 1976.

DUFFUS, J. H. Heavy Metals – a Meaningless term? Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 793–807, 2002. Disponível em: [www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf](http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf). Acessado em: 05/04/09.

ECOLOGUS, Relatório Ambiental da Operação de Dragagem de Manutenção do Terminal Ponta da Madeira, São Luís, 2006.

EMAP (Empresa Maranhense de Administração Portuária). Disponível em:<<http://www.portodoitaqui.ma.gov.br/usuarioexportador.asp>>. Acessado em 11/01/2009.

EGREJA FILHO, F.B. Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano. Viçosa, 1993. 176p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. New York: Springer-Verlag, 1983. 486p.

FROEHNER, K.; MEYER, W.; GRIMME, L.H. Time-dependent toxicity in the long-term inhibition assay with *Vibrio Fischeri* . Chemosphere, Germany, v.46, p.987-997, 2002.

FURTADO, J.G.C. Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis de background. 2007. 74 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Faculdade de João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

GARBARINO, J.R.; HAYES, H.C.; ROTH, D.A.; ANTWEILER, R.C.; RINTON, T.I.; TAYLOR, H.E. Heavy metals in the Mississippi River. Reston: US Geological Survey, 1995. (Circular, 1133).

GÁRCIA, R. L. JARA-MARINI, M. E.; TEJEDA, V.L.; GÓMEZ, A.A.; Metales Disueltos y Suspendidos en Agua de La Bahía de Bacochibampo, Sonora. México. In: CONGRESO DE ECOTOXICOLOGÍA Y QUÍMICA AMBIENTAL, 2006, Puebla. Memorias. Puebla, AMEQA, 2006. p. 99.

GREANPEACE. Metais tóxicos. Disponível em: <[http://www.greanpeace.org.br/toxicos/?conteudo\\_id=818&sub\\_campanha=0img=15](http://www.greanpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0img=15)>. Acessado em: 08/11/2006.

GUIMARÃES, V.; SÍNGOLO, J.B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) - Rio Ribeira de Iguape - SP. Química Nova, Vol. 31, No. 7, 1696-1698, 2008.

HARMEL, V.C. Padronização de um Teste de Toxicidade Crônica com a Bactéria Luminescente *Víbrio Fischeri* para Análise de Qualidade de Águas Superficiais. Dissertação de Mestrado, Blumenau - SC, 2004. 91p.

HUDSON, R.J.M. Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects. Science of the Total Environment. 1998, 219, 95.

HURLEY, P.J.; BENOIT, J.M.; BABIARZ, C.L.; SHAFER, M.M.; ANDREN, A.W.; SULLIVAN, J.R.; HAMMOND, R.; WEBB, D.A. Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. Environmental Science and Technology, 1995, 29: 1867-1875.

HURLEY, J.P.; COWELL, S.E.; SHAFER, M.M.; HUGHES, P.E. Tributary loading of mercury to lake Michigan: importance of seasonal events and phase partitioning. The Science of the Total Environment, 1998, 213: 129-137.

JENNINGS, V.K.; RAYNER-BRANDES, M.H.; BIRD, D. Assessing Chemical with the Bioluminescent Photobacterium (*Vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. Chemosphere, 102-109, 1999.

LABOHIDRO. Boletim do Labohidro, Zoneamento costeiro, 2003.

LABOMAR, Instituto de Ciências do Mar. Identificação dos Metais nos Sedimentos dos Estuários da Costa do Estado do Ceará. Fortaleza, 2005. Disponível em:

<[www.semace.ce.gov.br/programas/zee/Produtos/MetaisPesado.pdf](http://www.semace.ce.gov.br/programas/zee/Produtos/MetaisPesado.pdf)>. Acessado em 23/01/09.

LIMA, E. A. R. de. Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da Plataforma Continental do Amazonas no trecho entre a foz do rio Pará e ao cabo Orange. Dissertação de Mestrado. CG,UFGA,112p, 2003.

MACHADO, Ingrid; MAIO, Franca; KIRA, Carmem; CARVALHO, Maria de Fátima. Estudo da Ocorrência de Metais Pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na Ostra de Mangue *Crassostrea brasiliana* do Estuário de Cananéia – SP, Brasil. Instituto Adolfo Lutz, 61(1): 13-18, 2002.

MAGARELLI, G.; SOUZA, J.R. de; BARBOSA, A.C.; PONCE, G.E.; FERRARI, I.; DÓREA, J.G. Utilização de microondas na preparação de amostras para a determinação de Cd e Pb em peixes da região amazônica por ASV. 2003. Disponível em: <[www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5227](http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/5227)> . Acessado em: 09/08/08.

MAIA C.B.; ALMEIDA A.C.M.; MOREIRA F.R. Avaliação do Teor de Chumbo em Mexilhões da Espécie *Perna perna* na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro. *Journal of the Brazilian Society Ecotoxicology*, v. 1, n. 2, 2006, 195-198.

MARJANOVIC, P.; MILORADOV, M.; CUKIC, Z. Heavy metals in the Danube River Yugoslavia. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Ed.) *Heavy metals: problems and solutions*. Berlin: Springer, 1995. 18: 301-321.

MASTRINE, J.A.; BONZONGO, J.-C.J.; LYONS, W.B. Mercury concentrations in surface waters from fluvial systems draining historical precious metals mining areas in southeastern U.S.A. *Applied Geochemistry*, 1999, 14: 147-158.

MELLO, L.; CLAUDINO, A. Analysis of trace metals Cu, Pb, e Zn in coastal marine water samples from Florianopolis, Santa Catarina, Brasil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Vol. 16, nº 3A, 308-315, 2005.

MOCHEL, F.R., *et al.* Zoneamento Costeiro do Estado do Maranhão. Relatório Final. 252 fl. São Luís, 2003.

Morrison, G. H. (ed.), Accuracy and precision revisited. *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 2241-2249.



MOZETO, A.A.; NASCIMENTO, M.R.L.; SILVA, E.F.A., FIORAVANTI, M. I. A. Avaliação da Contaminação por Metais Metalóides (água, sedimento e peixes) no Rio São Francisco em Três Marias (MG-Brasil): Projeto de Pesquisa com a Comunidade Participativa Local. São Carlos, SP. 2007.

NEFF, J.M. (2002). Bioaccumulation in marine organisms. Oxford: Elsevier.

OGA, S. Fundamentos da Toxicologia. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

OSTAPCZUK P.; VALENTA P.; NÜRNBERG H.W. Journal of Electroanalytical Chemistry, 214 (1986) 51-64.

OLIVEIRA, M.F. de; SACZK, A.A.; OKUMURA, L.L.; FERNANDES, A.P.; MORAES, M. de; STRADIOTTO, N.R. Simultaneous Determination of Zinc, Copper, Lead, and Cadmium in Fuel Ethanol by Anodic Stripping Voltammetry using a Glassy Carbon-Mercury-Film electrode. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.380 p. 135-140, 2004.

ONOFRE, C. R. de E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. de S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Revista de Biologia e Ciências da Terra. Vol. 7, No 2, 2007.

PEREIRA, J.C.; GUIMARÃES-SILVA, A.K.; NALINI, H.A.; SILVA, E.P.; LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. Química Nova, Vol. 30, No. 5, 1249-1255, 2007.

PEREIRA, R.C. e SOARES-GOMES, A. Biologia Marinha. RJ: Editora Interciência, 2002.

PORTO, G.E.L. Direito da água: Responsabilidade pela poluição marinha. R. CEJ, Brasília, n. 12, p. 51-57, set./dez. 2000.

POVINELLI, J. Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias. São Carlos, 1987. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

QUINÁGLIA, G.A. Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. Tese de Doutorado. São Paulo, 2006.

RADI, A.A.R.; MATKOVICS, B. Effects of metal ions on the antioxidant enzyme activities, protein content and lipid peroxidation of carptissues. *Biochemical Physiology*, v. 90, p. 60 – 72, 1988.

REBÊLO, J.M.M.; Freqüência horária e sazonalidade de *Lutzomyia longipalpis* (Diptera: Psychodidae: Phlebotominae) na Ilha de São Luís, Maranhão, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 2001, vol.17, n. 1.

RIBEIRO, T. de S.; ALMEIDA, M.G. de; OLIVEIRA, K.C.; SOUSA, C.M.M.; AZEVEDO, R.A. de; REZENDE, C.E. e VITÓRIA, A.P.

Metais Pesados em Sedimentos dos Rios Imbé (RJ) e Alto, Médio e Baixo Paraíba do Sul (RJ/SP). Disponível em: [www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Paticipacao\\_Eventos/4\\_Congresso\\_Geoquimica/06\\_Ribeiro\\_et\\_al.pdf](http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Paticipacao_Eventos/4_Congresso_Geoquimica/06_Ribeiro_et_al.pdf). Acessado em: 12/02/08.

ROJAS, M. O. A. I. Avaliação de Métodos de Decomposição Química de Material Biológico (ostra e sururu) para Análise de Metais Pesados (Pb, Cd, Cu e Zn) Utilizando Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, UFMA, 1998.

SILVA, C. R. Análises Físico-Químicas de Sistemas Marginais Marinhos. Ed.: Interciência, Rio de Janeiro – RJ, 2004.

SILVA, N. do S. L. L.; Estudo da partição dos metais Cu(II), Pb (II) e Cd (II) entre a fase sólida (material particulado em suspensão) e a fase líquida em sistemas aquáticos simulados. Dissertação de mestrado em química analítica, UFMA, 2000.

SIQUEIRA, G.W.; PEREIRA, S.F.P.; APRILE, F.M. Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas, *Acta Amazonia*. vol.36 no.3 Manaus 2006.

SKURIHIN, I.M. Methods of Analysis for Toxic Elements in Food Products. Mineralization Methods to determine heavy metal and arsenic According to the URSS Standart. *Journal Association of Analytical Chemistry*, v. 72, p294, 1989.

SMITH, S.; CHEN, M.H.; BAILEY, R.G.; WILLIAMS, W.P. Concentration and distribution of copper and cadmium in water, sediments, detritus, plants and animals in a hardwater lowland river. *Hydrobiologia*, 1996, 341: 71-80.

TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; ELÇI, L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 413: 33-40.

TORNAZELLI, C. Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo, mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Tese (doutorado). São Paulo, 2003.

TUNDISI, J.G.; TUNDISI T.M.; ROCHA, O. Ecossistemas de Águas Interiores. In: Rebouças A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI L. G. (Ed.). Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. São Paulo: Escrituras, 1999. cap. 5, p.153-194.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Resources*. 1998, 32, 3581.

VELASQUEZ, I. B.; JACINTO, G. S.; VALERA, F. S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila bay, Philippines. *Marine Pollution Bulletin*. 2002, 45, 210.

WATRAS, C.J.; MORRISON, K.A.; BLOOM, N.S. Mercury in remote Rocky Mountain lakes of Glacier National Park, Montana, in comparison with other temperate North American regions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1995, 52: 1220-1228.

WIDDOWS, J.; DONKIN, P. The Mussel *Mytilus*: Ecology, Physiology, Genetics and Culture; Gosling E., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1992, cap. 8.

WITTERS, H. E. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1998, 41, 90.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (org.) *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. 2ª ed, São Carlos-SP: Rima, 2008. 486p.

## **GLOSSÁRIO**

**Águas Interiores:** Do ponto de vista da Lei do Mar, consideram-se águas interiores os mares completamente fechados, os lagos e os rios, bem como as águas no interior da linha de base do mar territorial.

**Baía:** É uma porção de mar ou oceano rodeada por terra, em oposição a um cabo. O golfo é uma baía de grandes dimensões. As baías detiveram e detêm importância econômica e estratégica uma vez que são, normalmente, locais ideais para construção de portos e docas. Reentrância da costa litorânea por onde o mar avança para o interior do continente.

**Bioacumulação:** É o processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo; pode ser de uma forma direta através do ambiente que os envolve (bioconcentração) e indiretamente a partir da alimentação (biomagnificação). Este processo implica várias etapas na cadeia alimentar e diferentes tipos de alimentação. À medida que se sobe no nível trófico maior será a quantidade de químicos acumulados no ser vivo uma vez que este, para além dos compostos que o seu organismo já absorveu, vai ainda concentrar os que provêm da alimentação.

**Biomagnificação:** A Biomagnificação é o aumento na concentração de um contaminante a cada nível da cadeia alimentar. Esse fenómeno ocorre porque a fonte de alimento para organismos de um nível superior na cadeia alimentar é progressivamente mais concentrada, aumentando assim a bioacumulação no topo da cadeia alimentar.

**Comunidade Bentônica:** A comunidade bentônica corresponde ao conjunto de organismos que vive todo ou parte de seu ciclo de vida no substrato de fundo de ambientes aquáticos. Os macroinvertebrados (invertebrados selecionados em rede de 0,5mm) que compõe essa comunidade, têm sido sistematicamente utilizados em redes de biomonitoramento em vários países, porque ocorrem em todo tipo de ecossistema aquático, exibem ampla variedade de tolerâncias a vários graus e tipos de poluição, têm baixa motilidade e estão continuamente sujeitos às alterações de qualidade do ambiente aquático.

**Ecotoxicologia:** Ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, que constituem a biosfera, incluindo assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado.

**Estuário:** Um estuário é a parte de um rio que se encontra em contato com o mar. Por esta razão, um estuário sofre a influência das marés e possui tipicamente água salobra. Do ponto de vista da ecologia e da oceanografia, um estuário é uma região semi-fechada do oceano influenciada pelas descargas de água doce de terra, quer seja um ou mais rios, ou apenas da drenagem do continente.

**Golfão Maranhense:** Consiste num grande e complexo sistema estuarino, de formação pleistocênica que encerra baías, estuários, estreitos, igarapés, enseadas, inúmeras ilhas, uma vasta área de manguezal, falésias, pontais rochosos, praias de areia quartzosas, dunas e paleodunas, planícies de marés, dentre outras. Comunica-se com Oceano Atlântico através da abertura compreendida entre a baía de Cumã e a baía dos Tubarões, se continentaliza por meio da baía de São Marcos e São José.

**Jusante:** É todo o ponto referencial ou seção de rio compreendida entre o observador e a foz de um curso d'água, ou seja, rio abaixo em relação a este observador. Tudo o que está abaixo do ponto de referência, ao longo do curso do rio até à foz, diz-se que se situa a jusante (águas abaixo).

**Montante:** É todo ponto referencial ou seção de rio que se situa antes deste ponto referencial qualquer de um curso de água. Tudo que está acima do ponto de referência subindo a correnteza do rio diz-se que se situa à montante (águas acima).

**Silte:** Silte ou limo é todo e qualquer fragmento de mineral ou rocha menor do que areia fina e maior do que argila e que na escala de Wentworth, de amplo uso em geologia, corresponde a diâmetro  $> 4 \mu\text{m}$  e  $< 64 \mu\text{m}$  ( $1/256 = 0,004$  a  $1/16 = 0,064$  mm). É produzido pelo esmigalhamento mecânico das rochas e é facilmente transportado pela água e pode ser carregado a longas distâncias pelo ar como poeira.

**Xenobióticos:** São compostos químicos estranhos a um organismo ou sistema biológico. Pode ser encontrado num organismo mas não é normalmente produzido ou esperado existir nesse organismo. O termo é também aplicado a substâncias presentes em concentrações muito mais elevadas que o nível normal.