

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Avaliação dos Teores de Elementos em Amostras de Água
e Sedimentos da Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos – ES:
Em Busca de Indícios de Impactos Antrópicos**

**Assessment of Element Content in Water and Sediment Samples from the Reis
Magos River Basin - ES. In Search of Indications of Anthropogenic Impacts**

Eldis Maria Sartori

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2022**

Eldis Maria Sartori

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química.

Área de Concentração. Química

Linha de Pesquisa. Elementos Traço e Química Ambiental.

Orientadora. Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Coorientador. Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso

**VITÓRIA
2022**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S251a SARTORI, ELDIS MARIA, 1973-
Avaliação dos teores de elementos em amostras de água e
sedimentos da Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos - ES: Em
busca de indícios de impactos antrópicos / ELDIS MARIA
SARTORI. - 2022.
167 f. : il.

Orientadora: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde.
Coorientador: Gilberto Fonseca Barroso.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. bacias hidrográficas. 2. água - poluição. 3. sedimentos
fluviais. 4. química analítica. 5. química ambiental. 6. elementos
traço. I. Pedrini Brandão Athayde, Geisamanda. II. Fonseca
Barroso, Gilberto. III. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

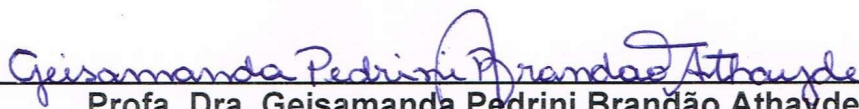
CDU: 54

Avaliação dos Teores de Elementos em Amostras de Água e Sedimentos da Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos – ES - Brasil: Em Busca de Indícios de Impactos Antrópicos

Eldis Maria Sartori

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

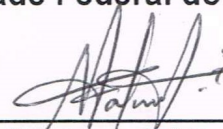
Aprovada em 26/08/2022 por:



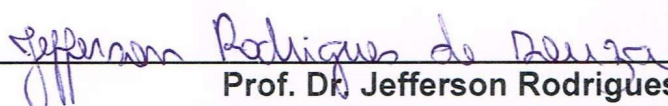
Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora



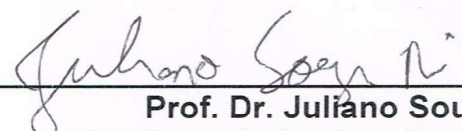
Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira
Universidade Federal do Espírito Santo



Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lélis
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Jefferson Rodrigues de Souza
Universidade Estadual Norte Fluminense



Prof. Dr. Juliano Souza Ribeiro
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Agosto de 2022

Dedico esse trabalho aos meus pais, Dilma (*in memoriam*) e Irineu;
aos meus irmãos (*in memoriam*), Juliene e Luiz;
ao vovô Max (*in memoriam*);
às minhas lindezas, Maria Clara e Beatriz
e à minha fiel escudeira, Vivi.

AGRADECIMENTOS

À Ufes/PPGQUI, NCQP, Ifes, CAPES e FAPES.

Agradecimento especial ao Sr. Pedro Devens e à Sra Leonilda Sarmento Devens, proprietários da Fazenda São Pedro - Ibirajú, que gentilmente permitiram que eu fizesse as coletas em uma das principais nascentes do Rio Fundão e ainda serviram lanche. Além deles, quero agradecer imensamente ao Sr. Waldemar Luck e à Sra. Rosalina Tonn Luck proprietários do Sítio Nascente Boa Vista - Santa Tereza, por zelarem por uma das nascentes do Rio Timbuí, e prontamente me permitiram coletar amostras em sua propriedade. Obrigada às famílias Devens e Luck por cuidarem tão bem da água, o nosso recurso natural tão precioso.

Ao Fernando, o nosso barqueiro, que por conhecer como ninguém as águas do Rio Reis Magos foi fundamental para as coletas das amostras.

Aos membros da banca que foram responsáveis por avaliar, lapidar e enriquecer o projeto: Prof. Dr. Rafael de Queiroz Ferreira, Profa. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis, Prof. Dr. Jefferson Rodrigues de Souza e Prof. Dr. Juliano Souza Ribeiro.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso sempre solícito e transbordando conhecimento.

Aos colegas da coordenadoria de QUI/BIO do Ifes *campus* Vitória, que, de maneira afetiva e efetiva, tanto fizeram por mim; sempre me impulsionaram com palavras de carinho, incentivo e que muito me auxiliaram nas questões burocráticas referentes à licença para capacitação. Aproveito para agradecer ao Prof. Me. Marcelo Simonelli por ter idealizado o projeto de extensão (Ifes *campus* Vitória) intitulado “Laboratório Natural: Qualidade da água do Rio Reis Magos”, o qual despertou em mim o desejo de aprofundar as pesquisas na Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos e, com isso cursar o doutorado.

Aos colegas, amigos e anjos do Lea, LPDE, Lab. Águas e ao Paulinho do LDRX.

Sou eternamente grata à minha ORIENTADORA Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde, e sim, ORIENTADORA escrita em caixa alta, porque ela foi muito mais que isso, ela é um exemplo de tudo o que há de mais valioso num ser humano. Nunca, em tempo algum, conseguirei agradecer o que Geisamanda e o trio (Bruna, Carol e Suellen) fizeram por mim, pois estiveram ao meu lado no período mais difícil da minha vida... não desistiram de mim.

Sabe empatia? É sobre isso!!!

Então, minha infinda gratidão.

Agradecimento especial à minha família e a todos os que fizeram uma rede de apoio para que esse objetivo fosse alcançado.

Por fim, sempre e tanto aos amores da minha vida, MARIA CLARA e BEATRIZ.

Esse título não é meu... É NOSSO!!!

O RIO E O OCEANO

Diz-se que, momentos antes de um rio cair no oceano ele treme de medo.

Olha para trás, para toda a jornada, os cumes, as montanhas,

o longo caminho sinuoso através das florestas, através dos povoados, e vê à sua frente um oceano tão vasto que entrar nele nada mais é do que desaparecer para sempre.

Mas não há outra maneira.

O rio não pode voltar.

Ninguém pode voltar.

Voltar é impossível na existência.

Podemos apenas ir em frente.

O rio precisa se arriscar e entrar no oceano.

E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece.

Porque apenas então o rio compreende que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se oceano.

Por um lado é desaparecimento e por outro lado é renascimento. (Gibran Khalil Gibran)

Sigamos a caminho do OCEANO...

“A FÉ de RIBEIRINHO é forte, viva e caladinha
Na fé do ribeirinho tem NAVEGANTE e ESTRELA-GUIA
Tal galho de roseira enverga, mas não quebra
vide a CANOA em romaria
Na fé do ribeirinho tem foguetório e bandeirinha
DIA DE REIS...”

Celio Paula da Costa (2018)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Divisão Hidrográfica Nacional – DHN250.
- Figura 2.** Unidades Hidrográficas da Região Hidrográfica Atlântico Sudeste e principais cidades.
- Figura 3.** Vazões específicas da Bacia Hidrográfica Atlântico Sudeste por região.
- Figura 4.** Distribuição população urbana e rural do ES com perspectiva futura
- Figura 5.** Bacias Hidrográficas do Espírito Santo.
- Figura 6.** Região Hidrográfica Litoral Centro-Norte e suas Unidades de Planejamento: Alto Rio Riacho, Baixo Rio Riacho, Córrego Barra do Sahy, Rio Piraquê-Açu, Rio Reis Magos, Rio Laranjeiras e Rio Jacaraípe.
- Figura 7.** Infograma do Sistema de Abastecimento de Águas Reis Magos.
- Figura 8.** Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos e suas respectivas estações de amostragens.
- Figura 9.** Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de As total em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.
- Figura 10.** Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cr total em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.
- Figura 11.** Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu^* dissolvido em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.
- Figura 12.** Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Fe^* dissolvido em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.
- Figura 13.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em F2 nas 4 campanhas.
- Figura 14.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em T2 nas 4 campanhas.
- Figura 15.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM1 nas 4 campanhas.
- Figura 16.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM2 nas 4 campanhas.
- Figura 17.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM3 nas 4 campanhas.
- Figura 18.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM4 nas 4 campanhas.
- Figura 19.** Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM5 nas 4 campanhas.
- Figura 20.** Distribuição (%) das frações granulométricas dos sedimentos coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.
- Figura 21.** Distribuição de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimento (mg kg^{-1}) coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.
- Figura 22.** Distribuição de Fe e Mn nas amostras de sedimento (mg kg^{-1}) coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.
- Figura 23.** Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) nas estações de amostragem ao longo das campanhas e os valores de TEL, PEL e AET.
- Figura 24.** Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) das características físico-químicas das amostras de sedimento para cada estação de amostragem.
- Figura 25.** Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) das amostras de sedimentos, características físico-químicas e elementos estudados.
- Figura 26.** Gráfico de correlação de Pearson entre os parâmetros avaliados nas amostras de sedimento.
- Figura 27.** Extrato do balanço hídrico no Espírito Santo nos períodos de campanhas: C1 (agosto 2018), C2 (fevereiro 2019), C3 (agosto 2019) e C4 (janeiro 2020).

Figura 28. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o As em cada estação de amostragem por campanha, sendo: EC - extremamente contaminado; FC - fortemente contaminado; MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EBG: enriquecimento bastante grave; EG: enriquecimento grave; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 29. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cd em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 30. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Co em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 31. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cr em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 32. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cu em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 33. Gráficos dos índices Igeo e FC para o Fe em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado e NC - não contaminado.

Figura 34. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Mn em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 35. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Ni em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 36. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Pb em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 37. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Sb em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 38. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Zn em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC - moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Figura 39. Gráficos dos índices E_F e PLI em cada estação de amostragem ao longo da BHRRM por campanha.

Figura 40. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) relacionando os índices de poluição (Igeo, FC, FE, E_F e PLI) e as estações de amostragem ao longo da BHRRM.

Figura 41. Concentração de Hg determinada nas amostras de sedimento coletadas nas diferentes estações da BHRRM nas campanhas C3 e C4. *Não há diferenças estatísticas, com nível de confiança de 95%, para as concentrações de Hg entre os períodos de amostragem.

Figura 42. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) relacionando as características físico-químicas (pH, teores de MO, carbonato, cascalho, areia, argila e silte) e concentração de Hg

das amostras de sedimentos ao longo da BHRRM nas campanhas C3 e C4.

Figura 43. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) relacionando as características físico-químicas do sedimento (concentração de Hg, pH, teores de MO, carbonato, argila e silte), OD e condutividade elétrica da coluna d'água ao longo da BHRRM nas campanhas C3 e C4.

Figura 44. Gráfico do Igeo para o Hg em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado e NC - não contaminado.

Figura 45. E_F nas amostras de sedimento coletadas ao longo da BHRRM por campanha (C3 e C4).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. As principais fontes antropogênicas de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn.

Tabela 2. Corpos hídricos da BHRRM e os principais usos do solo no seu entorno.

Tabela 3. Padrões de qualidade de água de classes 2 e 3 em relação à presença de elementos inorgânicos.

Tabela 4. Valores estabelecidos de TEL e PEL/AET para os elementos pesquisados nos sedimentos.

Tabela 5. Descrição do grau de contaminação conforme as faixas dos índices de poluição: Igeo, FC, FE, E_F

Tabela 6. Condições operacionais do ICP-MS Perkin Elmer® Nexlon 300 D para determinação das concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água e de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de sedimento.

Tabela 7. Programação de aquecimento por micro-ondas para decomposição de sedimento (EPA 3051A).

Tabela 8. R², LD e LQ para determinação de elementos em amostra de água por ICP-MS.

Tabela 9. R², LD e LQ para determinação de elementos em amostra de sedimentos por ICP-MS.

Tabela 10. Recuperações dos elementos adicionados antes das análises por ICP-MS ou F AAS.

Tabela 11. Valores obtidos para parâmetros físico-químico da água.

Tabela 12. Valores máximos de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) estabelecidos por lei em amostra de água por classificação.

Tabela 13. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 1 (C1).

Tabela 14. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 2 (C2).

Tabela 15. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 3 (C3).

Tabela 16 . Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 4 (C4).

Tabela 17. Valores de pH, teores de matéria orgânica e carbonatos nas amostras de sedimento coletas nas campanhas (C1, C2, C3 e C4) por estação de amostragem.

Tabela 18. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C1.

Tabela 19. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C2.

Tabela 20. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C3.

Tabela 21. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C4.

Tabela 22. Concentrações de referência para as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn na crosta terrestre.

Tabela 23. Índices de poluição para As.

Tabela 24. Índices de poluição para Cd.

Tabela 25. Índices de poluição para Co.

Tabela 26. Índices de poluição para Cr.

Tabela 27. Índices de poluição para Cu.

Tabela 28. Índices de poluição para Fe.

Tabela 29. Índices de poluição para Mn.

Tabela 30. Índices de poluição para Ni.

Tabela 31. Índices de poluição para Pb.

Tabela 32. Índices de poluição para Sb.

Tabela 33. Índices de poluição para Zn.

Tabela 34. E_F e PLI por estação de amostragem e campanha.

Tabela 35. Limites inferiores e superiores de concentração de Hg para sedimento e água doce de acordo com normas nacionais e internacionais.

Tabela 36. Valores de concentração de Hg, pH, MO, carbonato e granulometria determinados nas amostras de sedimento por campanha.

Tabela S1. Concentrações dos elementos dissolvidos e totais nas amostras de água.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)

AGERH – Agência Estadual de Recursos Hídricos

ANA - Agência Nacional de Águas

AOAC – Associação Oficial dos Químicos Analíticos (do inglês, *Association of Official Analytical Chemists*)

ATSDR – *Agency for Toxic Substances e Disease Registry* (USA)

BHRRM – Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos

CCME – Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (do inglês, *Canadian Council of Ministers of the Environment*)

Cesan – Companhia Espírito Santense de Saneamento

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DPR – Desvio padrão relativo

DRX – Difração de Raios X

EB – Enriquecimento baixo

EBG – Enriquecimento bastante grave

EC – Extremamente contaminado

E_F – Índice de risco ecológico potencial

EG – Enriquecimento grave

EM – Enriquecimento moderado

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EMG – Enriquecimento moderadamente grave

ES – Estado do Espírito Santo

ET AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

F – Rio Fundão

F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

FC – Fator de contaminação

FC' – Fortemente contaminado

FE – Fator de enriquecimento

GF AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

IMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Igeo – Índice de geoacumulação

INCAPER – Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IRMM – Instituto de Materiais de Referência e Medidas (do inglês, *Institute for Reference Materials and Measurements*)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

Mapa – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MC – Moderadamente contaminado

MMA – Ministério do Meio Ambiente.

MRC – Material de referência certificado

MW – Micro-ondas (do inglês, *microwave*)

NC – Não contaminado

NE – Não enriquecido

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*)

NOAA – Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (do inglês, *National Oceanic and Atmospheric Administration*)

PCA – Análise de componentes principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

PEL – Faixa de efeito provável (do inglês, *Probable Effects Level*)

PI – Padrão interno

PLI – Índice de carga de poluição

RM – Rio Reis Magos

SQG – Guias de Qualidade de Sedimento (do inglês, *sediment quality guidelines*)

T – Rio Timbuí

TEL – Faixa de efeito limite (do inglês, *Threshold effect level*)

LISTA DE SÍMBOLOS

z – Carga

cm – Centímetro

R^2 – Coeficiente de determinação

r – Coeficiente de correlação de Pearson

°C – Graus Celsius

h – Hora

L – Litro

m – Massa

MΩ – Megaohm

μg – Micrograma

μm – Micrometro

mg – Miligrama

mL – Mililitro

min – Minuto

ng – Nanograma

% – Porcentagem

kg – Quilograma

km - Quilômetro

s – Segundo

v – Volume

W – Watt

RESUMO

Atividades antropogênicas podem provocar impactos ambientais importantes, e dentre os aportes temos o de elementos traço, que nos ecossistemas afetam os ciclos geoquímicos e apresentam toxicidade para os seres vivos. Quando esses elementos são carregados para sistemas aquáticos, esses são distribuídos entre a água e os sedimentos, sendo sua maioria acumulados nos sedimentos devido aos processos de adsorção, hidrólise e coprecipitação, por conseguinte, são fontes de contaminação em potencial, pois podem disponibilizá-los no corpo d'água. Diante disso, pesquisas com sedimentos são fundamentais para verificação da contribuição antrópica na poluição desses ecossistemas, tendo como fontes poluidoras descargas diretas de efluentes e resíduos sólidos, defensivos agrícolas, fertilizantes, deposição atmosférica e transporte de sedimentos. Com a crise hídrica o Governo do Espírito Santo (Brasil) passou a utilizar, em 2017, o Rio Reis Magos para abastecimento público, porém, essa bacia hidrográfica vem sofrendo impactos ambientais importantes. Entretanto, apesar da sua importância, ainda não há dados significativos publicados referentes a sua qualidade ambiental. Com isso, o presente trabalho objetivou a quantificação das concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Sb e Zn, teor de matéria orgânica e carbonatos, pH, estudo granulométrico e cristalográficos em sedimento. Para a água determinação de pH, temperatura (T), condutividade elétrica, turbidez, potencial de oxirredução (ORP - *oxydation reduction potential*), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade da Bacia do Rio Reis Magos. Para avaliar probabilidade de efeitos adversos à biota foram adotados os valores estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministros de Meio Ambiente que preconizam níveis de concentração *threshold effect level* (TEL) e *Probable Effects Level* (PEL). Já para inferir sobre o grau de contribuição antropogênica foram determinados os fatores de enriquecimento (FE), de contaminação (FC), índice de geoacumulação (Igeo), índice de carga de poluição (PLI) e risco ecológico potencial (E_F). A correlação entre as variáveis feita por análise de componentes principais (PCA) mostrou uma relação direta entre o grau de poluição e proximidade do centro urbano, e o teor de finos e matéria orgânica com a concentração dos elementos. Para as amostras de água as concentrações de As, Cr, Cu e Fe apresentaram valores mais alarmantes, acima dos permitidos por lei (10, 50, 9 e 300 $\mu\text{L L}^{-1}$, respectivamente), principalmente no Rio Reis Magos. Pela avaliação geral, os sedimentos estão com graus de contaminação leves a severos, apresentando faixa de E_F 5,67 - 384,02, sugerindo uma possível contribuição antrópica.

Palavras-chave. recursos hídricos. sedimento. monitoramento. elementos. Rio Reis Magos

ABSTRACT

Anthropogenic activities can cause important environmental impacts, since the contribution of trace elements in ecosystems affect geochemical cycles and present toxicity to living beings. When these elements are carried to aquatic systems, they are distributed between water and sediments, and most of them accumulate in sediments due to adsorption, hydrolysis and co-capacity processes, therefore, they are potential sources of contamination, as they can re-available them in the water body. Therefore, research with sediments is fundamental to verify the anthropic contribution in the structure of these ecosystems, having as polluting sources direct discharges of effluents and solid residues, agricultural defensives, fertilizers, atmospheric deposition and sediment transport. With the water crisis, the Government of Espírito Santo (Brazil) started to use, in 2017, the Reis Magos River for public supply, however, this hydrographic basin has been suffering important environmental impacts, however, despite its importance, there is still no data provided published regarding its environmental quality. Thus, the present work aimed to quantify the requirements of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Sb e Zn, organic matter and carbonate content, pH, granulometric and crystallographic study in sediment. For water samples determination of pH, temperature (T), electrical conductivity, turbidity, oxydation reduction potential (ORP), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS) and salinity of the Basin of the River Reis Magos. To assess the probability of adverse effects to biota, the values by the Canadian Council of Ministries of Environment that recommend threshold effect level (TEL) and probable effects level (PEL) concentration levels were adopted. In order to measure the degree of anthropogenic contribution, enrichment factors (EF), contamination (FC) and the geoaccumulation index (Igeo), pollution load index (PLI) and potential ecological risk (E_F) were determined. The correlation between the variables made by principal component analysis (PCA), showing a direct relationship between the degree of source and proximity to the urban center, alkaline mineralogical characteristics cause an increase in pH and the higher the content of fines and organic matter, the greater the concentration of trace elements. For the water samples the concentrations of As, Cr, Cu and Fe presented more alarming values, above those allowed by law (10, 50, 9 and 300 $\mu\text{L L}^{-1}$, respectively), mainly in the Reis Magos River. According to the general assessment, the sediments have mild to severe degrees of contamination, with a range of E_F 5.67 - 384.02, suggesting a possible anthropic contribution.

Keyword. water resources. sediment. monitoring. elements. Reis Magos River

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
i) Contextualização do problema e justificativa	21
ii) Objetivos	24
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1 Expansão demográfica e Meio Ambiente	26
1.2 Elementos nos ecossistemas aquáticos de água doce – água e sedimentos	28
1.3 Bacias Hidrográficas Brasileiras	35
1.4 Solo do Espírito Santo	48
1.5 Determinação de elementos em água e sedimentos estuarinos	52
1.6 Legislação e Índice de Qualidade	56
1.6.1 Qualidade da Água	58
1.6.2 Qualidade do Sedimento	63
CAPÍTULO 2. Determinação de parâmetros físico-químicos e concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de água e sedimento	68
2.1 Procedimento experimental	68
2.1.1 Área de Estudo	68
2.1.2 Técnicas de amostragem	69
2.1.3 Reagentes e Equipamentos	70
2.1.4 Preparo das amostras	72
2.1.5 Estudo Granulométrico dos sedimentos	73
2.1.6 Medida de pH dos sedimentos	74
2.1.7 Determinação de matéria orgânica (MO) nos sedimentos	75
2.1.8 Determinação de carbonatos nos sedimentos	75
2.2 Resultados e Discussão	75
2.2.1 Avaliação dos parâmetros analíticos para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água e sedimento	75
2.2.2 Resultados e discussão para amostras de água	78
2.2.3 Resultados e discussão para amostras de sedimentos	84
CAPÍTULO 3. Determinação do teor de Hg em amostras de água e sedimento	134
3.1 Experimental	134
3.1.1 Área de Estudo	134
3.1.2 Técnicas de amostragem	134
3.1.3 Materiais e Reagentes	134
3.1.4 Preparo das amostras	135
3.1.5 Instrumentação e metodologia analítica para determinação de Hg	135
3.1.6 Índices de contaminação e poluição	136

3.2 Resultados e Discussão.....	138
3.2.1Avaliação dos parâmetros analíticos para a determinação de Hg nas amostras de água e sedimento	138
3.2.2 Concentrações de Hg nas amostras de água	138
3.2.3 Resultados e discussão para amostras de sedimentos.....	139
CONCLUSÃO	147
REFERÊNCIAS.....	148

INTRODUÇÃO

i) Contextualização do problema e justificativa

A avaliação físico-química de ambientes aquáticos está se tornando uma área de pesquisa crescente, abrangente e substancial de investigação e está atraindo muitos cientistas. A população mundial apresentou um forte crescimento na última década, com isso o uso de materiais e energia mostraram aumentos paralelos, e consequentemente a geração de resíduos também aumentou. Até bem pouco tempo, os rios e mares eram considerados compartimentos propícios para descarte e acumulação de alguns desses resíduos produzidos pela sociedade. Nesse sentido, a capacidade dessas águas e dos sedimentos para acomodarem tais resíduos deve ser avaliada continuamente, pois a principal questão refere-se à mobilidade constante dos sistemas aquosos, a qual possibilita o transporte de poluentes a longas distâncias (GOLDBERG *et al.*, 1981, MDEGELA *et al.*, 2009).

Nos ecossistemas aquáticos as fontes de poluentes podem ser naturais devido ao processo de intemperismo do solo e rocha, erosão, incêndios florestais e erupções vulcânicas, porém maior atenção deve ser direcionada às atividades antrópicas como mineração, agricultura e urbanização, que vêm causando uma intensa contaminação nos ecossistemas (WANG *et al.*, 2019).

A demanda mundial por minerais e outros produtos intensificou a exploração dos recursos naturais, porém a atividade de mineração é um dos setores que muito contribui com os impactos ambientais, além de alterar a área minerada e as áreas vizinhas, onde são feitos depósitos de estérco e de rejeitos. Diante disso, propostas estão sendo regulamentadas mundialmente para proteger o meio

ambiente e isso envolve medidas econômicas, legislativas e o uso de tecnologias de controle apropriadas (KELLY *et al.*, 1988, LI *et al.*, 2014, YIN *et al.*, 2021).

O crescente conhecimento acerca dos potenciais impactos ambientais causados por atividades antropogênicas que liberam resíduos químicos e biológicos, despertou uma preocupação geral com a contaminação dos ecossistemas aquáticos. Os poluentes contendo elementos inorgânicos são uma preocupação global devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente e representam grandes riscos à saúde de animais e humanos (LOMBARDI *et al.*, 2008; MDEGELA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2014; YIN *et al.*, 2021).

Ao longo do último século, o despejo de esgoto bruto ou parcialmente tratado foi provavelmente a forma mais disseminada, mais documentada e certamente a que mais contribuiu com a poluição de ambientes aquáticos.

No meio ambiente a água é, sem dúvida, um dos maiores fatores de impactos econômico, ambiental e social, sendo a crise hídrica a maior ameaça que o planeta enfrentará futuramente (GLOBAL RISKS, 2020). Com isso, a preocupação com consumo, a qualidade e buscas por intervenções estão cada vez mais presentes em todos os setores.

De acordo com a Agência Nacional das Águas, ANA, estima-se, que até o ano 2025 o número de pessoas que vivem em países submetidos a grande pressão sobre os recursos hídricos passará dos cerca de 700 milhões atuais para mais de três bilhões. Mais de 1,4 bilhões de pessoas vivem atualmente em bacias hidrográficas onde a utilização de água excede os níveis mínimos de reposição, conduzindo assim à dissecação dos rios e ao esgotamento das águas subterrâneas.

O Brasil detém 60% da bacia amazônica, que escoa cerca de 1/5 do volume de água doce do mundo, esse dado reforçam a responsabilidade que o país tem de gerenciar esse patrimônio (GEO Brasil, 2007).

Diante desse quadro, pesquisas envolvendo água e sedimentos em bacias hidrográficas são fundamentais na verificação da contribuição antrópica para a poluição dos ecossistemas aquáticos. Sabe-se que os elementos presentes na água são um retrato instantâneo dos aportes ocorridos na bacia, já nos do sedimento, verifica-se um histórico de acúmulos (MOURA *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2018).

Os compostos inorgânicos encontrados nos sedimentos e na água podem ter origem na geologia diferente de cada local. No processo de intemperismo ocorre a formação de partículas de diferentes tamanhos e constituição mineralógica capazes de reter em sua superfície elementos traço e diferentes contaminantes, podendo disponibilizá-los conforme variações climáticas e parâmetros físico-químicos (SAUSSAYE *et al.*, 2013). Isso indica que os sedimentos são fontes de contaminação em potencial e podem fornecer informações integradas ao longo do tempo com o monitoramento da contaminação por metais, permitindo assim a avaliação de seus efeitos no meio ambiente.

Vale destacar, porém, que o monitoramento da qualidade da água nas águas correntes é necessário, principalmente, quando a água é usada como fonte de água potável e sujeita à poluição como resultado de diferentes atividades humanas na bacia do rio (AHMAD *et al.*, 2010; GIRI e SINGH, 2014; SHARIFINIA *et al.*, 2016).

Reconhecer que a sociedade humana em parte determina a natureza dos sistemas aquáticos é de fundamental importância já que, em forma de cadeia, os rios fornecem ao oceano a maior parte de seus componentes dissolvidos e

particulados, sendo que as interações desses dois conjuntos de águas determinam a sua vitalidade.

Estudos realizados para determinar valores de referências em escala regional são necessários para a tomada de decisões ambientais, bem como para testar ações em casos de potencial contaminação. Na ausência desses estudos, interpretações enganosas da magnitude dos níveis de contaminação em uma determinada área podem causar sub ou superestimação dos riscos ecológicos e/ou à saúde humana de elementos potencialmente tóxicos (SALOMÃO *et al.*, 2020).

Nesse trabalho a Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos (BHRRM) foi utilizada como matriz de estudo em decorrência de alguns fatores, como não haver muitas publicações a cerca de sua qualidade, não tendo assim valores de referências (*background*) para elementos presentes nesse corpo d'água, e, principalmente, devido o Rio Reis Magos está sendo utilizado para captação de água para abastecimento público. Assim, com intuito de contribuir com as informações sobre as características físico-químicas das águas e sedimentos desta Bacia, o presente estudo avaliou nove estações de amostragem determinando, além de parâmetros físico-químicos, os teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn.

ii) Objetivos

Objetivo Geral.

Avaliar a qualidade da Bacia Hidrográfica do Rio Reis Magos – Es, a partir da determinação de parâmetros físico-químicos e dos teores de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de água e sedimento.

Objetivos Específicos.

- Coletar as amostras de água nove pontos ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Reis Magos;
- Coletar as amostras de sedimentos de sete pontos ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Reis Magos;
- Verificar os procedimentos escolhidos de preparo e análise das amostras;
- Determinar as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de água e sedimentos;
- Caracterizar as amostras de sedimento quanto a sua granulometria, pH, teor de matéria orgânica e teor de carbonato;
- Caracterizar amostras de sedimento quanto a sua estrutura cristalográfica utilizando a técnica de Difração de Raios X (DRX);
- Estudar a distribuição dos elementos ao longo da Bacia e propor uma relação com as diferentes atividades antrópicas desenvolvidas no entorno da área de coleta;
- Avaliar a condição ambiental relacionado à concentração dos elementos nas amostras de água e sedimento utilizando os valores de referência de guias de qualidade ambiental nacional e internacional;
- Avaliar a contribuição antrópica dos elementos determinados nas amostras de sedimento e seus possíveis impactos ambientais utilizando cálculos de índices de contaminação e de risco ecológico: índice de geoacumulação (I_{geo}), fator de contaminação (FC), fator de enriquecimento (FE), índice de carga de poluição (PLI) e risco ecológico potencial (E_F).

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Expansão demográfica e Meio Ambiente

O desenvolvimento econômico, a partir do início do processo de industrialização, fez com que vários países passassem a contribuir com a degradação do meio ambiente. A necessidade de consumo dos recursos naturais, atrelado ao descontrole da produção provê expressivamente a ascensão da poluição ambiental (FAN *et al.*, 2021).

A agricultura é uma fonte concreta de propagação de metais em corpos d'água, solo e sedimentos em decorrência da aplicação de fertilizantes, pesticidas e conservantes, para melhorar a produção, consequentemente suprir a demanda da sociedade. SANTOS *et al.* (2002) e LIMA *et al.* (2018) utilizaram biomarcadores, em rios do Brasil, para avaliar os potenciais riscos oriundos de regiões agrícolas. Eles verificaram que peixes, coletados em rios, perto de regiões agrícolas possuem maiores concentrações de Cr e Mn, colocando em risco a saúde humana.

O crescimento desordenado dos centros urbanos, muitas vezes sem um planejamento adequado, ocasiona aumento na produção de esgotos domésticos e resíduos, que muitas vezes não recebem o destino adequado e acabam sendo descartados em aterros não regulamentados e sem segurança, atingindo águas superficiais, subterrâneas, os rios e mares (ELANGO *et al.*, 2007).

Um potencial fator de poluição ambiental são as indústrias farmacêuticas que tem disponibilizado pra sociedade um leque de variedades de compostos com fins médicos e estéticos, seus resíduos metabolizados ou descartados inadequadamente têm sido identificados como contaminantes em diferentes matrizes ambientais (ALYGIZAKIS *et al.*, 2016).

Desta forma, verifica-se que quando a expansão demográfica, industrial e agrícola ocorrem de forma desorganizada, principalmente nas proximidades de rios e mares, podem propiciar a acumulação e a redistribuição de elementos químicos no ecossistema, consequentemente comprometer a biota, alterar a composição elementar dos sedimentos, reduzir a qualidade da água dos rios, bem como acarretar danos à saúde humana (SHENG *et al.*, 2022). Por isso, há a necessidade de organizações políticas, atuações cooperativas entre cidades e órgãos ambientais, para que o crescimento industrial esteja alinhado com as demandas ambientais (HONG *et al.*, 2020).

Áreas ambientais afetadas, pela ação antrópica, em tempos passados ou recentes possuem características intrínseca da sua origem. BARAGANO *et al.* (2022) utilizaram modelos estatísticos multivariados atrelados a técnicas forense ambientais, em um estuário severamente poluído, em Ávilés-Espanha e obtiveram relações expressiva entre a fonte poluidora e a área afetada.

Praticamente todos os elementos químicos podem ser encontrados naturalmente retidos nos sedimentos depositados no fundo dos corpos d'água ou em suspensão em função da correnteza, e muitos são essenciais aos seres vivos. Sendo assim, a compreensão da geoquímica do meio ambiente é importante para auxiliar no monitoramento, planejamento de avaliação de riscos e estratégias potenciais de remediação de possíveis impactos ambientais.

1.2 Elementos nos ecossistemas aquáticos de água doce – água e sedimentos

A análise da composição química de diferentes matrizes do meio ambiente requer uma interpretação interdisciplinar de fatores físicos, químicos, biológicos e geológicos. Matrizes geológicas como solo, sedimento marinho, sedimento de rio, água superficial, água subterrânea e ar podem revelar a existência de atividade antrópica ou áreas com características naturais preservadas (BLOCKLEY *et al.*, 2014). A interpretação química do meio ambiente decorre da necessidade de controle da composição elementar e do conhecimento da mobilidade, toxicidade e geoquímica dos mesmos. Elementos essenciais aos seres vivos como Fe, Cu, Zn e Mn podem ser encontrados naturalmente no meio ambiente, enquanto elementos como Hg, Cd, Pb, V, podem indicar alguma influência externa, visto que são não essenciais (TUZEN, 2003).

A compreensão da mobilidade dos elementos químicos é uma importante ferramenta para avaliar a dispersão e estimar o alcance. Estudos relatam que a mobilidade dos elementos está intimamente atrelada ao potencial de ionização. Elementos com potenciais iônicos mais baixos são mais solúveis, como Cu, Zn, Cd e Ag, já os elementos com potenciais de iônicos mais intermediários e altos, são poucos solúveis e tendem a se adsorver nas superfícies (ROSE, 1979; YASEEN, 2015).

A dispersão dos elementos em ambientes aquáticos ou em plataformas inundáveis pode ocorrer na forma de íons livres ou complexos inorgânicos em solução, adsorvidos em superfícies de matrizes como sedimento ou solo, na forma de colóides, coprecipitados como óxidos ácidos, argilominerais, ou complexado a matéria orgânica (ROSE, HAWKS e WEBB, 1979). Sendo assim, compreender melhor a química dos metais no meio ambiente, auxiliaria na inferência de possíveis

fontes potencializadoras de elementos nocivos, no alcance de desastres ambientais e na necessidade de controle rigoroso de Normas, Resoluções ou Leis de proteção desses ambientes.

Os elementos presentes nos ecossistemas podem estar em vários níveis de concentração e mesmo estando em níveis traço podem trazer preocupação. De acordo com a terminologia definida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) elemento traço é qualquer elemento com uma concentração média inferior a cerca de 100 partes por milhão de átomos (ppm a) ou inferior a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Os elementos podem ser essenciais e não essenciais, e dentro destes temos os potencialmente tóxicos que podem ser introduzidos em ecossistemas aquáticos naturalmente e/ou por fontes antropogênicas. O aporte desses elementos pode ocorrer por deposições atmosféricas, pela chuva e pela liberação de materiais geológicos que contêm esses elementos, sendo transportados para os rios pela drenagem de águas superficiais de maneira natural (HORBE *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2015; QUEIROZ *et al.*, 2009; SEYLER e BOAVENTURA, 2003). Porém, é importante ressaltar que essas formas de aporte também podem ser consideradas antrópicas quando poluentes que estão na atmosfera, depositados em telhados, árvores dentre outras superfícies são transportados até os ecossistemas aquáticos.

De maneira geral, quando os ecossistemas estão equilibrados ambientalmente, as concentrações da maioria dos elementos são muito baixas e são derivadas, principalmente, das transformações intempéricas de minerais das rochas e solos circundantes (HASAN *et al.*, 2013; FERREIRA *et al.*, 2020). Já a contaminação antrópica por elementos pode ser advinda de atividades humanas como mineração, metalurgia, fabricação e produção industrial e uso doméstico e

agrícola de compostos, bem como efluentes domésticos e industriais. Essa contaminação foi potencializada a partir da Revolução Industrial no século XVIII (THEVENON *et al.*, 2011; WUANA e OKIEIMEN, 2011; JING e KJELLERUP, 2018), e afetou a distribuição de elementos no meio ambiente (MOHAMMED *et al.*, 2011).

Desde 1997, ALLOWAY e AYRES, apontavam a agricultura como uma das maiores fontes não pontuais de poluição por elementos, sendo as fontes principais as impurezas em fertilizantes (As, Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn), os pesticidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn), os preservativos de madeiras (As, Cu, Cr) e os dejetos de produção de aves e porcos (Cu, Zn).

Para BLAIS *et al.* (2008) o descarte inadequado de poluentes como prata (Ag), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se), tálio (Tl) e zinco (Zn), é um risco ambiental eminente. Sendo que, Co, Ni, Fe e Mn, apesar de serem elementos essenciais, podem, a partir de um valor limite, serem prejudiciais e merecem também atenção em estudos de monitoramento (JING e KJELLERUP, 2018).

A principal via de transporte dos elementos traço é a água, na qual esses elementos podem estar dissolvidos ou associados em partículas em suspensão. Porém, os corpos d'água apresentam uma hidrodinâmica bastante inconstante, levando às variações nas concentrações de elementos traços ao longo da matriz estudada, pois a qualidade de um corpo d'água está associada à variação temporal e à variação espacial.

Apesar de tais variações, a determinação das concentrações dos elementos traço dissolvidos na água constitui uma ferramenta útil, porém instantânea, na avaliação do grau de contaminação de um ecossistema e tem sido utilizada em diferentes estudos. Por isso, para um monitoramento mais eficaz, faz-se necessário

a determinação desses elementos não só na água, mas em outras matrizes constituintes do ecossistema, como, por exemplo, o sedimento (MATSUI, BARRET & BANERJEE, 2002; SOUZA e WASSERMAN, 2015). Os sedimentos são definidos como as camadas de partículas minerais e orgânicas finamente granuladas que estão em contato com as partes inferiores de corpos d'água naturais, como lagos, rios e oceanos (BAIRD e CANN 2011; SILVA *et al.*, 2020).

A partir da década de 80 o número de artigos publicados e pesquisas sendo desenvolvidas para a avaliação de tais matrizes, água e sedimentos de rio, tiveram um aumento considerável. OWEN e MACKIN (1980) avaliaram as concentrações elementares nas amostras de microcamada superficiais e de água subterrânea do Lago Michigan e de suas principais fontes fluviais; os valores encontrados indicaram que a composição das microcamadas fluviais é controlada por fatores localizados relacionados à geologia das bacias de drenagem e por interações físico-químicas. Os autores concluíram que a diminuição dos constituintes da fase dissolvida e particulada em microcamadas fluviais são atribuídas à difusão de íons em fluidos dos poros de sedimentos e ressuspensão de sedimentos de fundo. Além disso, o enriquecimento desses constituintes em microcamadas do lago se deve à complexação orgânica, absorção biológica e flotação de partículas minerais de granulação fina.

Em 1985, AGGETT e O'BRIEN notaram a mobilidade sazonal de arsênio do sedimento para a água, em amostras do Lago Ohakuri, Nova Zelândia. MALTBY *et al.* (1995), investigaram o impacto do escoamento da autoestrada na qualidade da água, dos sedimentos e biota de pequenos riachos, notando que a jusante das descargas de escoamento em rodovias causaram um aumento nas concentrações de hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos aromáticos e metais (zinco, cádmio,

cromo e chumbo); além disso, observaram uma dependência entre o teor de matéria orgânica e finos nessas concentrações.

JANKOVIĆ (1990) investigou a qualidade das águas superficiais e subterrâneas e as características das comunidades de organismos aquáticos do trecho iugoslavo do rio Danúbio. Em relação aos 14 metais determinados, a qualidade das amostras de água foi satisfatória, enquanto os teores de metais na fração com diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$ dos sedimentos indicaram a existência de poluição, reforçando que o sedimento é um compartimento de acumulação de metais. Além disso, o estudo indicou uma transferência de poluentes entre os vários compartimentos do ecossistema.

A bacia do rio La Plata é uma das mais importantes na América do Sul, devido à presença de dois portos localizados nesta bacia, porém a maioria dos descartes industriais, domésticos e urbanos é ali lançada sem nenhum tratamento prévio, o que afeta gravemente esse sistema aquático e seus recursos, os quais são usados como abastecimento de água potável para a população. Diante disso, LOMBARDI *et al.* (2010) investigaram a extensão de contaminação por metal com objetivo de avaliar os níveis de cádmio, cobre, chumbo e zinco no fígado e brânquias de peixe Curimatá (*Prochilodus Lineatus*) adultos, porém a bioacumulação de elementos traço por organismos aquáticos é altamente dependente da espécie, e é afetado pelas características físico-químicas do ambiente que influenciam a biodisponibilidade e, portanto, o seu bioacúmulo (RAINBOW, 2002).

FROGER *et al.* (2018) investigaram a contaminação do rio Orge (Bacia do Sena, França) por elementos traço ligados à particulados em suspensão oriundos de solos agrícolas ou florestais, margens de canais e sedimentos depositados em estradas e áreas urbanas. Dentre as conclusões, a mais pronunciada foi em relação

à fonte de Pb, a qual correspondia à assinatura “urbana” encontrada em sedimentos depositados em estradas. Esses resultados demonstraram a necessidade de gerenciar melhor o escoamento urbano durante os eventos de enchentes evitando assim a contaminação por partículas difusas para rios que drenam áreas urbanas.

Para se escolher quais elementos devem ser monitorados na região em estudo, fatores como toxicidade e presença em aportes antrópicos locais devem ser considerados. Os elementos avaliados neste estudo (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn) foram selecionados com base no grau de toxidez segundo a ATSDR (*Agency for Toxic Substances e Disease Registry* – USA) e naqueles mencionados com maior frequência como contaminantes em resíduos e efluentes industriais e urbanos, insumos agroquímicos, como discriminados na tabela 1. Além disso, verificou-se a congruência entre esses elementos e os parâmetros controlados pelos órgãos legislativos brasileiros, a saber: Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Mapa (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) e MMA (Ministério do Meio Ambiente).

Tabela 1. As principais fontes antropogênicas de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn.

(continua)

ELEMENTO	PRINCIPAIS FONTES ANTROPOGÊNICAS
As	Mineração de metais não ferrosos e fundição, agrotóxicos, fertilizantes, combustão de carvão e madeira, preservativos para madeiras, incineração de lixo, dissolução de rochas e minérios, efluentes industriais, esgoto doméstico e via deposição atmosférica.
Cd	Atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas

(continua)

“inadvertidas” onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido. Metais não ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados, esgoto doméstico, tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos.

- | | |
|-----------|--|
| Co | Queima de combustíveis fósseis, uso de biossólidos e fertilizantes fosfatados, agrotóxicos, mineração e fundição de minérios contendo cobalto e processos industriais que utilizam compostos de cobalto, como baterias. |
| Cr | Emissões industriais, como produção da liga ferrocromo, refino de minério e seu tratamento químico, esgoto doméstico, queima de combustíveis fósseis, madeira, papel e preservativos para madeiras. |
| Cu | Mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos municipais, pilhas e baterias. Emissões por uso como agente antiaderente em pinturas, preservativos para madeiras, agrotóxicos, excreção de animais e lançamento de esgotos. |
| Fe | Mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, além de estar associado ao manganês, fertilizantes e agrotóxicos. |
| Hg | Indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, agrotóxicos dentre outros. |
| Mn | Indústria do aço, na fabricação de ligas metálicas e baterias e na indústria química em tintas, vernizes, fogos de artifício, fertilizantes e agrotóxicos. |
| Ni | Mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, baterias e, como fontes secundárias, temos. esgoto doméstico, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. |
| Pb | Fundições, efluentes industriais, sobretudo de siderúrgicas, baterias, tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo e esgoto |

doméstico, fertilizantes e agrotóxicos.

Sb Queima de carvão em usinas de energia elétrica, incineração de resíduos, refino e fundição de minérios contendo Sb. A abrasão do antimônio (e outros metais) de freios, pneus, superfícies das ruas e escapamento de veículos é a principal fonte de antimônio na poeira fina urbana.

Zn Mineração, produção de zinco, produção de ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, tubulações, combustão de carvão e outros combustíveis, esgoto doméstico, eliminação e incineração de resíduos, uso de fertilizantes, agrotóxicos e excreção de animais.

Fontes. Elaborada pelo autor com base no Relatório nº 40.674. SIRGHI- SP. Fontes de Poluição, na FIT – Ficha de Informação Toxicológica (Cetesb-SP) e em PAYER *et al.* (2010).

1.3 Bacias Hidrográficas Brasileiras

Região hidrográfica é o espaço territorial compreendido por uma bacia, grupo de bacias ou sub-bacias hidrográficas contíguas, com características naturais, sociais e econômicas homogêneas ou similares, com vistas a orientar o planejamento e gerenciamento dos recursos hídricos (ANA, 2020).

De acordo com informações disponíveis no banco de dados do Banco Mundial (World Bank, 2018), o Brasil é o país com a maior disponibilidade de água doce do mundo, concentrando cerca de 13% do volume disponível no planeta. O Banco Mundial reúne profissionais, empresas, acadêmicos e organizações internacionais para discutir e abordar os desafios, políticas públicas, soluções e tecnologias do setor hídrico existentes no Brasil e no mundo.

A proposta de Divisão Hidrográfica Nacional (DHN) segundo Resolução nº 32 do CNRH, 15/10/2003 (ANA, 2020 e IBGE, 2021) mostrada no mapa da figura 1 considera doze grandes Regiões Hidrográficas no Brasil.

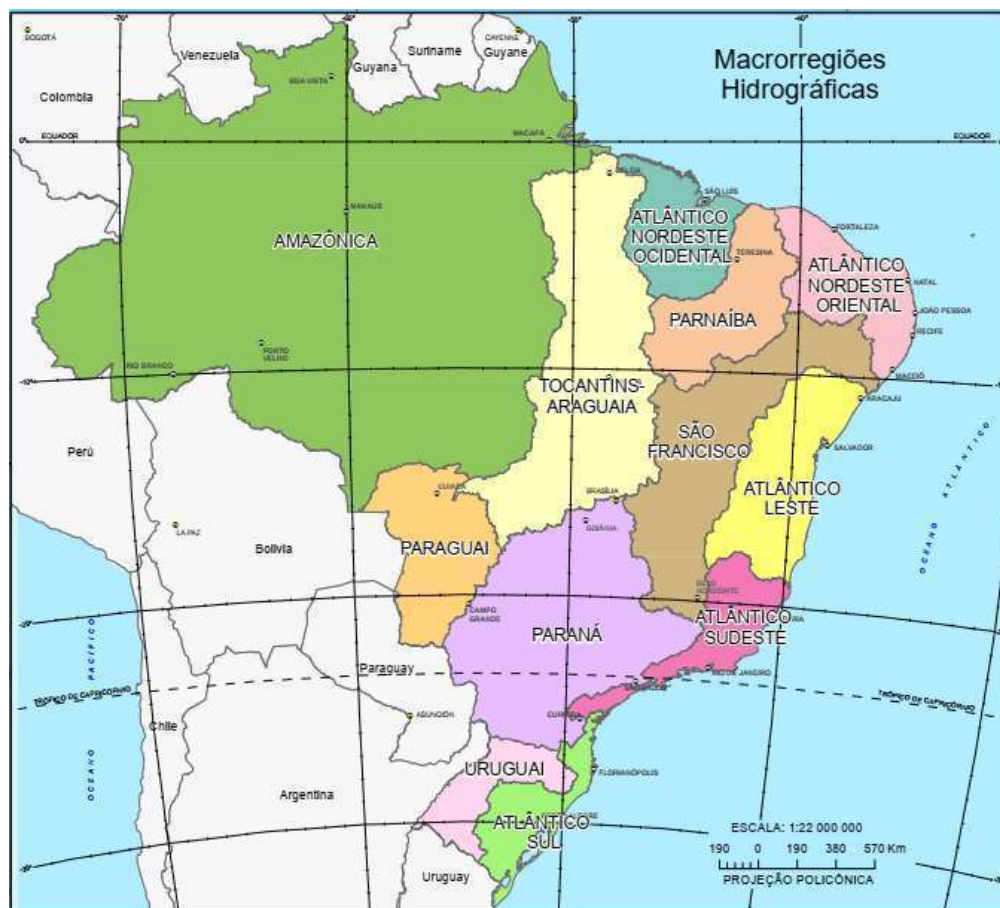


Figura 1. Divisão Hidrográfica Nacional – DHN250.
Fonte. IBGE, 2021.

Região Hidrográfica Amazônica. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Amazonas situada no território nacional e pelas bacias hidrográficas dos rios existentes na Ilha de Marajó, além das bacias hidrográficas dos rios situados no Estado do Amapá que deságuam no Atlântico Norte;

Região Hidrográfica do Tocantins/Araguaia. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Tocantins até a sua foz no Oceano Atlântico;

Região Hidrográfica Atlântico Nordeste Ocidental. Constituída pelas bacias hidrográficas dos rios que deságuam no Atlântico - trecho nordeste, estando limitada a oeste pela região hidrográfica do Tocantins/Araguaia, e a leste pela região hidrográfica do Parnaíba;

Região Hidrográfica do Parnaíba. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Parnaíba;

Região Hidrográfica Atlântico Nordeste Oriental. Constituída pelas bacias hidrográficas dos rios que deságuam no Atlântico - trecho nordeste, estando limitada a oeste pela região hidrográfica do Parnaíba e ao sul pela região hidrográfica do São Francisco;

Região Hidrográfica do São Francisco. Constituída pela bacia hidrográfica do rio São Francisco;

Região Hidrográfica Atlântico Leste. Constituída pelas bacias hidrográficas de rios que deságuam no Atlântico - trecho leste, estando limitada ao norte e a oeste pela região hidrográfica do São Francisco e ao sul pelas bacias hidrográficas dos rios Jequitinhonha, Mucuri e São Mateus, inclusive;

Região Hidrográfica Atlântico Sudeste. Constituída pelas bacias hidrográficas de rios que deságuam no Atlântico - trecho sudeste, estando limitada ao norte pela bacia hidrográfica do rio Doce, inclusive, a oeste pelas regiões hidrográficas do São Francisco e do Paraná e ao sul pela bacia hidrográfica do rio Ribeira, inclusive;

Região Hidrográfica do Paraná. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Paraná situada no território nacional;

Região Hidrográfica do Uruguai. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Uruguai situada no território nacional, estando limitada ao norte pela região hidrográfica do Paraná, a oeste pela Argentina e ao sul pelo Uruguai;

Região Hidrográfica Atlântico Sul. Constituída pelas bacias hidrográficas dos rios que deságuam no Atlântico - trecho sul, estando limitada ao norte pelas bacias hidrográficas dos rios Ipiranguinha, Irirí-Mirim, Candapuí, Serra Negra, Tabagaça e Cachoeira, inclusive, a oeste pelas regiões hidrográficas do Paraná e do Uruguai e ao sul pelo Uruguai;

Região Hidrográfica do Paraguai. Constituída pela bacia hidrográfica do rio Paraguai situada no território nacional.

O Estado do Espírito Santo (ES) compõe a Bacia Hidrográfica Atlântico Sudeste, conforme mostra o mapa da figura 2. Essa bacia abrange parte das regiões leste e Zona da Mata Mineira, drenando águas das bacias dos rios Doce e Paraíba do Sul, respectivamente, abraça praticamente todo o Estado do Espírito Santo, à exceção da Bacia do Rio São Mateus e Itaúnas, ao norte, todo o Estado do Rio de Janeiro, grande parte do litoral paulista, em regiões como a Baixada Santista, e as vertentes paranaenses do rio Ribeira do Iguape, ainda em muito preservadas e de raras belezas cênicas, além disso, drena uma das mais expressivas regiões brasileiras, marcadamente pelo elevado contingente populacional, pela diversidade econômica e pelo significativo parque industrial (MMA, 2006).

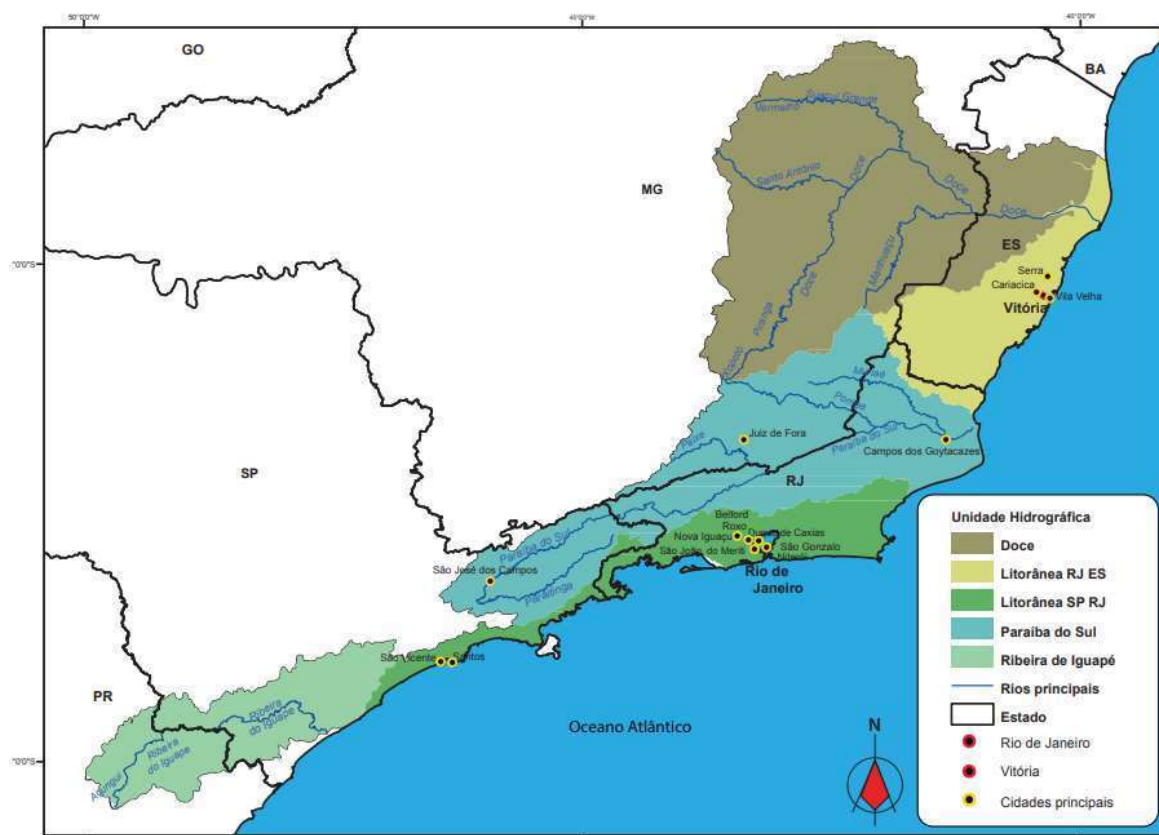


Figura 2. Unidades Hidrográficas da Região Hidrográfica Atlântico Sudeste e principais cidades.
Fonte. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras (ANA, 2015).

A Bacia Hidrográfica Atlântico Sudeste é a região hidrográfica brasileira que apresenta uma das maiores demandas hídricas nacionais, bem como uma das menores disponibilidades hídricas relativas, com vazões específicas que variam entre 13,0 e 20,5 L s⁻¹ km⁻², conforme gráfico da figura 3. Essa Bacia Hidrográfica é caracterizada pela alta diversidade de atividades econômicas e significativo parque industrial, constituindo-se em uma das regiões mais economicamente desenvolvidas do país. Os principais temas para a gestão das águas nesta região são: poluição hídrica, irrigação, abastecimento urbano e industrial de água (MMA, 2006).

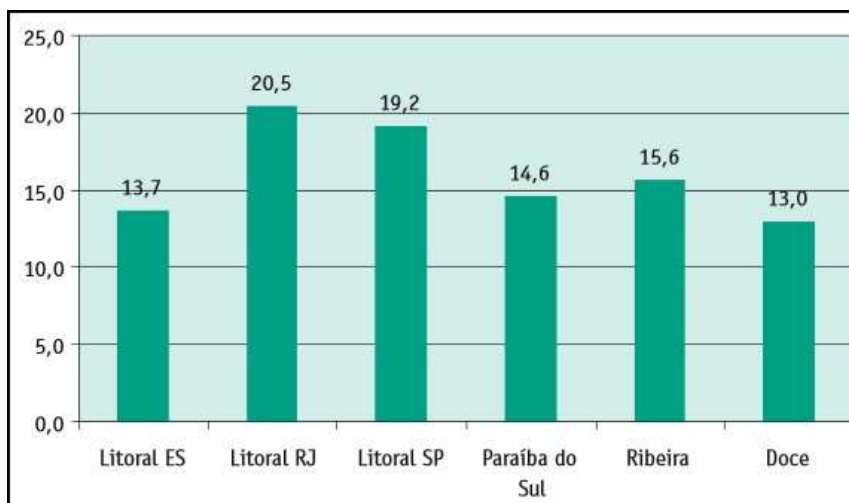


Figura 3. Vazões específicas da Bacia Hidrográfica Atlântico Sudeste por região.

Fonte. PNHR, 2005.

A vazão do corpo d'água é uma variável importante, pois em menores vazões as concentrações de poluentes solúveis tendem a serem maiores e a sua dispersão demandará maior tempo. Pelo gráfico apresentado na figura 3 verifica-se que nessa região hidrográfica, as localizadas no ES apresentam vazões menores de 13,0 e 13,7 L s⁻¹ km⁻¹.

Segundo o Plano Estadual de Recurso Hídricos do Espírito Santo (PERH/ES, 2018), o Estado passou nas últimas décadas por grandes mudanças econômicas e sociais, desde uma economia baseada predominantemente no setor primário, com a monocultura do café, até a chegada de grandes indústrias. Mudanças nos padrões sociais e demográficos do Estado propiciaram a aglomeração da população em regiões mais urbanizadas. A figura 4 apresenta a distribuição da população nas zonas urbanas e rurais no Espírito Santo, considerando a situação desde a década de 1970 até um cenário futuro no horizonte de 2037, e essa de urbanização implica diretamente em possíveis impactos antrópicos e maior demanda hídrica.

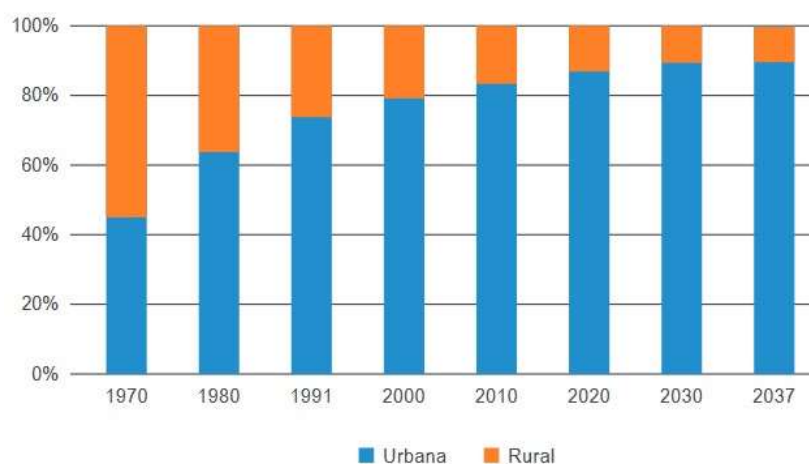


Figura 4. Distribuição população urbana e rural do ES com perspectiva futura.
Fonte. IBGE/2017.

Com a finalidade executar a Política Estadual de Recursos Hídricos, regular o uso dos recursos hídricos estaduais e realizar o monitoramento hidrológico no Estado do Espírito Santo, foi criada no dia 16 de dezembro de 2013, por meio da Lei Estadual 10.143 a Agência Estadual de Recursos Hídricos (Agerh), vinculada ao Seama (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Em março de 2014 foi promulgada a Lei 10.179/14, que revoga em totalidade a Lei 5.818/98, essa nova lei dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e institui o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo – SIGERH/ES (ESPÍRITO SANTO, Lei 10.179/14).

Em 2017, o geógrafo VERVLOET fez uma análise crítica das prerrogativas da Lei 10.179/14 e conclui que toda ela foi fundamentada na concepção da água como insumo para o processo produtivo industrial e atividades econômicas afins, com isso o uso irresponsável é potencializado, a água deixa de ser tratada como recurso natural, como na Lei 5.818/98 e os efeitos desse retrocesso será sentido pela sociedade como um todo. Diante do exposto, cabe à Agerh a função de executar a política de recursos hídricos, no que diz respeito a sua operacionalidade, aplicação e objetivos que vão desde realizar estudos e levantamentos hidrológicos até ações de

prevenção e fiscalização ambiental.

Segundo a Agerh (2018), o Espírito Santo é composto por doze bacias, conforme mostra o gráfico da figura 5, sendo que do norte para o sul, tem-se. Itaúnas e São Mateus - que pertencem a Região Hidrográfica Atlântico Leste; Doce (Doce-Suruaca), Riacho, Reis Magos, Santa Maria de Vitória, Jucu, Guarapari, Benevente, Novo, Itapemirim e Itabapoana - que pertencem a Região Hidrográfica Atlântico Sudeste.



Figura 5. Bacias Hidrográficas do Espírito Santo.
Fonte. Agerh, 2018.

Atualmente, o Estado do Espírito Santo possui 14 Comitês de Bacias Hidrográficas, sendo que esses comitês são órgãos colegiados da gestão de recursos hídricos, com atribuições de caráter normativo, consultivo e deliberativo e integram o Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Possuem representantes do poder público, dos usuários de água e da sociedade civil organizada. São os gestores das bacias hidrográficas. A Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos (BHRRM) está na região hidrográfica Litoral Centro-Norte (Figura 6) e pertence ao comitê de Bacias Hidrográficas Costeiras do Litoral Centro-Norte,.

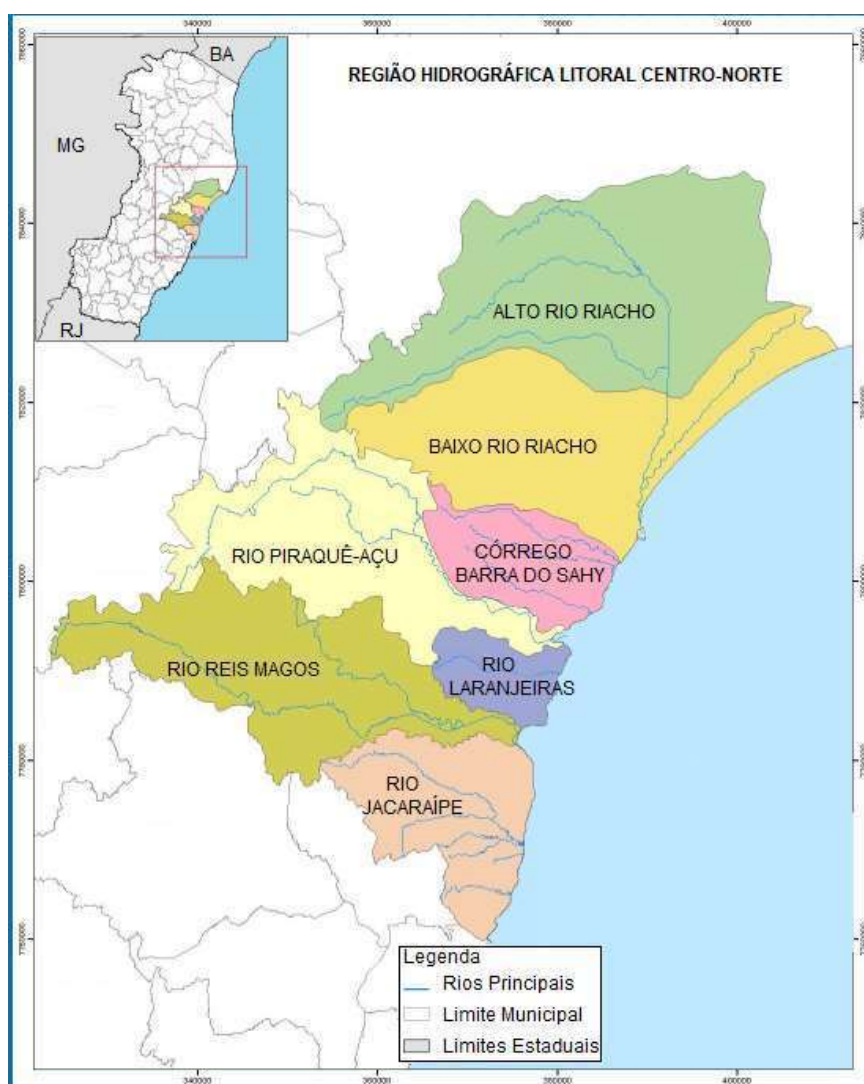


Figura 6. Região Hidrográfica Litoral Centro-Norte e suas Unidades de Planejamento: Alto Rio Riacho, Baixo Rio Riacho, Córrego Barra do Sahy, Rio Piraquê-Açu, Rio Reis Magos, Rio Laranjeiras e Rio Jacaraípe.

Fonte. Agerh, 2021.

Os principais rios da Região Hidrográfica Litoral Centro-Norte (RHLCN) são: Reis Magos, com sua bacia hidrográfica abrangendo uma área total de 671,8 km²; Piraquê-Açu, com área de drenagem de 378,6 km², que, em uma distância aproximada de 4,5 km do local da desembocadura do seu estuário se encontra com o rio Piraquê-Mirim, que possui área de drenagem de 69,4 km²; Riacho, que possui uma área de drenagem de 2.136 km²; e Jacaraípe, que possui 4,4 km de extensão até sua foz após receber as águas dos Córregos Juara e Córrego Jacuném, dentre outros cursos hídricos menores, se encontrando na totalidade dentro do município de Serra. (Agerh, 2016).

A Região Hidrográfica Litoral Centro-Norte é a segunda com maior densidade demográfica, ficando atrás da Litoral Central, apesar disso somente em 2019 foi iniciada a primeira etapa do seu processo de planejamento dos seus recursos hídricos (Agerh, 2019), o qual visa fundamentar e orientar a implementação de programas, projetos e ações para essa região hidrográfica. Entretanto, isso é um contrassenso, já que em 2015, a ANA (Agência Nacional das Águas) diagnosticou a situação dos mananciais (Rio Santa Maria da Vitória, Rio Jucu, Poços da Serra) e dos sistemas produtores (Santa Maria, Jucu e Benevente), e detectou um *déficit* no balanço oferta/demanda, indicando a necessidade de investimentos para o aproveitamento de novos mananciais ou adequação dos sistemas existentes.

Infelizmente, o Espírito Santo sofreu a maior crise hídrica dos últimos 40 anos devido à escassez de chuvas. Ademais, com o rompimento da barragem de contenção de rejeitos da Samarco Mineração, Mariana/MG, em 2015, e a chegada da lama ao território capixaba, o Rio Doce foi completamente contaminado. Com isso, a situação do abastecimento no Estado se agravou e algumas medidas foram tomadas, dentre elas, a utilização do Rio Reis Magos, o qual pertence Região

Hidrográfica Litoral Centro-Norte, para abastecimento público (Cesan, 2017).

O Rio Reis Magos, é o rio principal da Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos (BHRRM) e está localizado na região costeira centro-norte do Estado do Espírito Santo. A região das cabeceiras da BHRRM é marcada pela presença de dois rios tributários, o Rio Timbuí, ao sul, e o Rio Fundão, ao norte, que seguem paralelamente, descendo as encostas dos vales como sub-bacias distintas até junção no rio Reis Magos. A nascente principal localiza-se em Santa Teresa e o deságue ocorre no município da Serra. A extensão da Bacia abrange os municípios de Fundão, Ibirapu, Santa Leopoldina, Santa Teresa e Serra (Iema, 2017), com 31,46% de mata nativa, 25,74% de área de pastagem, 9,46% de reflorestamento (eucalipto), 5,71% de área edificada, 5,13% cafeicultura e 22,50% de outros, como cultivo temporário, mangue, restinga, cultivo de cana de açúcar e mineração. (NASCIMENTO, 2020).

Em 2003, CUZZUOL e LIMA, já previam que, além de ser a principal reserva hidrológica para o abastecimento dos municípios de Santa Teresa e Fundão, a Bacia do Rio Reis Magos apresentava um grande potencial para uso na região da Grande Vitória.

Diante disso, em 2015, o Governo do Estado iniciou as obras para o Sistema de Abastecimento de Água Reis Magos (figura 7), cujo funcionamento iniciou em 2017, incluindo: captação de água, estação de tratamento, reservatório e adutora de água tratada que alimenta o reservatório localizado em Serra Sede.

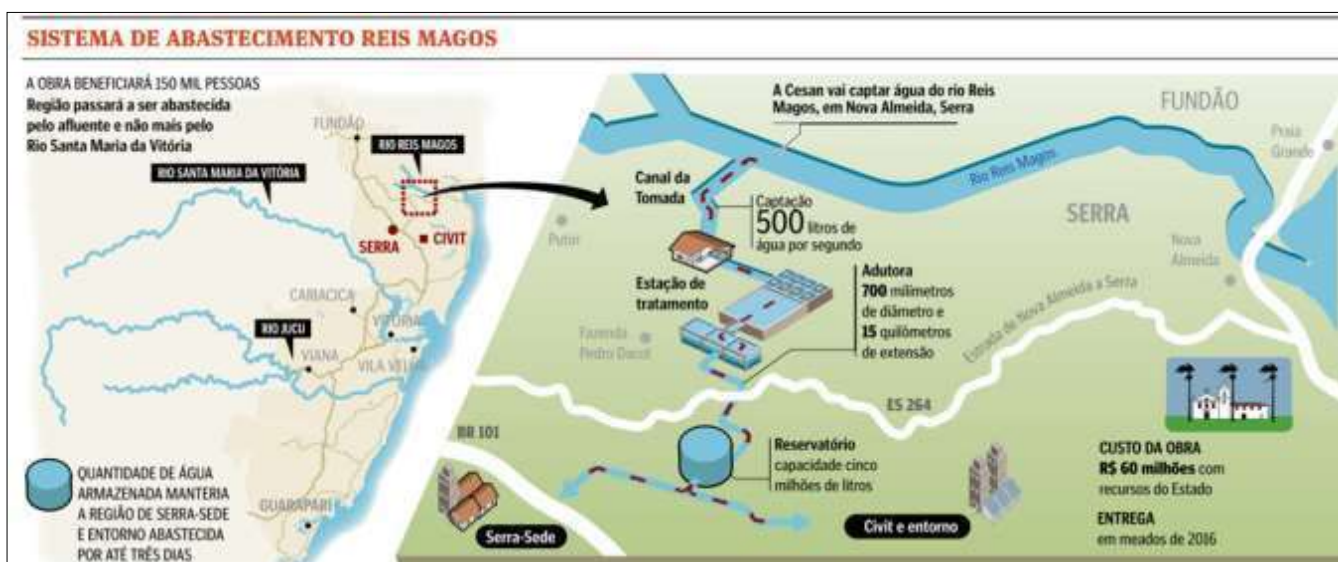


Figura 7. Infograma do Sistema de Abastecimento de Águas Reis Magos.

Fonte. A Gazeta, Vitória, ES, 21/10/2015, p.03-04, c.1-6. Infografia. Ronchi, G, 2015.

Porém, o Rio Reis Magos vem sofrendo impactos ambientais importantes gerados pelo uso e ocupação desordenada do solo, pesca predatória, poluição generalizada, desde a disposição inadequada de resíduos, como efluentes domésticos, até o uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas, além disso, suas águas são drenadas para a irrigação e em fábricas de ferro gusa (Iema, 2017).

É importante ressaltar, que além dos impactos antrópicos que essa bacia vem sofrendo ao longo dos anos, ela pode estar sendo impactada devido à construção do novo sistema de captação de água de abastecimento público do Rio Reis Magos, no município da Serra (ES). Logo, seria necessário reunir, dar consistência e divulgar dados e informações sobre a situação qualitativa e quantitativa da Bacia do rio Reis Magos para monitoramento e, se necessário, intervenção.

Além disso, o aumento das terras agrícolas e urbanas tem sido descrito como um dos maiores contribuintes para o aumento de nutrientes, poluentes e sedimentos em ecossistemas de água doce em todo o mundo (URIARTE *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2016; MELLO *et al.*, 2018), além de efluentes industriais e de esgoto doméstico. No caso da BHRRM, de acordo com a AGERH, 2019, os lançamentos industriais

com cadastro de outorga são advindos da Etei (Estação de Tratamento de Efluentes Industriais) Vitória Ambiental. Em relação aos pontos de lançamentos referentes às cargas poluidoras advindas dos esgotos domésticos, foram considerados os despejos da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Santa Tereza, São Lourenço, Fundão (em projeção) e Nova Almeida, além disso, há vazão de efluente bruto lançado em rios próximos às manchas urbanas ou localidades equivalentes.

No entanto, é difícil avaliar a poluição gerada de fontes não pontuais devido à natureza complexa e difusa das interações entre os padrões hidrológicos e da paisagem (CHIWA *et al.*, 2012; MELLO *et al.*, 2018). Cargas poluidoras difusas estão associadas à presença e tipo de floresta, práticas agrícolas, pastagens e à morfologia da bacia de drenagem, elas são geradas em áreas extensas e chegam aos corpos d'água de forma intermitente, o que dificulta sua identificação, medição e controle (LIMA *et al.*, 2016; THOMANN e MUELLER, 1987). O controle da carga difusa se dá a partir de um conjunto de medidas que visam à prevenção e o controle da emissão dos poluentes, dentre estas medidas podemos citar o controle do uso do solo, a preservação de áreas verdes, o controle de ligações clandestinas de esgoto na rede de drenagem, a varrição de ruas, o controle da coleta e disposição do lixo e ações de educação ambiental. Uma alternativa interessante é a de reduzir a velocidade de escoamento da água pluvial, já que essa é responsável por carrear até o leito dos rios poluentes durante a sua precipitação, e isso pode ser feito evitando o desmatamento da vegetação, bem como o controle de construções civis, pois essas formam uma capa impermeável o que faz aumentar a velocidade de escoamento (PORTO *et al.*, 2007).

1.4 Solo do Espírito Santo

A aptidão dos solos está diretamente relacionada às funções ambientais que desempenha dentro de determinado ecossistema, seja ele natural ou de manejo. Dentre essas funções pode-se destacar a oferta de nutrientes para as mais variadas vegetações, suporte para a habitação animal, além de interferir na qualidade dos cursos hídricos. Deste modo, a condição do solo pode vir a impactar tanto de forma negativa quanto positiva ao meio ambiente, pois ele é essencial para que se detenha um equilíbrio relativamente sustentável (CUNHA *et al.*, 2012).

Os elementos podem ser lixiviados e carreados até as bacias hidrográficas, com isso, conhecer as características químicas do solo da região estudada faz-se necessário. Esses elementos podem ser facilmente retidos nos sedimentos do rio, podendo atuar tanto como sumidouro quanto como fonte secundária de contaminantes no ecossistema aquático, sendo que há uma relação direta entre altos níveis frequentemente encontrados com alto teor de argila e carbono orgânico (FLORENCE, 1982).

A classificação de um solo é obtida a partir da avaliação dos dados morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos do perfil que o representam. Aspectos ambientais do local do perfil, tais como clima, vegetação, relevo, material originário, condições hídricas, características externas ao solo e relações solo-paisagem, são também utilizadas (Embrapa Solos, 2018).

Segundo o IEMA, o Espírito Santo possui 65,6% do seu território composto por áreas antropizadas, sendo boa parte desse montante referente a áreas de pastagem e agricultura, a região estudada e entorno apresentam áreas de reflorestamento, pastagem, agricultura cafeeira, pivôs de irrigação, áreas edificadas (IEMA, 2012-2015).

Nessa região estudada e entorno os solos são classificados como neossolos, os quais são solos pouco evoluídos constituídos por material mineral ou por material orgânico com menos de 20 cm de espessura e por latossolos, os quais são constituídos por material mineral e em geral estão associados com perfis intempéricos profundos, podendo ultrapassar 10 m de profundidade, convergindo para zona ferroaluminosa bauxítica (Horbe e Costa, 1999; Mendes *et al.*, 2016). Deste modo, como este latossolo é quimicamente e mineralogicamente relacionado à crosta laterítica local, é derivado principalmente de gibbsita e oxihidróxidos de Fe e constituído de caulinita, gibbsita, quartzo, goethita (hematita em alguns casos) (Mendes *et al.*, 2016).

Material orgânico

É aquele constituído por materiais originários de resíduos vegetais em diferentes estágios de decomposição, excluindo raízes vivas, mas incluindo fragmentos de carvão finamente divididos e biomassa presentes no solo como resultado de processos naturais. O material orgânico pode estar associado ao material mineral em proporções variáveis, desde que os constituintes orgânicos prepondere suas propriedades sobre as dos constituintes minerais.

Material mineral

É aquele formado predominantemente por compostos inorgânicos, em vários estádios de intemperismo. De acordo com o Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (Incaper – ES) e definições da Embrapa, os solos presentes são:

NEOSSOLO FLÚVICO – são solos minerais não hidromórficos, oriundos de sedimentos recentes referidos ao período Quaternário. Estes solos apresentam uma variabilidade muito grande em suas características físicas, químicas e morfológicas devido à diversidade do seu material de origem e ao seu baixo grau de desenvolvimento pedogenético.

NEOSSOLO QUARTZARÊNICO – Esta classe de solo ocorre em relevo plano ou suave ondulado, apresenta textura arenosa ao longo do perfil e cor amarelada uniforme abaixo do horizonte A, que é ligeiramente escuro. Considerando-se o relevo de ocorrência, o processo erosivo não é alto, porém, deve-se precaver com a erosão devido à textura ser essencialmente arenosa. Por serem profundos, não existe limitação física para o desenvolvimento radicular em profundidade, mas a presença de caráter álico ou do caráter distrófico limita o desenvolvimento radicular em profundidade, agravado devido a reduzida quantidade de água disponível (textura essencialmente arenosa). Os teores de matéria orgânica, fósforo e micronutrientes são muito baixos. A lixiviação de nitrato é intensa devido à textura essencialmente arenosa.

LATOSSOLO AMARELO – Solos desenvolvidos de materiais argilosos ou areno-argilosos sedimentares da formação Barreiras na região litorânea do Brasil ou nos baixos platôs da região amazônica relacionados à Formação Alter-do-Chão, podendo também ocorrer fora destes ambientes quando atenderem aos requisitos de cor definidos pelo SiBCS (Sistema Brasileiro de Classificação de Solos).

A textura tem grande influência no comportamento físico-hídrico e químico do solo, e por isso, sua avaliação é de grande importância para o uso e manejo dos

solos utilizados para a agricultura. Ela é expressa pela proporção dos componentes granulométricos da fase mineral do solo, areia, silte e argila. No Brasil, a classificação de tamanho de partículas utilizada segue o padrão disposto a seguir (Embrapa, 2017):

- Argila ($< 0,002$ mm) - Silte ($0,002 - 0,05$ mm) - Areia fina ($0,05 - 0,2$ mm) - Areia grossa ($0,2 - 2$ mm)

As frações mais grosseiras do que a fração areia são.

- Cascalho ($2 - 20$ mm) - Calhau ($20 - 200$ mm) - Matacão (> 200 mm)

Em se tratando de ecossistemas aquáticos, o estudo granulométrico dos sedimentos é importante, pois esse auxilia no diagnóstico da qualidade ambiental já que há uma correlação entre a sua granulometria e as concentrações de elementos nele presentes.

Além da classificação geológica do solo, é importante também caracterizá-lo segundo a composição elementar, porém poucos trabalhos apresentam esses estudos para as bacias hidrográficas do ES. O estudo realizado por PAYER *et al.*, 2010 procurou estabelecer os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para 10 elementos nos solos das bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória, no Estado do Espírito Santo e os valores os VRQ obtidos foram para As ($< 12,83$), Cd ($< 0,13$), Co ($10,21$), Cr ($54,13$), Cu ($5,91$), Ni ($9,17$), Pb ($< 4,54$) e Zn ($29,87$), em mg kg^{-1} , sendo de grande valia para o monitoramento desses elementos nesta região. Eles verificaram que esses valores encontraram-se próximos ou abaixo daqueles obtidos para o Estado de São Paulo e para outros solos brasileiros, de modo geral.

Para contribuir na inferência sobre os aportes de poluentes recebidos pelas bacias hidrográficas, faz-se necessário conhecer o uso do solo nas suas adjacências, com esse intuito a tabela 2 apresenta trechos da BHRRM e os respectivos usos do solo no seu entorno.

Tabela 2. Corpos hídricos da BHRRM e os principais usos do solo no seu entorno.

Corpo hídrico	Descrição do início e término	Principais usos do solo no entorno do trecho
Rio Fundão	Da nascente do Rio Fundão até a confluência com o Rio Itapira.	Pastagem
Rio Fundão	Da confluência do Rio Itapira com o Rio Fundão até a confluência do Rio Fundão com o Rio Timbuí.	Pastagem
Córrego Valão de São Lourenço	Da nascente do Córrego Valão de São Lourenço até o início da área urbana de Santa Teresa.	Mata nativa e reflorestamento – eucalipto
Córrego Valão de São Lourenço/ Rio Timbuí	Do início da área urbana de Santa Teresa até o início da Estação Biológica Santa Lúcia.	Mata nativa
Rio Timbuí	Do início da Estação Biológica Santa Lúcia até o final da Estação Biológica Santa Lúcia.	Mata nativa
Rio Timbuí	Estação Biológica Santa Lúcia até a BR-101.	Mata nativa e pastagem
Rio Timbuí	Da BR-101 até a confluência do Rio Timbuí com o Rio Fundão.	Pastagem
Rio Reis Magos	Da confluência do Rio Timbuí com o Rio Fundão até a foz do Rio Reis Magos	Pastagem, reflorestamento (eucalipto), mata nativa e área edificada

Fonte. Elaborada pelo autor com base na Definição do Enquadramento e Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica Litoral Centro-Norte/setembro 2020.

1.5 Determinação de elementos em água e sedimentos estuarinos

Diante do exposto anteriormente, é notória a importância da determinação e monitoramento de elementos em água e sedimentos estuarinos. Porém, devido às baixas concentrações destes geralmente encontradas, são necessárias a utilização de técnicas, além de seletivas, sensíveis. Neste contexto, técnicas

espectroanalíticas, baseadas nos fenômenos de absorção e emissão atômica, são amplamente utilizadas para a determinação da concentração de elementos em diversas matrizes.

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), com atomização eletrotérmica (ET AAS - *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), em especial em forno de grafite (GF AAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), além da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) e da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) são técnicas bem estabelecidas e bastante utilizadas para a determinação de elementos em baixas concentrações em laboratórios de pesquisa, desenvolvimento e prestação de serviços. A espectrometria de emissão com plasma induzido por laser (LIBS - *Laser Induced-Breakdown Spectroscopy*), a fluorescência de Raios X (XRF – *X Ray Fluorescence*) e a análise por ativação com nêutrons (NAA - *Neutron Activation Analysis*) também são utilizadas, porém em menor escala, devido a diferentes fatores como complexidade da técnica, custo operacional, limite de detecção, etc. (CADORE, MATOSO e SANTOS, 2008).

Para o elemento mercúrio (Hg), a técnica de espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CV AAS - *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*) é específica e oferece limite de detecção em níveis baixíssimos, que podem ainda ser melhorados pela utilização de sistemas de amalgamação e/ou sistemas de injeção em fluxo (FIAS - *Flow Injection Analysis System*). Além dessa técnica, a análise direta utilizando o analisador de mercúrio direto (DMA - *Direct Mercury Analyzer*), baseado na ET AAS, vem sendo amplamente aplicada (BUNDSCHUH *et al.*, 2010;

ZRNČIĆ *et al.*, 2013; GRAY *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2015; RUMBOLD *et al.*, 2019; ROMÁN-DAÑOBEYTIA *et al.*, 2021).

De um modo geral, a análise por essas técnicas, excetuando no DMA, requer que as amostras estejam em solução. Assim, para sedimentos e materiais particulados, por vezes, há necessidade de solubilização das amostras e a decomposição ácida por radiação micro-ondas é uma técnica amplamente utilizada (ZRNČIĆ *et al.*, 2013; ALMECIJA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2020; NIKOLIĆ *et al.*, 2020, KOESMAWATI *et al.*, 2021).

Em 2017, BARBER *et al.*, publicaram uma pesquisa a qual avaliaram a qualidade da água durante a inundação extrema em setembro de 2013 no Rio South Platte, Colorado, EUA. Nesse trabalho foram determinadas as concentrações de 54 elementos, sendo que para os elementos mais abundantes (Ca, Fe, K, Mg, Na, S e Si) a técnica utilizada foi ICP OES com limite de detecção na ordem de mg L^{-1} , enquanto que os elementos traço (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, La, Pb, Li, Lu, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pr, Re, Rb, Sb, Se, Sm, Sr, Te, Tb, Tl, Th, Tm, Ti, W, U, V, Y, Yb, Zn e Zr) foram determinados por ICP-MS.

Para a avaliação do impacto ambiental causado pelas atividades de mineração do Complexo Ígneo de Bushveld (África do Sul), ALMECIJA *et al.* (2017) determinaram as concentrações de alguns metais contidos no sedimento e no material particulado em suspensão do córrego do rio Hex, o qual drena essa área de mineração. Nesse estudo foram utilizadas técnicas espectrométricas distintas conforme as possíveis concentrações de elementos e limitações dos equipamentos, sendo assim, as concentrações de Fe, Ca, Al, Mg, Mn, V, Cr, Zn, Cu, As, Co, Ni, Cd e Pb foram determinadas por F AAS e GF AAS, enquanto que as concentrações de Pt, Pd, Rh, e Ir foram determinadas por ICP-MS. Os pesquisadores concluíram que

nas frações < 63 µm e nas amostras mais próximas da mineradora estavam as maiores concentrações dos metais estudados.

A distribuição geoquímica e a mobilidade potencial de Pb, Co, Ca, Cr, Mg, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em sedimentos do Rio Jequiezinho foram avaliadas por SILVA *et al.*, 2020, por F AAS. Os resultados mostraram que na região mais densamente povoada e com lançamento de efluentes houve um aumento nas concentrações de Cr, Ni, Cu, Co, Pb e Zn, isso apontou para as contribuições antrópicas como sendo responsáveis pelo aumento dessas concentrações.

Concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn em amostras de sedimento e tecido muscular de peixe foram determinadas por ICP OES (NIKOLIĆ *et al.*, 2020) com objetivo de avaliar o potencial risco ecológico e à saúde humana, bem como o grau de contaminação de reservatórios na Sérvia. As concentrações dos elementos estudados foram maiores nos sedimentos do que nos peixes, além disso, o índice de carga poluidora indicou que os sedimentos em todos os reservatórios estavam contaminados. Os autores concluíram que os reservatórios para geração de energia elétrica sofrem maior pressão antrópica e/ou tiveram pior gestão quanto à poluição em comparação com os reservatórios para recreação e fonte de água potável.

O Rio Citarum é um dos rios mais estratégicos na Indonésia tropical devido aos seus papéis no abastecimento de água e na geração de energia. No entanto, tem sofrido um declínio na qualidade devido aos poluentes contendo elementos de alta toxicidade. Diante disso, KOESMAWATI *et al.* (2021) desenvolveram a pesquisa com objetivo de validar o método de determinação de metais em sedimentos por ICP OES. Além da validação, os autores concluíram que as concentrações de metais no sedimento desse rio estavam abaixo dos valores limite quando comparados com o padrão de qualidade do Conselho de Conservação Ambiental da Austrália e Nova

Zelândia (ANZECC - *Australian and New Zealand Environment and Conservation Council*).

Desta forma, ressaltasse a importância da utilização das técnicas espectrométricas na determinação de elementos em matrizes ambientais, bem como o interesse em se estudar a matriz sedimento, um importante reservatório e disponibilizador de poluentes.

1.6 Legislação e Índice de Qualidade

Conhecer a qualidade da água disponível é fundamental para a gestão dos recursos hídricos, este conhecimento pode ser representado por meio de diversas variáveis de qualidade as quais traduzem suas principais características.

Na década de 30, no Brasil, os primeiros passos, relativos à gestão de recursos hídricos, ocorreu com a criação da Diretoria de Águas. No mesmo período foi criado o Código de águas, com extensas leis e modelos burocráticos que tempos depois já não atendia aos problemas ambientais gerados com o crescimento industrial e populacional. Estava explícito que as normas anteriormente criadas, estavam obsoletas, e não eram capazes de regulamentar a criação de hidrelétricas, emissão de esgotos urbanos e industriais em limites na criação de industriais, nos corpos hídricos, contaminação do lençol freáticos pela indústria e agricultura, aumento da demanda de água tratada, bem como a expansão da agricultura irrigada (CUNHA e COELHO, 2009).

Em meados da década de 90, diante dos problemas de crise hídrica que se instauravam no país, o Congresso Nacional aprovou o Projeto de Lei Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh), e no ano seguinte foi sancionada a Lei nº 9.433, conhecida como

Lei das Águas que proporcionava, ao Brasil, recursos legais para a organização da disponibilidade e uso sustentável de seus recursos hídricos (MACHADO, 2003). Sendo, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) o órgão responsável por atuar no gerenciamento e controle de recursos hídricos e meio ambiente, zelando pela conservação, recuperação e uso racional da água. Dentre os programas criados, destaca-se a Secretaria de Recursos Hídricos e a ANA.

Na Lei de 9.433/97 inciso V, artigo 1º as bacias hidrográficas são adotadas como unidade territorial para a implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. A bacia hidrográfica é definida por um sistema natural, composto por terras topograficamente drenadas por um curso d'água e seus afluentes. Nela é possível extrair informações de alterações nas características físicas do local, e relacionar a atividades antrópica a fatores físicos, químicos e morfodinâmicos dos rios, fornecendo um panorama das condições reais do local (BELLEN, 2002).

Com isso, a utilização de indicadores, definida pelo MMA como informações objetivas, científicas, quantitativas, permitem auxiliar e direcionar as tomadas de decisão em todos os segmentos sociais, econômicos e ambientais. Sendo os geoindicadores, uma ferramenta fundamental para descrever os aspectos complexos relativos à qualidade do meio ambiente, auxiliando na inferência de variações antrópicas das atividades naturais. Além de contribuírem no planejamento e gestão dos centros urbanos e rurais. (MACHADO, 2003).

Dentre os geoindicadores existentes tem-se o controle da qualidade de águas superficiais que é de fundamental importância, principalmente para garantir a qualidade, além da disponibilidade da água. Por meio do monitoramento, da

qualidade da água, é possível avaliar impactos no curso dos rios e nas zonas de captação, realizar um manejo preventivo, dos recursos hídricos, além de avaliar o potencial de poluição/contaminação, norteando o desenvolvimento de projetos específicos de remediação.

1.6.1 Qualidade da Água

As características dos corpos hídricos podem ser avaliadas através da comparação dos resultados obtidos nas amostras com os padrões estabelecidos em Leis, Decretos, Normas, Resoluções e Portarias preconizados por órgãos governamentais, como a Portaria do Ministério da Saúde PRC-5/2017, que estabelece padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde e o Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME - *Canadian Council of Ministers of the Environment*), que designa diretrizes canadenses para qualidade ambiental.

No que concerne o controle da poluição das águas de rios e reservatórios, faz-se necessário definir os limites de concentração que cada substância presente deva atender, e para isso são utilizados padrões de qualidade. Esses padrões dependem da classificação das águas, que podem variar de classe especial à classe 4, conforme uso predominante. No Brasil, a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais de enquadramento são estabelecidas pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) 357/05, (BARRETO *et al.*, 2014).

Porém, para uma adequada classificação da água, definições são adotadas de acordo com o artigo 2º da Resolução Conama 357/2005, as quais estão apresentadas a seguir.

I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰;

II - águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰;

III - águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.

Segundo essa Resolução as águas doces são divididas em classes especial, 1, 2, 3 e 4, enquanto as águas salobras e salinas em classes especial, 1, 2 e 3, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes. A saber.

As águas doces são classificadas em.

I - classe especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1 - águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho,
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2 - águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3 - águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário;
- e) à dessedentação de animais.

V - classe 4 - águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística.

As águas salinas são assim classificadas.

I - classe especial - águas destinadas:

- a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - classe 1 - águas que podem ser destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à aquicultura e à atividade de pesca.

III - classe 2 - águas que podem ser destinadas:

- a) à pesca amadora;
- b) à recreação de contato secundário.

IV - classe 3 - águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística.

As águas salobras são assim classificadas.

I - classe especial - águas destinadas:

a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e,

b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - classe 1 - águas que podem ser destinadas.

a) à recreação de contato primário;

b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à aquicultura e à atividade de pesca;

d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e

e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.

III - classe 2 - águas que podem ser destinadas.

a) à pesca amadora; e

b) à recreação de contato secundário.

IV - classe 3 - águas que podem ser destinadas.

a) à navegação; e

b) à harmonia paisagística.

Em 2020, a Agerh, publicou o Relatório Técnico da Etapa B (REB) do processo de Definição do Enquadramento e Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica Litoral Centro-Norte, que mostrou que para efeito de enquadramento dos corpos d'águas, em 2020, o rio Timbuí possui trecho enquadrado como classe 3

(região de Santa Tereza) , e classe 2 até confluência com o rio Fundão, o qual pertence à classe 3, assim como o rio Reis Magos. O relatório mostrou também que alguns trechos sofrem interferência na qualidade de água por estarem a jusante de manchas urbanas, mas ainda, permitem outros usos como irrigação de forrageiras, pesca esportiva, tratamento de água após tratamento avançado entre outros usos característicos de corpos hídricos classe 3.

Na resolução Conama 357/2005 são encontrados parâmetros fundamentais para verificação da qualidade para a água destinada ao abastecimento para consumo humano, estando apresentados na tabela 3 os parâmetros inorgânicos e valores máximos de concentração permitidos para águas de classes 2 e 3.

Tabela 3. Padrões de qualidade de água de classes 2 e 3 em relação à presença de elementos inorgânicos.

PARÂMETROS	Classe 2 (mg L⁻¹)	Classe 3 (mg L⁻¹)
Antimônio	0,005	Não definido
Arsênio total	0,01	0,033
Cádmio total	0,001	0,01
Chumbo total	0,01	0,033
Cobalto total	0,05	0,2
Cobre dissolvido	0,009	0,013
Cromo total	0,05	0,05
Ferro dissolvido	0,3	5,0
Manganês total	0,1	0,5
Níquel total	0,025	0,025
Zinco	0,18	5

Fonte. Elaborada pelo autor com base na Resolução CONAMA 357/05.

O equilíbrio entre as espécies químicas e o ambiente aquático dos rios é fundamental no ciclo biológico e geoquímico da água. Entretanto, o desequilíbrio desse ambiente pode acarretar danos aos seres humanos, comprometer as atividades de pesca e agricultura, que muitas vezes ocorre devido à contaminação dos rios. Dentre as substâncias, que podem ser nocivas aos seres humanos, em determinadas concentrações, encontram-se os elementos advindos principalmente de pesticidas e fertilizantes lixiviados em solos no entorno dos rios e efluentes industriais. (SMRZKA *et al.*, 2019).

No caso dos efluentes a Resolução Conama 430/2011 dispõe sobre as condições, padrões, parâmetros e diretrizes para a gestão seus lançamento em corpos de águas receptores e altera a Resolução N° 357 de 2005.

1.6.2 Qualidade do Sedimento

Para verificar a contribuição antrópica para a poluição dos rios, outra forma, muito utilizada em pesquisas científicas é a análise de sedimentos, uma vez que mudanças nas condições ambientais, como pH, podem favorecer a disponibilização dos elementos para o meio (SAUSSAY *et al.*, 2016).

A determinação dos elementos químicos em sedimento não só auxilia na compreensão da variação/distribuição dos mesmos, como pode fornecer evidências do comportamento morfodinâmico no curso do rio, como pode ser evidenciado no trabalho de FRANZ *et al.*, 2013, que realizaram a análise dos sedimentos como ferramenta para identificação da fonte poluidora na bacia do Lago Paranoá (Brasília) e inferiram que elementos como Ca, Mg, K, Sr e Pb estão relacionados com sedimentos urbanos e aluviais, já o Cu, Ni, Cr e P estão associados a fontes

agrícolas. Além desse trabalho, muitos outros foram descritos, como o estudo histórico na baía de Massan, Coreia, realizado por CHO *et al.* (2015), o qual constatou-se que o aumento no teor de Cu, Pb e Zn ocorreu a partir da década de 1940, coincidindo com o início do desenvolvimento industrial.

Diante do exposto, legislações e normas ambientais, que deliberam sobre valores máximos de concentração dos elementos químicos no sedimentam foram estabelecidas tendo em vista a toxicidade e os efeitos adversos à saúde dos seres vivos (BIRCH, 2018). Dentre essas leis e normas, os limites definidos pelo CCME e pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*) são dos mais utilizados para nortear a qualidade química dos sedimentos. No documento do CCME, são definidos dois níveis de concentração, sendo o mais baixo, denominado TEL (*threshold effect level*) limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o mais alto, denominado PEL (*probable effect level*), limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Os elementos que não possuem TEL e PEL estabelecidos foram avaliados quanto aos valores de AET (*Apparent Effect Threshold*) que define a concentração a partir da qual os elementos podem exercer efeitos adversos a biota (CCME, 2001; NOAA, 2008).

No Brasil, enquanto na gestão de qualidade da água tem-se a Resolução 357/2005, para a avaliação da qualidade do sedimento tem-se Resolução nº 344/2004 que estabelece as diretrizes gerais e procedimentos de avaliação do material dragado em águas de jurisdição brasileira. Para análise de sedimentos no Art. 3º da Resolução Conama nº 344, 2004, define critérios de qualidade, a partir de dois níveis 1 e nível 2. Sendo o nível 1 o limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota e nível 2, limiar acima do qual prevê-se um

provável efeito adverso à biota, semelhantes ao TEL e PEL (tabela 4).

Tabela 4. Valores estabelecidos de TEL e PEL/AET para os elementos pesquisados nos sedimentos.

ELEMENTO	TEL (mg kg ⁻¹)	PEL (mg kg ⁻¹)
As	5,90	17,0
Cd	0,6	3,5
Co **	-	10
Cr	37,3	90
Cu	37,7	197
Fe *	-	-
Mn **	-	260
Ni	18	34,9
Pb	35	91,3
Sb *	-	-
Zn	123	315

* valores não estabelecidos ** AET
Fonte. Elaborada pelo autor com base no CCME (2001) e na NOAA (2008).

Para os sedimentos também foi avaliada a contaminação através da determinação dos índices de poluição de geoacumulação (Igeo), do fator de contaminação (CF) e do fator de enriquecimento (FE) (TAN e ASLAN, 2020; GOPAL *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2019; DALFIOR *et al.*, 2016, HANKANSON, 1980). Nesse estudo foi usado para cada elemento o valor de referência descrito por WEDEPOHL (1995) e o Fe como normalizador geoquímico devido à sua abundância na crosta terrestre. Além disso, foi calculado o índice de risco ecológico potencial (E_F), um fator de resposta tóxica que leva em consideração o grau de toxicidade do elemento e o índice de carga de poluição (PLI) (GUO *et al.*, 2010; JAHAN e STREZOV, 2019).

Esses índices podem auxiliar na identificação e diferenciação de fontes de contaminação dos sedimentos tanto antrópicas quanto naturais e podem ser

calculados aplicando as equações 1 a 5.

$$I_{geo} = \frac{\log_2 C_{amostra}}{1,5 \times C_{ref}} \quad \text{Equação 1}$$

$$FC = \frac{C_{amostra}}{C_{ref}} \quad \text{Equação 2}$$

$$FE = \frac{\left(\frac{C}{NG}\right)_{amostra}}{\left(\frac{C}{NG}\right)_{UC}} \quad \text{Equação 3}$$

$$PLI = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \cdots FC_n)^{1/n} \quad \text{Equação 4}$$

$$E_F = \sum (T_i FC_i) \quad \text{Equação 5}$$

Onde, $C_{amostra}$ representa a concentração do elemento na amostra e C_{ref} o valor de referência da concentração do elemento na crosta terrestre; C é a concentração determinada do elemento, UC é o valor da concentração de referência do elemento, NG é a concentração do normalizador geoquímico e T representa o fator de resposta tóxica que leva em consideração o grau de toxicidade de cada elemento determinado.

A utilização dos normalizadores se deve à necessidade de minimizar possíveis efeitos da heterogeneidade granulométrica e mineralógica de sedimentos, e estes não podem possuir composição elementar divergente da formação rochosa do local de amostragem, além de não ter sofrido influência antropogênica. Elementos como Fe, Li e Al são bastante utilizados em diversos estudos devido a sua alta abundância na crosta terrestre (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

A tabela 5 mostra os níveis de poluição associados aos valores obtidos para índices de geoacumulação (Igeo), fator de contaminação (CF) fator de enriquecimento (FE) e risco ecológico potencial (E_F). Para valores de índice de carga de poluição (PLI) > 1 a área é considerada poluída e para valores < 1 área não poluída (JAHAN e STREZOV, 2019).

Tabela 5. Descrição do grau de contaminação conforme as faixas dos índices de poluição: Igeo, FC, FE e E_F

Igeo		FC		FE		E_F	
Faixa	Descrição	Faixa	Descrição	Faixa	Descrição	Faixa	Descrição
>5	Extremamente Contaminado	>6	Muito alto	>50	Enriquecimento extremamente grave	>600	Sério
4-5	Fortemente a extremamente contaminado	3-6	Considerável	25-50	Enriquecimento muito grave	300-600	Severo
3-4	Fortemente contaminado	1-3	Moderado	10-25	Enriquecimento grave	150-300	Moderado
2-3	Moderadamente a fortemente contaminado	<1	Baixo	5-10	Enriquecimento moderadamente grave	<150	Baixo
1-2	Moderadamente contaminado			3-5	Enriquecimento moderado		
0-1	Não contaminado a moderadamente contaminado			1-3	Enriquecimento baixo		
<0	Não contaminado			<1	Não enriquecido		

Fonte. Elaborada pelo autor com base em TAN e ASLAN, 2020; GOPAL *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2019; DALFIOR *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2010; HANKANSON, 1980.

CAPÍTULO 2. Determinação de parâmetros físico-químicos e concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de água e sedimento

2.1 Procedimento experimental

2.1.1 Área de Estudo

As amostras de água e sedimentos foram coletadas ao longo do Rio Reis Magos e de seus afluentes, o Rio Fundão e o Rio Timbuí, nos períodos de agosto de 2018 (campanha 1 – C1), fevereiro de 2019 (campanha 2 – C2), agosto de 2019 (campanha 3 - C3) e janeiro de 2020 (campanha 4 – C4), sendo que as estações de amostragens estão indicadas no mapa da Figura 8.

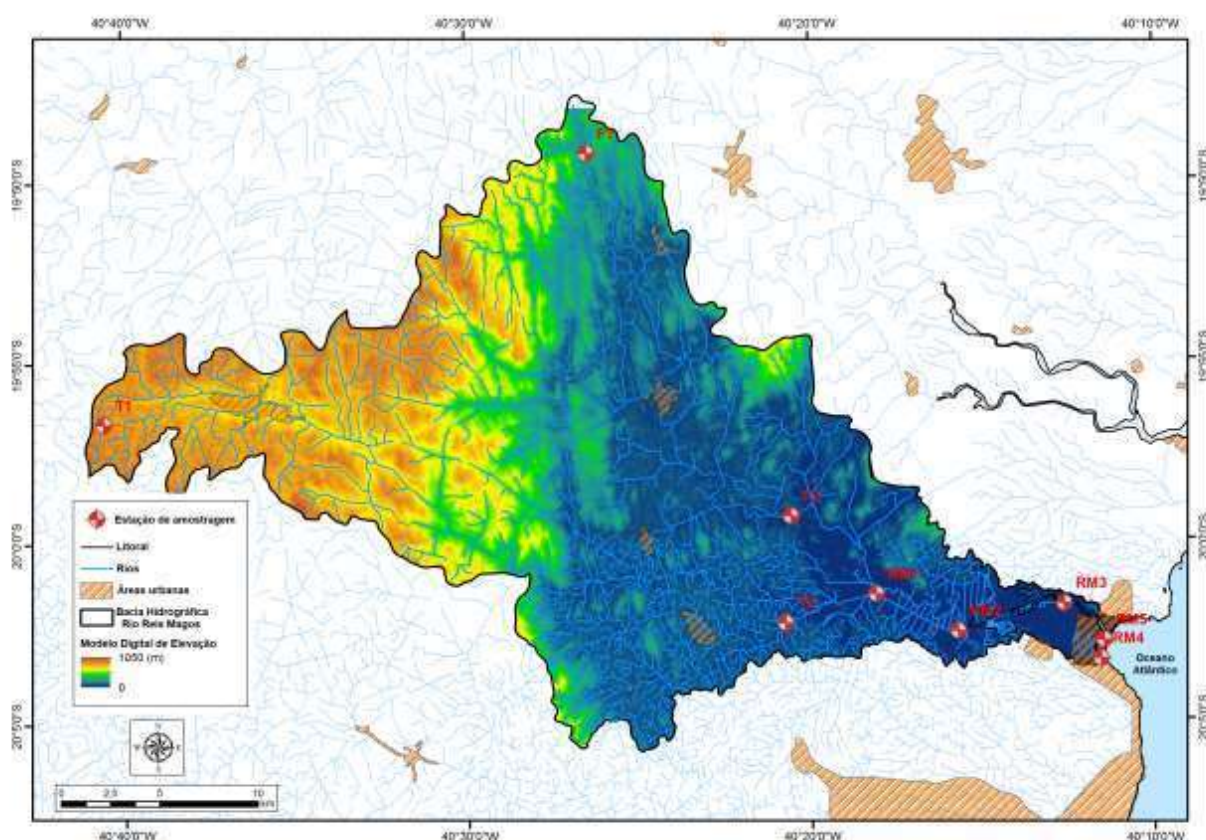


Figura 8. Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos e suas respectivas estações de amostragens.

Onde,

F1. Nascente do Rio Fundão;

F2. Rio Fundão pós-moradias;

T1. Nascente do Rio Timbuí;

T2. Rio Timbuí pós-moradias;

RM1. Confluência dos Rios Timbuí e Fundão, ou seja, início do Rio Reis Magos, localizado em zona rural, próximo à estação de captação da Cesan;

RM2. Rio Reis Magos em área rural onde estão presentes pastagens e culturas diversas;

RM3. Rio Reis Magos onde há aporte de efluentes da ETE de Nova Almeida e presença de ecossistema manguezal;

RM4. Rio Reis Magos onde está localizada a área urbana de Nova Almeida e Praia Grande;

RM5. Foz do Rio Reis Magos.

2.1.2 Técnicas de amostragem

As técnicas de amostragem seguiram as orientações do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, feito por uma parceria entre a ANA e Cetesb (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), 2011. As amostras de águas superficiais foram coletadas em duplicata para as determinações de elementos totais e dissolvidos e acondicionadas em garrafas plásticas, previamente descontaminadas, já as amostras de sedimentos de fundo foram coletas na superfície manualmente e acondicionadas em sacos plásticos previamente descontaminados, ressaltando que nas estações de amostragens T1 e F1 as coletas de amostras de sedimento foram inviabilizadas devido ao difícil acesso e por serem

regiões muito rochosas.

. As amostras de água e de sedimentos foram mantidas sob refrigeração a 4 °C até o momento da análise no Laboratório de Espectrometria Atômica (Lea), localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) na Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes).

2.1.3 Reagentes e Equipamentos

Todos os materiais utilizados passaram por processo de descontaminação em banho de HNO₃ (20% v/v) por 24h e, posteriormente, lavagem com água purificada tipo 1 (com resistividade de 18,2 MΩ cm⁻¹), secos e armazenados adequadamente. Para o preparo das amostras foram utilizados água purificada por sistema de osmose reversa marca ELGA[®] e modelo PURELABMK2 Ultra e HNO₃ concentrado (Neon[®] Comercial Ltda., Brasil) destilado no destilador de ácidos Distillacid da marca Berghof e modelo BSB-939-IR.

As soluções padrão para análises espectrométricas foram preparadas a partir de padrões monoelementar 1000 mg L⁻¹ de Rh, Y, Bi, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn (SCP Science[®], Canadá).

Os parâmetros físico-químicos da água como temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial de oxirredução (ORP - *Oxydation Reduction Potential*), turbidez, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade foram determinados *in situ* utilizando o Analisador Multiparâmetro Portátil da marca Horiba[®] e modelo U-50.

As análises cristalográficas dos sedimentos foram realizadas no Difrátômetro de Raios X da marca Bruker AXS GmbH[®] e modelo D8 DISCOVER, radiação CuKα e os registros foram realizados no intervalo 10° a 90° 2θ e para avaliação dos dados foi utilizado o *software* XRD-6000.

As concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água e de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de sedimento foram determinadas por ICP-MS da marca Perkin Elmer® e modelo Nexlon 300 D, cujas condições operacionais estão listadas na tabela 6. Para geração e manutenção do plasma foi utilizado argônio de alta pureza de 99,999%.

As concentrações de Fe e Mn nas amostras de sedimento foram determinadas em F AAS da marca Analytic Jena® e modelo ZEE nit 700, utilizando lâmpadas de catodo oco de Fe ou Mn (Analytic Jena®), linhas de absorção em 248,3 nm e 279,5nm, para Fe e Mn respectivamente, e chama composta por acetileno (99,5%, Air Products Brasil Ltda) e ar sintético (99,9%, Air Products Brasil Ltda).

Tabela 6. Condições operacionais do ICP-MS Perkin Elmer® Nexlon 300 D para determinação das concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água e de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn em amostras de sedimento.

Condições Operacionais	ICP-MS
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard tipo C
Cones	Níquel 1,1 mm i.d.
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência de radiofrequência (W)	1500
Fluxo de gás de plasma (L min⁻¹)	16
Fluxo de gás de nebulização (L min⁻¹)	1,2
Fluxo de gás auxiliar (L min⁻¹)	1,2
Taxa de aspiração da amostra (mL min⁻¹)	0,5
Isótopos	⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁵⁷ Fe, ⁵⁵ Mn, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb e ⁶⁶ Zn
Padrão interno	¹⁰³ Rh

O desempenho analítico foi avaliado pelo teste de adição e recuperação de analito como orientado no DOC-CGCRE-008 (2020) do Instituto Nacional de Metrologia (Inmetro, 2020). Também foram verificados parâmetros como limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e linearidade.

2.1.4 Preparo das amostras

2.1.4.1 Amostras de água

A. Determinação da concentração total dos elementos na água

As amostras de água foram acidificadas a pH 2,0 com de HNO_3 68% m m⁻¹ PA (Neon® Comercial Ltda, Brasil) destilado, armazenadas em tubo falcon de polipropileno de 50 mL e conservadas em geladeira a 4 °C.

B. Determinação da concentração dos elementos dissolvidos na água

As amostras de água foram filtradas por filtração a vácuo utilizando papel de filtro de membrana acetato de celulose 0,45 µm, acidificadas a pH 2,0 com de HNO_3 68% m m⁻¹ PA (Neon® Comercial Ltda, Brasil) destilado, armazenadas em tubo falcon de polipropileno de 50 mL e conservadas em geladeira a 4 °C.

2.1.4.2 Amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos foram quarteadas e secas em estufa a 60°C até massas constantes e acondicionadas em sacos plásticos descontaminados.

A concentração total de elementos e a análise cristalográfica dos sedimentos foram determinadas na fração de finos < 63 µm, diante disso, houve a necessidade de peneirar as amostras em tela de nylon.

Para determinação da concentração total dos elementos a fração de finos dos

sedimentos sofreu decomposição ácida seguindo o método EPA 3051A, o qual orienta a adição de 10 mL de HNO_3 68% m m⁻¹ PA (Neon® Comercial Ltda, Brasil) destilado, à aproximadamente 0,2500 g de amostra e deixar em repouso por 15min para pré-decomposição; em seguida a mistura sofreu aquecimento por radiação micro-ondas, no Multiwave GO da marca Anton Paar® de acordo com o programa da tabela 7. Esse procedimento foi realizado em triplicata, inclusive os testes em branco.

Tabela 7. Programação de aquecimento por micro-ondas para decomposição de sedimento (EPA3051A).

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
Rampa	3	100
Permanência	2	100
Rampa	5	180
Permanência	10	180

Após a decomposição e resfriamento, todo o material foi transferido para tubo falcon de polipropileno de 50 mL, avolumado com água tipo 1, centrifugados na Centrífuga Multiprocessador da marca Quimis® e modelo Q222TM204 e o sobrenadante foi transferido para tubo falcon de 15 mL e conservados em geladeira a 4°C.

2.1.5 Estudo Granulométrico dos sedimentos

O estudo granulométrico dos sedimentos em suas frações (cascalho, areia, silte e argila) foi realizado conforme orientações adaptadas do Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (2017). Para isso foram pesados cerca de 20 g de

amostra de sedimento seco e quarteado e passados por uma peneira de 2 mm para separação da fração cascalho + calhau e sua massa foi medida. O material, ausente da fração cascalho + calhau, foi peneirado em malha de 0,053 mm de abertura, lavando com água deionizada a fim de proceder à separação da fração areia da fração silte + argila, a fração de areia foi seca a 80 °C em estufa e pesada novamente. Já a fração silte foi separada da fração argila seguindo o método da proveta, onde o fino remanescente foi transferido para uma proveta de 1000 mL com tampa e avolumada com solução pH 10 de NH₄OH(P.A. ACS Vetec®) A mistura foi agitada vigorosamente, e deixada em repouso para que a fração argila com diâmetro efetivo menor que 2 µm ficasse em suspensão e a fração silte decantasse. Seguindo a Lei de Stokes, a cada 8h de sedimentação 10 cm da coluna d'água foi sifonada, descartada, e o volume da proveta foi completado com solução de NH₄OH (pH 10), esse processo foi repetido até que o sobrenadante na proveta ficasse transparente. A fração silte foi transferida para uma placa de petri, seca a 80 °C em estufa e sua massa final pesada em balança analítica EDS 2245 (SARTORIUS WEIGHING TECHNOLOGY GOETTINGEN, Alemanha) com precisão de ± 0,0001 g. A massa de argila na amostra foi obtida por diferença de massa.

2.1.6 Medida de pH dos sedimentos

Para a determinação do pH foram transferidos para um béquer de 150 mL massas na proporção de 1.5 do sedimento e água tipo 1, agitou e deixou em repouso por 1h (AMARAL, 2014). Após esse período, o pH foi medido utilizando pHmetro modelo 827 pH lab com eletrodo combinado de vidro (Methrom Pensalab®, Brasil) previamente calibrado com soluções padrão de pH 4 e 7.

2.1.7 Determinação de matéria orgânica (MO) nos sedimentos

Para a determinação do teor de matéria orgânica foi transferido cerca de 1 g de sedimento para um cadinho de porcelana e deixado durante 4h em mufla LF0612 (JUNG, Brasil) a 400 °C, após resfriamento em dessecador e por diferença de massa o teor de matéria orgânica foi obtido (AMBROZIC, 2015).

2.1.8 Determinação de carbonatos nos sedimentos

Os carbonatos sofrem reação espontânea com HCl, diante disso o teor de carbonatos foi obtido a partir da reação de aproximadamente 5 g de amostra de sedimentos com HCl 37% m m⁻¹ (Vetec[®], Brasil) em excesso sob aquecimento em chapa aquecedora por um período mínimo de 10h. Após resfriamento, uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi titulada com solução de NaOH 1,0802 mol·L⁻¹ padronizada e como indicador ácido-base foi utilizada solução alcoólica de fenolftaleína 1% m v⁻¹. O procedimento foi realizado em triplicata, conforme realizado por Fu *et al.* (2020).

2.2 Resultados e Discussão

2.2.1 Avaliação dos parâmetros analíticos para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água e sedimento

O desempenho analítico do método de preparo e da análise das amostras foi avaliado a partir da verificação dos seguintes parâmetros: sensibilidade, linearidade, LD, LQ, precisão e exatidão conforme orientados no DOC-CGCRE-008 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2020).

Os cálculos para obtenção dos valores de LD e LQ foram realizados aplicando

as equações 6 e 7 propostas pelo Inmetro, 2020, onde S é o desvio padrão das 15 leituras do branco de preparo e a é a inclinação da curva analítica.

$$LD = 3,3 \times S/a \quad \text{Equação 6}$$

$$LQ = 10 \times S/a \quad \text{Equação 7}$$

As tabelas 8 e 9 apresentam os coeficientes de determinação das curvas analíticas (R^2), LD e LQ, bem como a boa linearidade do método para determinação de elementos em amostra de água e sedimento, por ICP-MS, das campanhas 1 (C1), 2 (C2), 3 (C3) e 4 (C4). Ressalta-se que não houve necessidade de preparo das amostras de água para determinação das concentrações dos elementos nessa matriz, apresentando com isso os mesmos valores de LQ da técnica e LQ nas amostras.

Tabela 8. R^2 , LD e LQ para determinação de elementos em amostra de água por ICP-MS.

Elemento	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) (técnica)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) (técnica/amostra)
As	0,99951	0,017	0,12
Cd	0,99877	0,00081	0,0086
Co	0,99947	0,0058	0,023
Cr	0,99966	0,091	0,17
Cu	0,99880	0,014	0,046
Fe	0,99930	1,12	3,74
Mn	0,99990	0,28	0,95
Ni	0,99927	0,0068	0,030
Pb	0,99907	0,0034	0,019
Sb	0,99908	0,0085	0,028
Zn	0,99656	0,048	0,15

Tabela 9. R^2 , LD e LQ para determinação de elementos em amostra de sedimentos por ICP-MS.

Elemento	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) (técnica)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) (técnica)	LQ (mg kg^{-1}) (amostra)
As	0,99888	0,017	0,072	0,72
Cd	0,99973	0,00083	0,014	0,14
Co	0,99972	0,0058	0,056	0,56
Cr	0,99877	0,0091	0,014	1,44
Cu	0,99763	0,013	0,043	0,43
Ni	0,99960	0,046	0,15	1,55
Pb	0,99944	0,0034	0,15	1,46
Sb	0,99856	0,010	0,035	0,35
Zn	0,99139	0,059	0,19	1,94

A determinação das concentrações de Fe e Mn em amostra de sedimentos foi realizada por F AAS e obteve-se, respectivamente: LDs da técnica de $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0083 \text{ mg L}^{-1}$; LQs da técnica de $0,57 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,028 \text{ mg L}^{-1}$, LQs nas amostras de $1134,34 \text{ mg kg}^{-1}$ e $55,33 \text{ mg kg}^{-1}$, R^2 de 0,9946 e 0,9969, os quais indicam boa linearidade para o método.

A verificação da exatidão foi realizada através do teste de adição e recuperação dos elementos adicionados durante o preparo das amostras (81% a 114%) e antes das análises por ICP-MS ou F AAS (tabela 10). Observando os valores obtidos pode-se verificar que o método apresenta uma boa exatidão quando avaliado a partir dos critérios descritos pela *Association of Official Analytical Chemistry* (AOAC, 2016).

Tabela 10. Recuperações dos elementos adicionados antes das análises por ICP-MS ou F AAS.

RECUPERAÇÃO DO ANALITO (%)										
As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Pb	Sb	Zn
81	98	91	94	102	114/94	106/108	89	84	84	92

*amostra de água por ICP-MS/sedimentos por F AAS, respectivamente.

2.2.2 Resultados e discussão para amostras de água

2.2.2.1 Parâmetros físico-químicos

A tabela 11 mostra os parâmetros físico-químicos obtidos, via analisador multiparâmetro portátil, para amostras de água.

Tabela 11. Valores obtidos para parâmetros físico-químico da água

Estação de amostragem	T (°C)	pH	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)	ORP (mV)	Turbidez (NTU)	OD (mg L ⁻¹)	STD (g L ⁻¹)	Salinidade (‰)
F1.1	19,45	7,01	0,027	245	4,3	11,08	0,026	0
F2.1	20,02	6,14	0,058	302	8	9,88	0,038	0
T1.1	19,88	7,22	0,032	112	3,8	10,56	0,022	0
T2.1	19,92	6,33	0,066	298	7,1	10,12	0,033	0
RM1.1	19,55	6,27	0,062	267	6,8	12,78	0,035	0
RM2.1	20,88	6,88	0,071	245	6,4	10,66	0,041	0
RM3.1	21,43	7,09	4,99	187	25,6	10,02	3,45	2,7
RM4.1	22,03	7,75	21,8	257	10,7	10,07	13,5	13,3
RM5.1	21,67	7,94	40,2	233	9,68	9,98	24	25,9
F1.2	26,91	7,57	0,03	232	4,5	10,56	0,02	0
F2.2	26,41	8,76	0,061	258	8,5	12,11	0,022	0
T1.2	20,37	6,27	0,034	93	3,4	11,53	0,04	0
T2F2	21,34	7,02	0,064	222	6,6	11,86	0,03	0
RM1.2	25,91	8,58	0,059	215	8,6	12,24	0,038	0
RM2.2	27,2	8,01	2,41	123	8,5	10,66	1,54	0,6
RM3.2	27,95	10,08	22,9	98	16,4	7,13	14,2	12,6
RM4.2	27,91	10,05	23,1	115	16,7	8,41	14,3	12,7
RM5.2	27,23	10,37	46,6	143	21,6	9,01	28,4	29,7
F1.3	26,29	8,01	0,044	298	2,6	12,38	0,029	0,0
F2.3	25,8	7,21	0,177	344	2,3	13,85	0,039	0,1
T1.3	20,75	7,19	0,059	317	0	11,7	0,115	0,0
T2.3	25,83	7,34	0,106	262	3,4	14,67	0,07	0,0
RM1.3	25,55	7,67	0,128	279	5,3	11,98	0,044	0,0
RM2.3	26,42	7,45	0,23	302	7,2	10,65	0,054	0,0
RM3.3	26,51	7,88	7,21	311	18,6	8,74	0,205	0,1
RM4.3	26,68	7,80	19,98	305	20,1	10,02	0,55	0,2
RM5.3	25,81	7,92	24,5	299	19,8	9,54	1,91	0,3
F1.4	27,24	7,65	0,047	273	1,9	10,22	0,031	0,0
F2.4	21,23	5,50	0,053	379	0	10,79	0,046	0,0
T1.4	28,12	7,55	0,071	291	17,1	11,93	0,034	0,0
T2.4	27,69	6,60	0,081	240	10,1	13,02	0,053	0,0
RM1.4	27,98	7,95	0,072	261	27,5	7,08	0,047	0,0
RM2.4	28,19	5,99	0,095	315	22,2	5,3	0,062	0,0
RM3.4	28,76	6,24	0,223	313	29,3	4,07	0,145	0,1
RM4.4	29,03	6,83	0,327	268	36,3	8,69	0,212	0,2
RM5.4	29,07	7,28	0,404	252	39,9	6,99	0,264	0,2

Esses valores determinados mostraram que a maioria dos parâmetros físico-químicos das amostras de água está de acordo com a Resolução Conama 357/2005, porém é importante observar que no ponto RM3, de maneira geral, há uma queda na concentração de OD e início da elevação da turbidez do rio, isso pode ser atribuído aos efluentes lançados pela ETE, já que essa estação de amostragem é a jusante à estação de tratamento de esgoto da região. Na C4 o aumento da turbidez, ao longo da bacia em relação às demais campanhas, ocorreu em decorrência do elevado índice pluviométrico do período, o qual provocou revolvimento dos sedimentos. Além disso, observa-se, nas campanhas, que os maiores valores de pH foram encontrados justamente nos pontos, RM3, RM4 e RM5, os quais recebem maiores aportes de esgoto sanitário e/ou efluentes. A princípio, os maiores valores de pH encontrados nas C1 e C3 também pode estar associada ao período de coleta, que, por ser mais seco, pode ter ocorrido uma maior concentração de substâncias alcalinas oriundas dos efluentes.

Notou-se na C2, em RM3, RM4 e RM5, os valores de pH estão acima de 10, isso pode estar associado poluição difusa, as quais chegam aos corpos d'água de forma intermitente, o que dificulta sua identificação, medição e controle, porém como na região é comum a produção caseira de sabão, pode ter ocorrido, nesse período, descarte inadequado de insumos.

Ao longo do rio e seus afluentes observa-se um aumento da salinidade, dos STD e condutividade elétrica, comportamento este já esperado, pois se vai aproximando-se da foz, sendo que nas campanhas 1 e 2 isso está mais evidente, pois o período da amostragem a maré estava intermediária entre a preamar e a baixa-mar. A condutividade elétrica é diretamente proporcional à concentração de sais dissolvidos na água, e consequente presença de íons livres, sendo influenciada

principalmente pelas concentrações de: Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} dentre outros (TUNDISI e TUNDISI, 2008; ESTEVES, 2011).

2.2.2.2 Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de água

Os valores de concentrações dos elementos dissolvidos e totais nas amostras de água no apêndice 1 na tabela S1.

Para avaliar a qualidade da água frente aos elementos As, Cd, Co, Cr, Ni, Fe, Mn, Pb, Sb e Zn fez-se um comparativo dos valores de concentrações determinados com os valores máximo permitidos por lei dispostos na Resolução Conama 357/2005 (tabela 12).

Tabela 12. Valores máximos de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) estabelecidos por lei em amostra de água por classificação.

Classe	Concentrações Máximas dos Elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$)										
	As	Cd	Co	Cr	Cu*	Fe*	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
1 e 2	10	1	50	50	9	300	100	25	10	5	180
3	33	10	200	50	13	5000	500	25	33	5	5000

*Dissolvido

Fonte. Elaborada pelo autor com base na Resolução CONAMA 357/2005.

Comparando os valores de concentrações obtidos para Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Zn, tabela S1, em todas as amostras de água para todas as campanhas com os valores máximos permitidos pela Resolução Conama 357/2005, verificou-se que todas estão abaixo desses valores, o que sinaliza que para esses elementos a água, nesses períodos de amostragens, atendiam o enquadramento águas do tipo 1.

Para o Sb apenas 7% das amostras apresentou concentração acima de $5 \mu\text{g L}^{-1}$; RM3 na C1 com valor igual a $6,78 \mu\text{g L}^{-1}$ e em T2 na C2 com um valor de $5,26 \mu\text{g L}^{-1}$.

Porém, em algumas estações de amostragem, principalmente ao longo do rio Reis Magos, o As, Cr, Cu^* e Fe^* apresentaram concentrações acima do permitido pela Resolução Conama 357/2005. As figuras 9, 10, 11 e 12 representam gráficos comparativos entre os valores de concentração As, Cr, Cu^* e Fe^* presentes nas amostras de água e os valores de referências estabelecidos, importante ressaltar que apenas há nessa resolução concentrações máximas para Fe e Cu dissolvidos nas amostras (Cu^* e Fe^*).

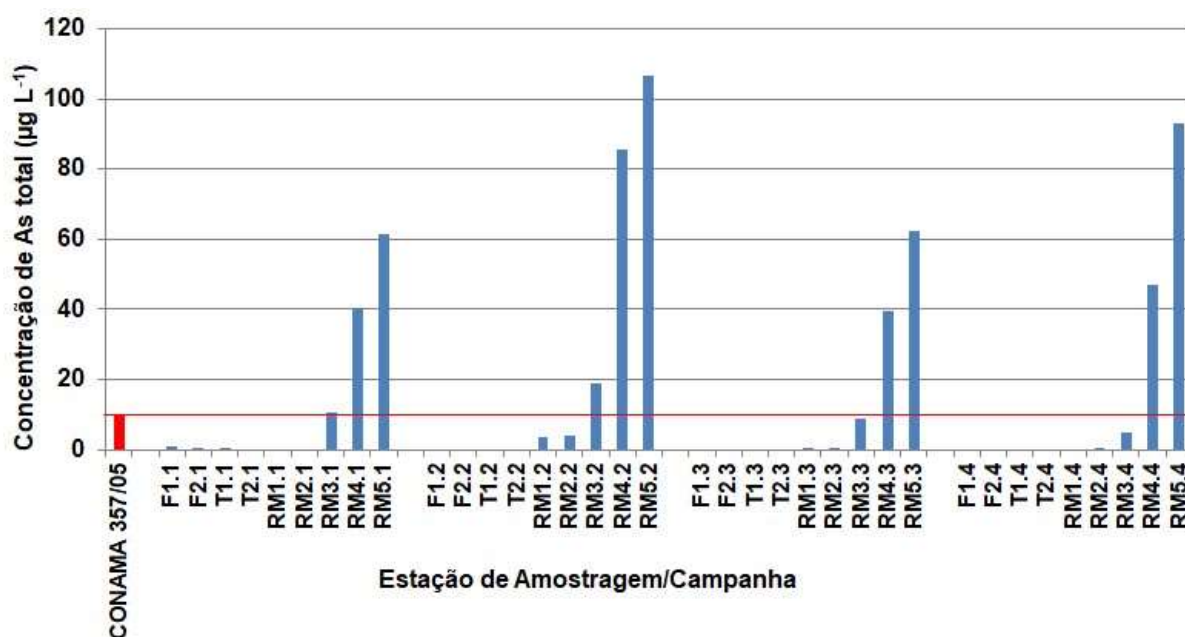


Figura 9. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de As total em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.

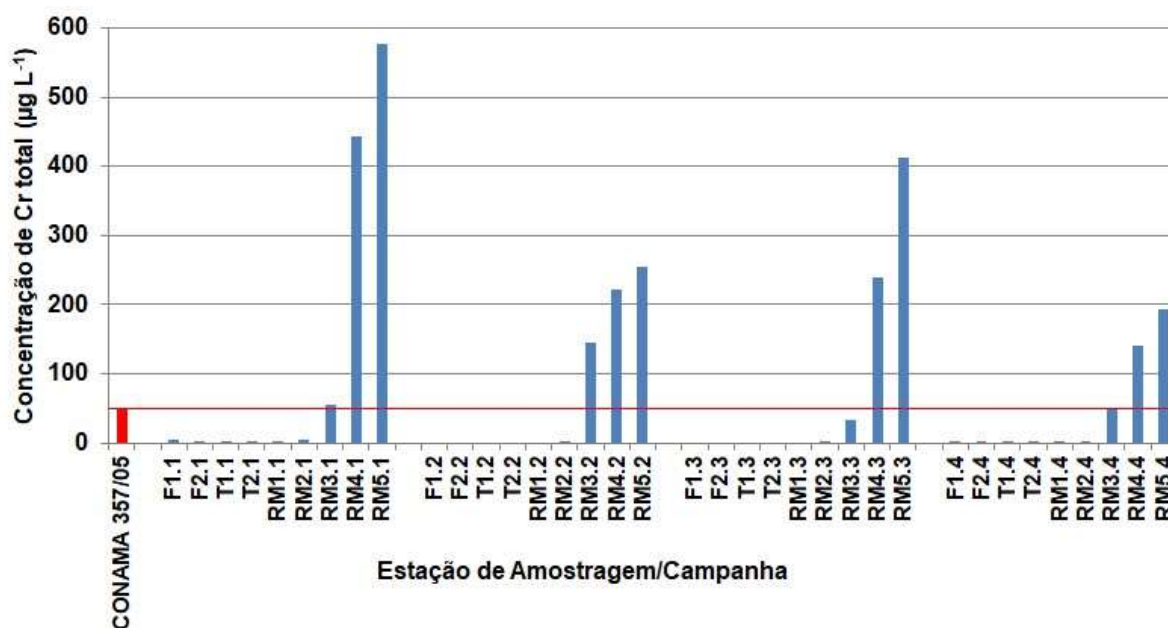


Figura 10. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cr total em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.

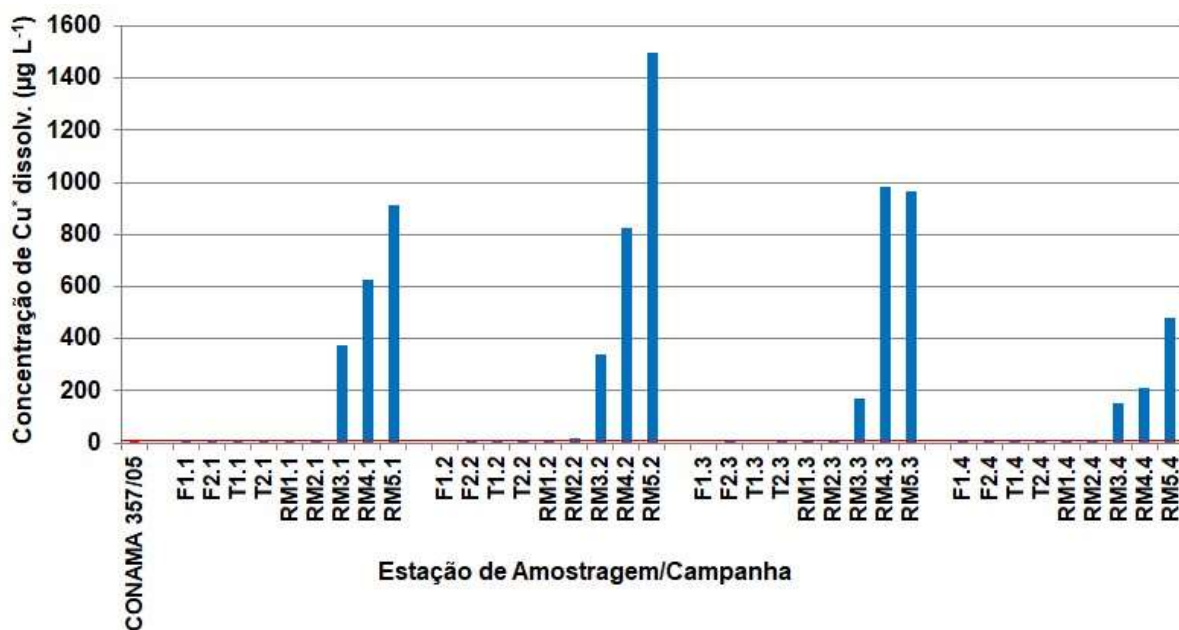


Figura 11. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu^+ dissolvido em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.

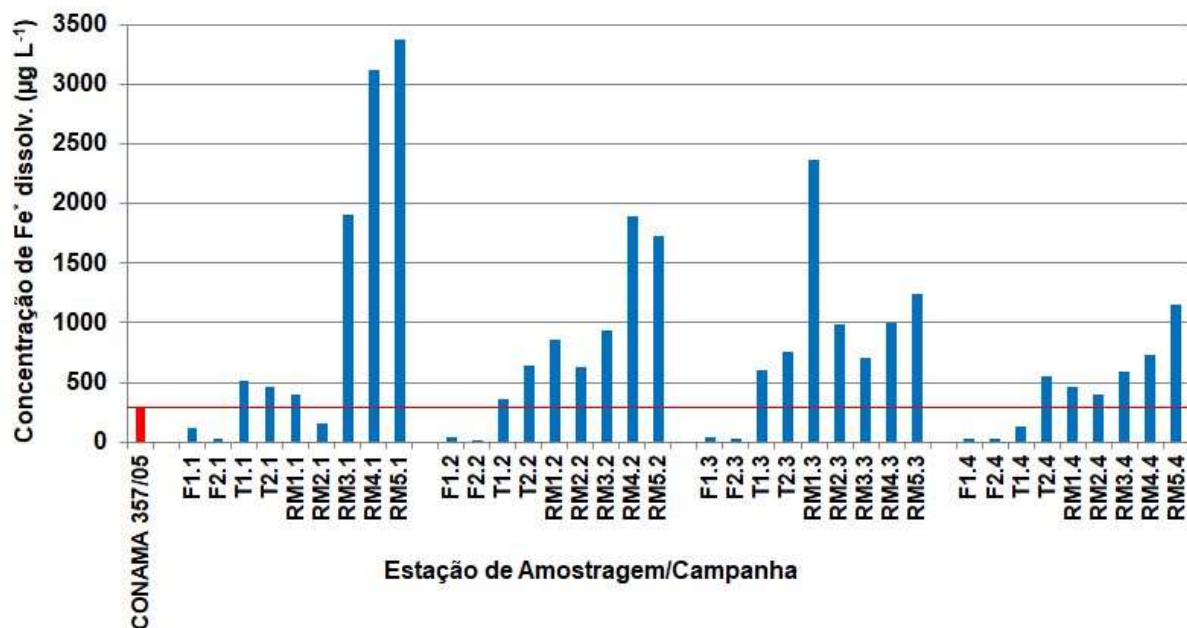


Figura 12. Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Fe^{3+} dissolvido em amostra de água por estação de amostragem e campanhas.

Diante dos dados comparativos, nota-se que as concentrações de Fe somente não estão acima dos valores máximos permitidos no rio Fundão (F1 e F2) para todas as campanhas, porém, nas demais estações de amostragem e em todas as campanhas, 93% das amostras coletas apresentaram concentrações de Fe acima do permitido por lei. Esse perfil pode estar associado ao tipo de solo da região, além do uso de defensivos agrícolas e fertilizantes que contém ferro em sua composição.

Já as concentrações de As, Cr e Cu estão acima do permitido por lei, principalmente, em RM3, RM4 e RM5, sendo que esses elementos fazem parte da lista dos poluentes mais críticos, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA - *United States Environmental Protection Agency*), e nota-se que as concentrações aumentam à medida que se aproxima do centro urbano, o que indica uma contribuição antrópica importante. Esse aporte de As, Cr e Cu pode estar associado aos efluentes despejados pela ETE e pelo uso indiscriminado de fertilizantes e agrotóxicos que podem apresentar esses elementos

em sua composição, já que no entorno da bacia hidrográfica estão presentes fortemente áreas agrícolas e de pastagem.

2.2.3 Resultados e discussão para amostras de sedimentos

As amostras de sedimento foram analisadas quanto a estrutura cristalina, granulometria, pH, MO, carbonato, além da a composição elementar.

2.2.3.1 Estrutura cristalina

Para o estudo cristalográfico, a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) dos sedimentos foi caracterizada por técnica de DRX e os difratogramas comparativos estão representados nas Figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19.

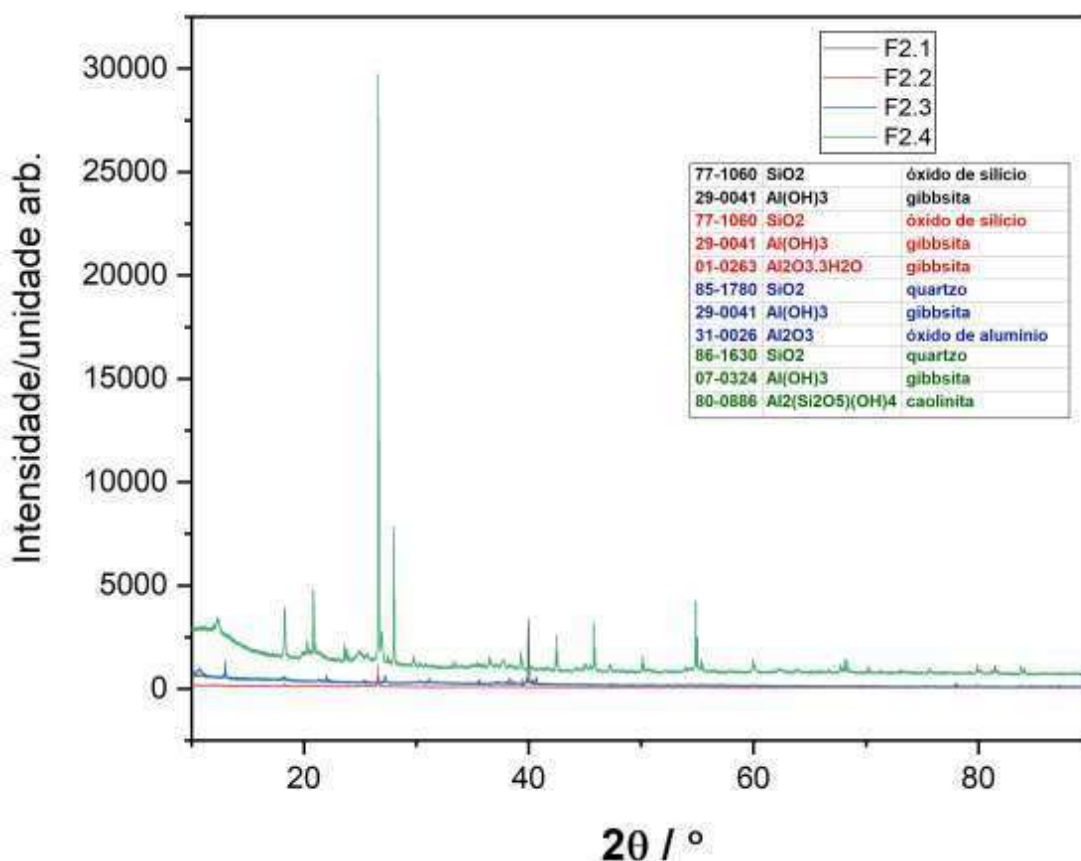


Figura 13. Difratogramas de Raios X dos sedimentos em F2 nas 4 campanhas.

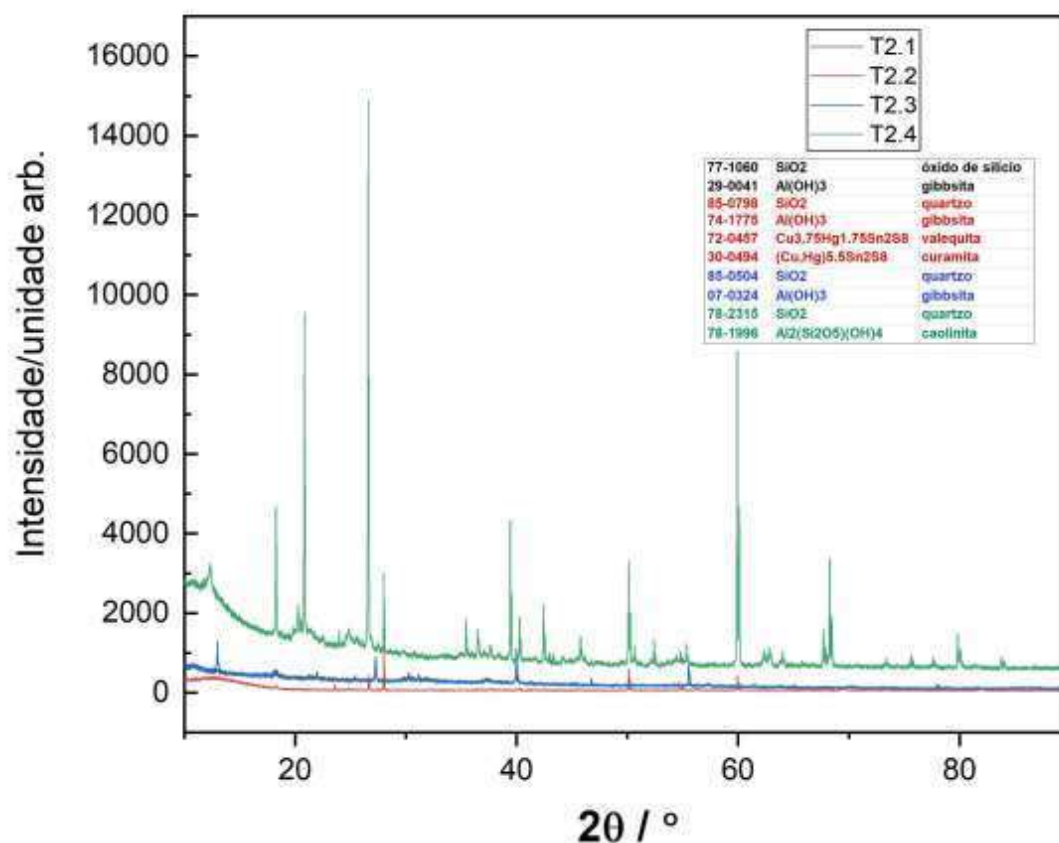


Figura 14. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em T2 nas 4 campanhas.

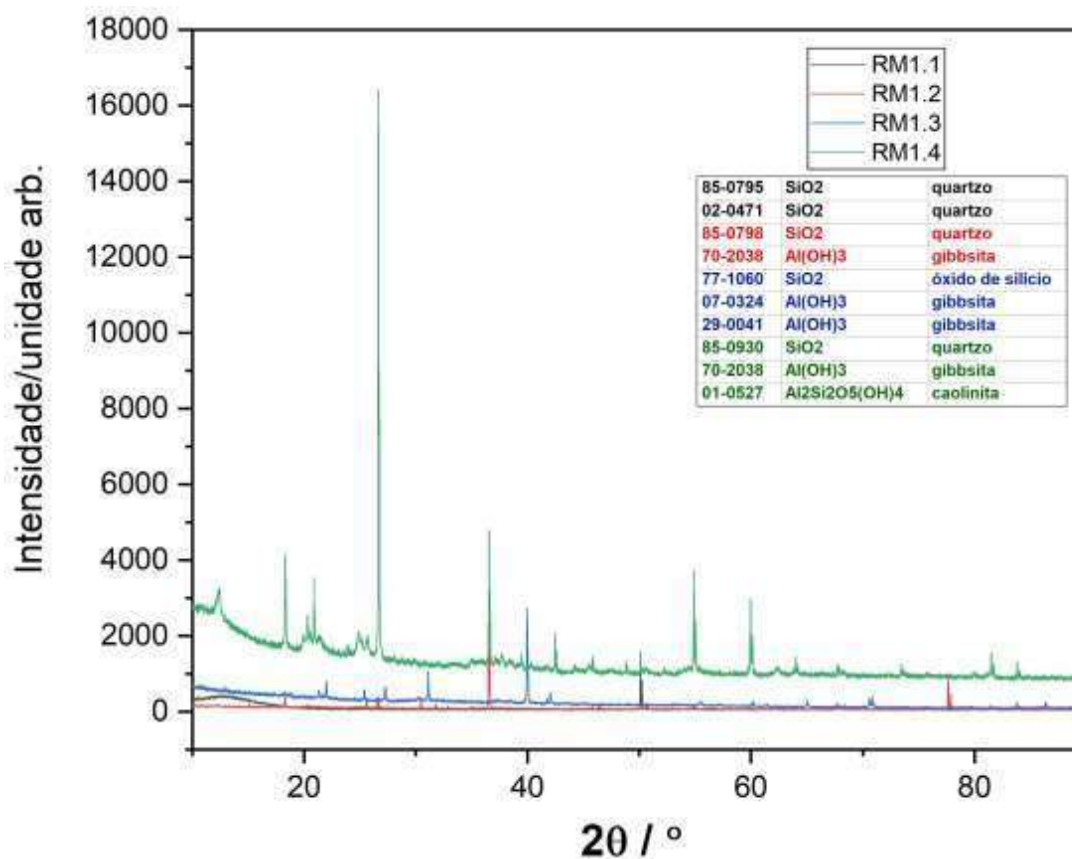


Figura 15. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM1 nas 4 campanhas.

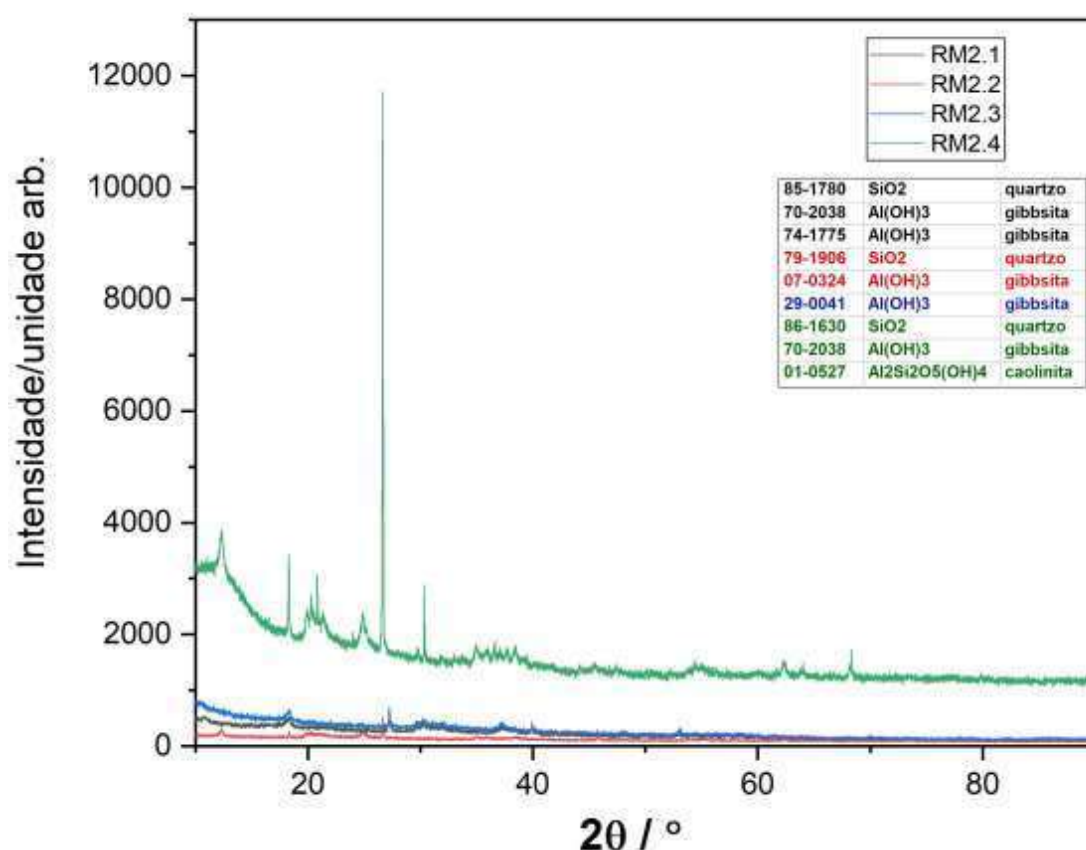


Figura 16. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM2 nas 4 campanhas.

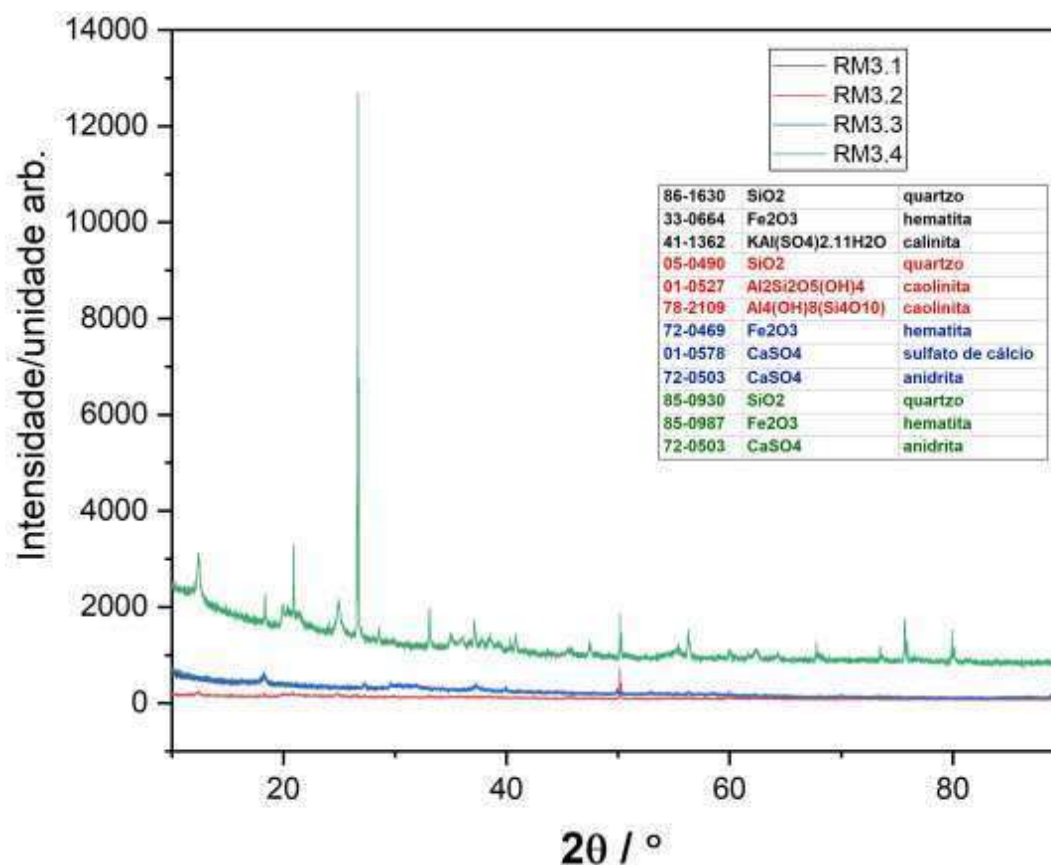


Figura 17. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM3 nas 4 campanhas.

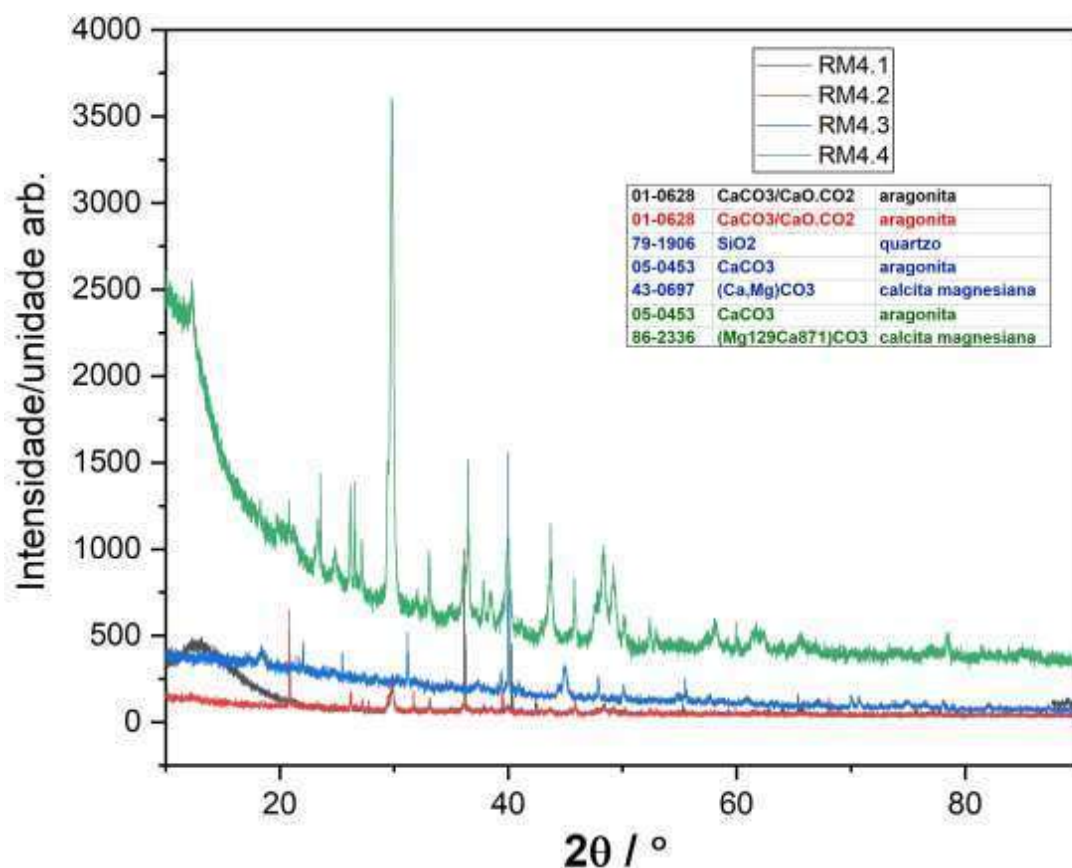


Figura 18. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM4 nas 4 campanhas.

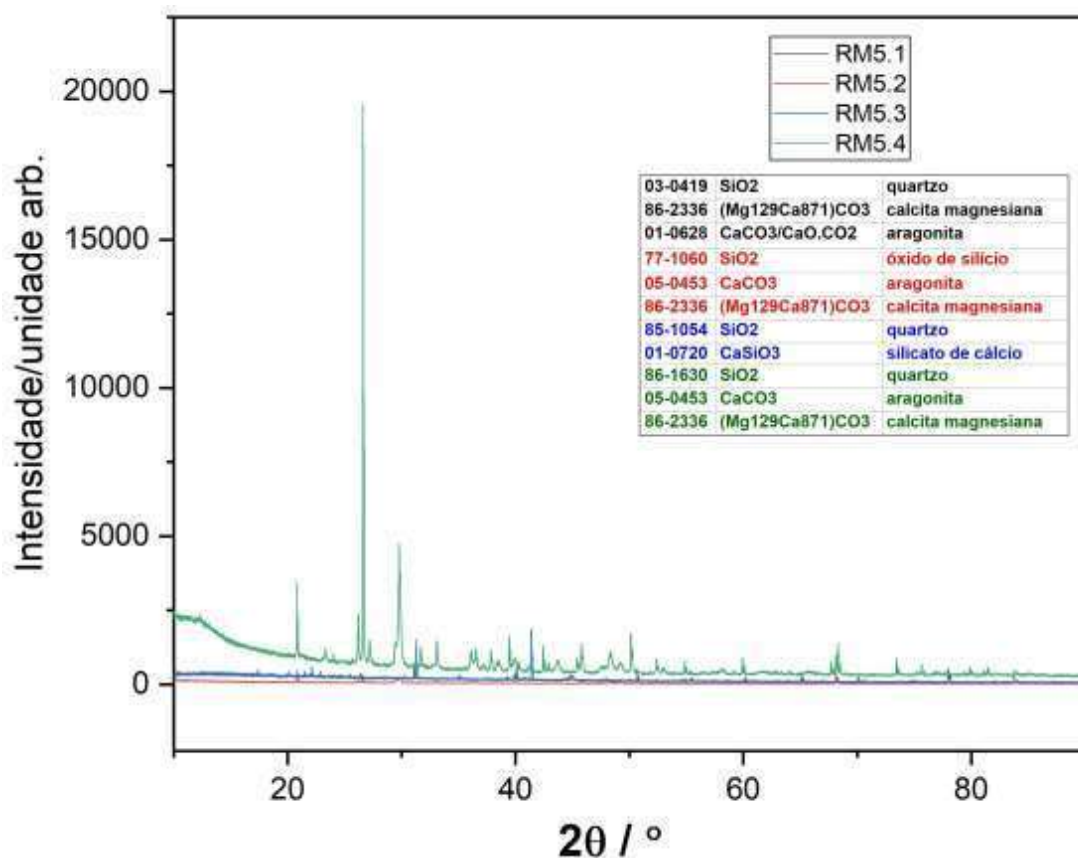


Figura 19. Difrátogramas de Raios X dos sedimentos em RM5 nas 4 campanhas.

Os difratogramas mostram que os sedimentos de F2, RM1 e RM2 apresentaram em sua estrutura óxido de silício (SiO_2) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), sendo esse, um dos minerais responsável pela retenção de elementos nos sedimentos (PEDROTTI *et al.*, 2003; PIRES, 2004; DANAHER e NEBEL; 2020).

Os sedimentos de T2, além de óxido de silício (SiO_2) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), apresentam os minerais curamita e valiquita, os quais contém em sua estrutura Cu, Hg e Sn.

Nas campanhas 1 e 3, período seco, os sedimentos de RM3 apresentaram-se com baixa cristalinidade, mesmo após queima para liberação de matéria orgânica, indicando alto teor de matéria orgânica sedimentada. Já nas campanhas 2 e 4, período chuvoso, a cristalinidade do sedimento foi mais pronunciada e com isso foi possível verificar a presença dos minerais quartzo (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), um argilomineral.

Nos sedimentos de RM4 e RM5 foi verificada, além de quartzo, a presença de minerais alcalinos carbonáticos, como a aragonita ($\text{CaCO}_3/\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$) e calcita magnesiana ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$), característicos de sedimentos bioclásticos, os quais são derivados da quebra física e química de estruturas biogênicas como recifes de coral e da morte de organismos como foraminíferos bentônicos, moluscos e Halimeda. Tais sedimentos apresentam pH mais alcalinos e influenciam diretamente na concentração de As, uma vez que são capazes de acumular esse elemento (MIRLEAN *et al.*, 2012; FORD e KENCH; 2012).

Essas características mineralógicas alcalinas observadas pelas análises cristalográficas dos sedimentos RM4 e RM5 corroboram com o aumento do pH observado em RM3, RM4 e RM5, o que pode sugerir a influência dos efluentes oriundos da ETE. Além disso, concordam com as maiores concentração de

carbonatos encontrados nesses pontos, em todas as campanhas, sendo que o aumento de teor de carbonato e da salinidade ao longo do rio está relacionado à contribuição marinha, bem como uma biomineralização (SANTOS *et al.*, 2017; SOARES *et al.*, 2019).

Para a estação de amostragem RM3 observa-se que na campanha 2 houve uma queda no teor de matéria orgânica e, conseqüentemente melhor cristalinidade do material em relação às campanhas 1 e 3, o que justifica a baixa cristalinidade dos sedimentos RM3 nesses períodos, C1 e C3, de coleta observada nos seus difratogramas.

2.2.3.2 Estudo granulométrico

A distribuição granulométrica e de composição de sedimentos em uma bacia hidrográfica é muito variável em função de diferentes fontes litogênicas; variação de vegetação; topografia; pelo regime de chuvas e pela ocupação e uso da terra (HAAK; OLIVEIRA, 2012). Desta forma, fazer um estudo granulométrico dessa matriz permite não apenas inferir a energia do fluxo local parâmetros, mas também para atribuir determinadas características físico-química e suscetibilidades meio ambiente (LIMA *et al.*, 2019).

As tabelas 13, 14, 15 e 16 listam as frações granulométricas dos sedimentos coletados e os seus respectivos teores para cada campanha.

Tabela 13. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 1 (C1).

C1				
Estação de amostragem	Calhau + cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
	>2 mm Ø	0,053 – 2 mmØ	0,002-0,053 mmØ	<0,002 mm Ø
F2	17,14	66,20	16,22	0,38
T2	20,59	71,10	7,93	0,44
RM1	0,54	77,61	18,35	3,50
RM2	0,70	8,61	72,55	18,14
RM3	6,49	20,77	63,33	9,41
RM4	1,30	2,18	91,07	5,45
RM5	35,91	37,45	26,28	0,36

Tabela 14. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 2 (C2).

C2				
Estação de amostragem	Calhau + cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
	>2 mm Ø	0,053 – 2 mmØ	0,002-0,053 mmØ	<0,002 mm Ø
F2	7,00	88,25	4,34	0,41
T2	19,24	79,45	1,22	0,09
RM1	4,15	80,38	15,29	0,18
RM2	4,18	15,11	51,20	29,51
RM3	7,96	20,86	50,63	10,55
RM4	2,27	31,68	51,39	14,66
RM5	35,94	62,26	1,75	0,05

Tabela 15. Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 3 (C3).

C3				
Estação de amostragem	Calhau + cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
	>2 mm Ø	0,053 – 2 mmØ	0,002-0,053 mmØ	<0,002 mm Ø
F2	22,38	67,22	8,89	1,51
T2	4,71	85,19	7,51	2,59
RM1	9,72	67,80	18,08	4,40
RM2	1,57	5,06	70,02	23,35
RM3	3,75	17,23	63,22	15,80
RM4	2,18	6,99	89,61	1,22
RM5	39,81	41,46	16,05	2,68

Tabela 16 . Frações granulométricas das amostras de sedimento por estações de amostragem (F2, T2, RM1, RM2, RM3, RM4 e RM5) na campanha 4 (C4).

C4				
Estação de amostragem	Calhau + cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
	>2 mm Ø	0,053 – 2 mmØ	0,002-0,053 mmØ	<0,002 mm Ø
F2	19,38	75,04	5,09	0,49
T2	8,71	87,19	3,75	0,35
RM1	13,50	54,62	25,90	5,98
RM2	3,51	10,56	71,82	14,11
RM3	19,64	26,38	46,26	7,72
RM4	1,22	28,57	58,51	11,70
RM5	23,49	63,33	12,89	0,29

Para facilitar a visualização, foi construído em gráfico (figura 20) com os dados apresentados nas tabelas 13, 14, 15 e 16.

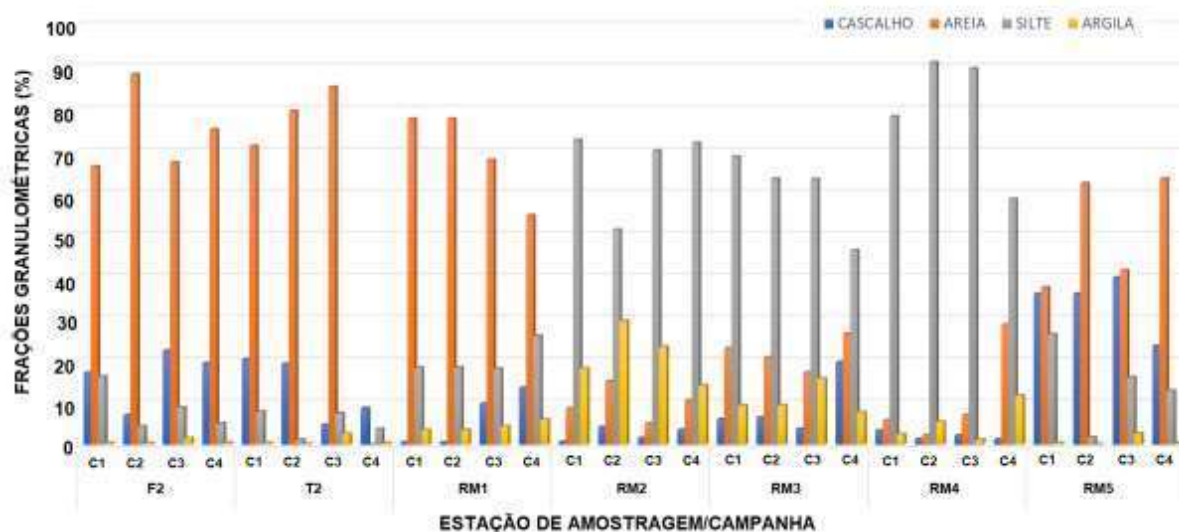


Figura 20. Distribuição (%) das frações granulométricas dos sedimentos coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.

O estudo granulométrico (tabelas 13 a 16 e figura 19) mostra que durante os períodos de seca, C1 e C3, o teor de finos (silte e argila) é maior, isso pode ser justificado devido à menor vazão do corpo d'água, o que favorece a sedimentação dessas frações. Já em períodos chuvosos o intenso fluxo hídrico provoca o revolvimento do sedimento e as partículas finas, menos densas, tendem a ser

carreadas. Em todas as campanhas, as estações de amostragem RM2, RM3 e RM4 apresentaram maiores teores de silte e argila, isso porque são regiões menos acidatadas e sofrem menores interferências cinéticas, o que possibilita a acomodação dessas partículas de menores diâmetros.

2.2.3.3 Determinação do pH, teores de matéria orgânica (MO) e carbonatos (CO_3^{2-})

A tabela 17 apresenta os valores determinados para pH, carbonato e matéria orgânica nas amostras de sedimentos coletadas nas campanhas 1, 2, 3 e 4.

Tabela 17. Valores de pH, teores de matéria orgânica e carbonatos nas amostras de sedimento coletas nas campanhas (C1, C2, C3 e C4) por estação de amostragem.

Estação de amostragem	C1			C2			C3			C4		
	pH	CO_3^{2-} (%)	MO (%)	pH	CO_3^{2-} (%)	MO (%)	pH	CO_3^{2-} (%)	MO (%)	pH	CO_3^{2-} (%)	MO (%)
F2	5,68	1,66	3,46	3,81	1,33	2,91	4,74	0,89	3,41	4,55	1,48	3,22
T2	5,51	3,46	2,41	6,72	2,53	1,30	5,74	2,12	1,44	5,92	2,26	2,34
RM1	5,70	5,10	2,20	5,14	4,85	2,30	4,43	3,59	4,87	4,78	0,43	5,90
RM2	5,93	9,28	25,32	5,91	8,21	22,31	4,20	7,66	20,56	4,56	0	20,99
RM3	6,42	13,66	29,40	6,56	15,15	22,44	6,89	16,86	15,76	7,02	1,11	17,63
RM4	6,99	21,35	8,50	7,80	24,72	10,99	7,40	26,55	15,56	7,22	20,98	11,81
RM5	7,62	25,12	7,94	6,97	21,69	2,82	6,23	20,44	3,10	6,46	11,85	3,78

Pode-se observar que em RM3, RM4 e RM5 tendem a ser mais alcalinos, inferindo a influência dos efluentes advindos da ETE, além de corroborar com as características mineralógicas alcalinas dos sedimentos RM4 e RM5 e uma maior concentração de carbonatos nessas estações.

Ao longo dos períodos de coleta houve uma queda no teor de matéria orgânica em RM3 em C2, C3 e C4 o que justifica a baixa cristalinidade do sedimento em RM3 quando coletado na C1.

2.2.3.4 Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimento

Os valores de concentrações dos elementos nas amostras de sedimentos estão indicados nas tabelas 18, 19, 20 e 21.

Tabela 18. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C1.

Elemento	Concentrações dos elementos (mg kg^{-1}) – C 1						
	F2	T2	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
As	<0,72	0,82 $\pm 0,0081$	1,57 $\pm 0,068$	6,25 $\pm 0,39$	38,30 $\pm 2,32$	67,35 $\pm 9,97$	48,99 $\pm 3,76$
Cd	<0,14	<0,14	0,16 $\pm 0,027$	0,23 $\pm 0,0031$	0,19 $\pm 0,024$	<0,14	<0,14
Co	9,78 $\pm 0,69$	7,40 $\pm 0,79$	6,64 $\pm 0,22$	18,64 $\pm 0,68$	10,61 $\pm 0,32$	3,76 $\pm 0,23$	2,24 $\pm 0,061$
Cr	34,52 $\pm 3,94$	39,89 $\pm 3,55$	24,46 $\pm 2,08$	54,44 $\pm 4,34$	61,02 $\pm 3,53$	27,22 $\pm 4,15$	18,88 $\pm 1,45$
Cu	7,94 $\pm 1,02$	8,065 $\pm 0,66$	5,16 $\pm 0,89$	15,13 $\pm 2,57$	12,97 $\pm 0,58$	5,52 $\pm 0,90$	3,18 $\pm 0,32$
Fe	35142,95 $\pm 739,96$	40045,95 $\pm 1436,65$	29960,80 $\pm 910,21$	102825,84 $\pm 1988,35$	93183,20 $\pm 428,91$	44223,10 $\pm 510,17$	36866,77 $\pm 765,49$
Mn	280,61 $\pm 7,80$	446,99 $\pm 26,01$	287,10 $\pm 9,84$	884,45 $\pm 15,02$	172,18 $\pm 5,43$	466,54 $\pm 3,79$	363,40 $\pm 24,89$
Ni	10,75 $\pm 1,41$	8,38 $\pm 1,78$	5,70 $\pm 0,83$	12,48 $\pm 2,26$	13,17 $\pm 2,07$	7,59 $\pm 1,54$	6,94 $\pm 1,63$
Pb	17,82 $\pm 2,21$	14,85 $\pm 3,79$	12,67 $\pm 1,74$	25,85 $\pm 3,76$	22,33 $\pm 2,19$	10,42 $\pm 0,72$	6,75 $\pm 0,63$
Sb	<0,35	<0,35	0,48 $\pm 0,015$	0,45 $\pm 0,010$	0,71 $\pm 0,10$	<0,35	<0,35
Zn	50,99 $\pm 8,46$	32,15 $\pm 5,45$	23,75 $\pm 3,15$	74,20 $\pm 6,44$	73,12 $\pm 4,95$	15,07 $\pm 3,45$	4,06 $\pm 0,73$

Tabela 19. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C2.

Elemento	Concentrações dos elementos (mg kg^{-1}) – C 2						
	F2	T2	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
As	0,85 $\pm 0,013$	<0,72	2,51 $\pm 0,14$	24,13 $\pm 1,014$	39,63 $\pm 2,02$	65,80 $\pm 7,80$	58,68 $\pm 2,46$
Cd	0,18 $\pm 0,030$	0,16 $\pm 0,019$	<0,14	0,50 $\pm 0,043$	<0,14	<0,14	<0,14
Co	9,81 $\pm 0,48$	6,31 $\pm 0,37$	6,80 $\pm 0,49$	4,28 $\pm 0,11$	7,09 $\pm 0,16$	3,54 $\pm 0,40$	1,87 $\pm 0,061$
Cr	32,52 $\pm 2,89$	37,014 $\pm 2,71$	28,35 $\pm 2,82$	70,36 $\pm 3,20$	45,80 $\pm 7,10$	28,59 $\pm 5,12$	13,48 $\pm 2,85$
Cu	7,62 $\pm 1,16$	7,86 $\pm 1,05$	4,86 $\pm 0,47$	15,14 $\pm 2,09$	8,07 $\pm 1,56$	2,71 $\pm 0,029$	<0,26
Fe	36257,28 $\pm 1844,03$	36748,07 $\pm 1700,24$	39300,61 $\pm 662,81$	25820,30 $\pm 198,91$	65481,38 $\pm 1010,52$	42423,69 $\pm 142,12$	27664,05 $\pm 738,36$
Mn	279,50 $\pm 13,39$	728,59 $\pm 21,71$	301,75 $\pm 19,53$	423,33 $\pm 5,88$	330,76 $\pm 9,67$	396,72 $\pm 17,27$	356,68 $\pm 15,56$
Ni	12,19 $\pm 2,10$	9,27 $\pm 2,08$	7,40 $\pm 1,96$	10,70 $\pm 1,02$	9,99 $\pm 0,90$	9,68 $\pm 0,88$	6,59 $\pm 0,60$
Pb	13,49 $\pm 1,73$	13,80 $\pm 1,51$	10,33 $\pm 1,37$	28,03 $\pm 3,97$	13,54 $\pm 1,37$	8,39 $\pm 1,26$	4,42 $\pm 0,12$
Sb	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35
Zn	50,32 $\pm 5,12$	39,81 $\pm 4,51$	34,13 $\pm 5,36$	28,03 $\pm 2,09$	42,77 $\pm 4,36$	26,16 $\pm 2,84$	6,91 $\pm 1,76$

Tabela 20. Concentrações (mg kg^{-1}) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C3.

(continua)

Elemento	Concentrações dos elementos (mg kg^{-1}) – C 3						
	F2	T2	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
As	<0,72	<0,72	<0,72	1,46 $\pm 0,32$	41,04 $\pm 6,52$	57,08 $\pm 4,21$	28,79 $\pm 1,97$
Cd	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Co	11,87 $\pm 1,83$	8,10 $\pm 0,54$	4,62 $\pm 0,08$	17,01 $\pm 1,36$	8,98 $\pm 0,98$	2,55 $\pm 0,36$	0,97 $\pm 0,029$
Cr	38,42 $\pm 1,37$	46,74 $\pm 3,34$	13,47 $\pm 2,27$	50,40 $\pm 2,74$	59,14 $\pm 2,53$	20,68 $\pm 1,80$	2,45 $\pm 0,32$
Cu	13,28 $\pm 1,18$	7,55 $\pm 0,41$	2,97 $\pm 0,067$	14,58 $\pm 0,93$	11,52 $\pm 0,68$	1,48 $\pm 0,10$	<0,26

(conclusão)

Fe	48890,45 ±603,22	55705,91 ±823,52	32308,75 ±1890,83	116709,60 ±535,37	89498,91 ±736,087	42791,01 ±1398,051	17797,15 ±514,61
Mn	466,59 ±23,66	274,59 ±46,75	157,67 ±8,01	780,27 ±4,00	148,44 ±5,14	89,51 ±9,57	119,24 ±38,77
Ni	15,91 ±1,19	12,40 ±1,87	3,38 ±0,42	11,59 ±1,08	11,30 ±2,02	7,85 ±0,68	3,54 ±0,072
Pb	15,81 ±2,09	13,79 ±2,49	7,19 ±1,17	20,50 ±0,98	16,20 ±2,12	6,35 ±1,05	2,04 ±0,04
Sb	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35
Zn	73,55 ±5,51	44,99 ±5,65	25,78 ±2,17	82,82 ±8,23	62,43 ±5,72	16,65 ±1,00	3,44 ±0,05

Tabela 21. Concentrações (mg kg⁻¹) de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimentos em cada estação de amostragem na C4.

Elemento	Concentrações totais dos elementos (mg kg ⁻¹) – C 4						
	F2	T2	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
As	<0,72	<0,72	<0,72	4,89 ±0,54	45,53 ±5,12	71,29 ±6,23	16,89 ±0,99
Cd	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14	<0,14
Co	12,09 ±1,23	8,03 ±1,07	2,71 ±0,38	20,46 ±2,13	10,25 ±1,11	4,61 ±0,10	1,06 ±0,02
Cr	27,08 ±1,35	38,86 ±5,33	6,77 ±1,02	62,16 ±5,14	71,88 ±2,33	31,61 ±3,20	1,44 ±0,02
Cu	13,31 ±1,03	9,07 ±1,53	2,01 ±0,05	19,47 ±0,97	15,95 ±0,88	4,82 ±0,70	<0,26
Fe	30343,15 ±910,04	25466,90 ±114,60	55891,38 ±1999,51	89500,48 ±1110,59	68099,90 ± 460,57	41879,28 ± 450,73	20488,90 ± 554,10
Mn	326,76 ±5,69	164,79 ±11,11	256,49 ±6,42	413,75 ±26,40	104,11 ±0,91	502,90 ±45,68	140,90 ±13,30
Ni	8,95 ±1,83	7,59 ±1,24	2,15 ±0,12	14,19 ±1,06	13,89 ±2,13	10,23 ±0,61	<1,55
Pb	18,43 ± 2,09	15,33 ± 4,49	6,82 ±1,15	26,23 ±1,95	21,16 ± 2,08	10,44 ±1,09	<1,46
Sb	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	1,49 ±0,046	<0,35
Zn	54,36 ± 6,51	46,58 ± 5,15	17,76 ± 2,07	100,39 ± 8,03	67,81 ± 6,73	32,76 ± 4,01	13,26 ± 2,01

Com o intuito de facilitar a visualização, gráficos apresentando a distribuição da concentração de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn (figura 21) e de Fe e Mn (figura 22) nas amostras coletadas nas estações ao longo das campanhas foram construídos, possibilitando observar que maiores concentrações foram, no geral, encontradas nas amostras coletadas nas estações RM2, RM3 e RM4.

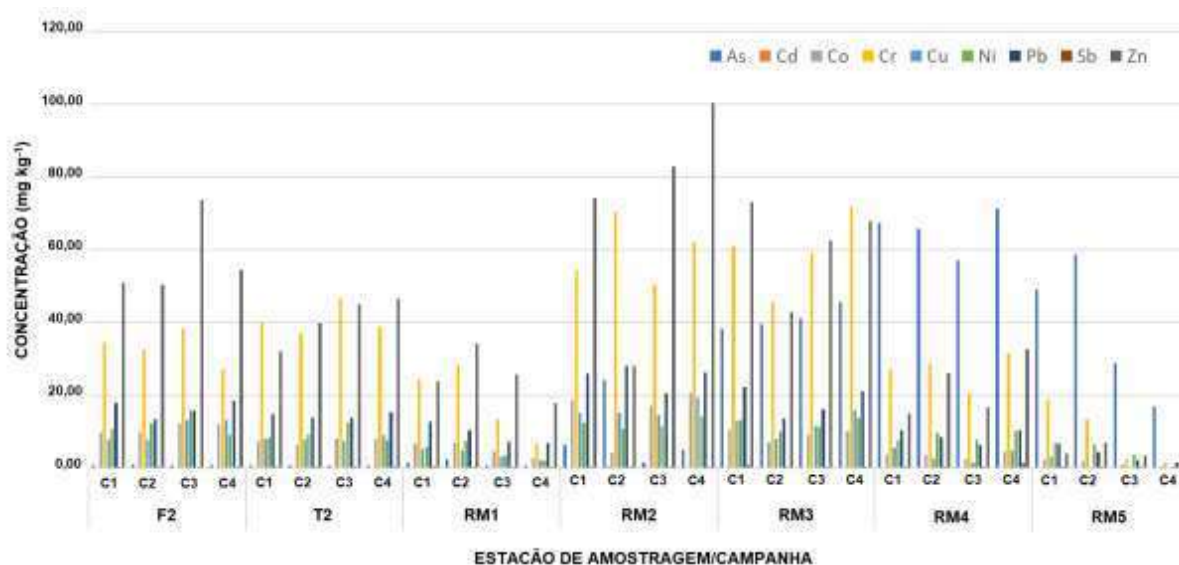


Figura 21. Distribuição de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn nas amostras de sedimento (mg kg^{-1}) coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.

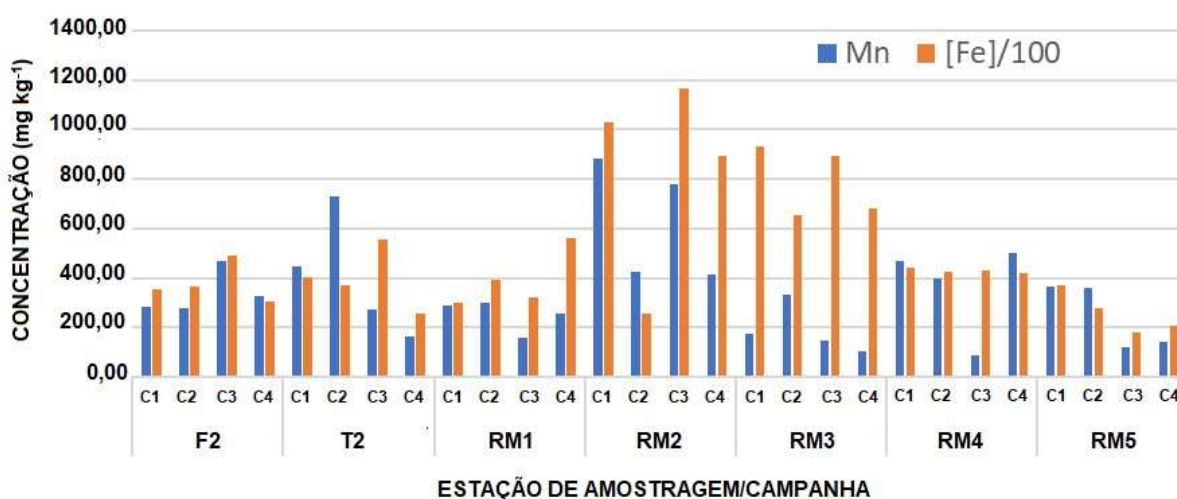


Figura 22. Distribuição de Fe e Mn nas amostras de sedimento (mg kg^{-1}) coletados nas estações de amostragem ao longo das campanhas.

Para avaliar a qualidade dos sedimentos em relação aos elementos, foram adotados os valores máximos estabelecidos segundo o Conselho Canadense de Ministros de Meio Ambiente, do inglês *Canadian Council of Ministers of the Environment*, (CCEM, 1999) que preconizam dois níveis de concentração. o mais baixo, denominado TEL (*threshold effect level*), limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, e o mais alto, denominado PEL (*probable effect level*), limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

A tabela 4 fornece os valores estabelecidos de TEL e PEL para os elementos químicos determinados nas amostras de sedimento.

Os gráficos representados na figura 23 demonstram os dados de referência TEL e PEL e as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de sedimentos, somente as concentrações dos elementos Co, As e Fe não foram exibidas, pois esses não apresentam valores máximos estabelecidos.

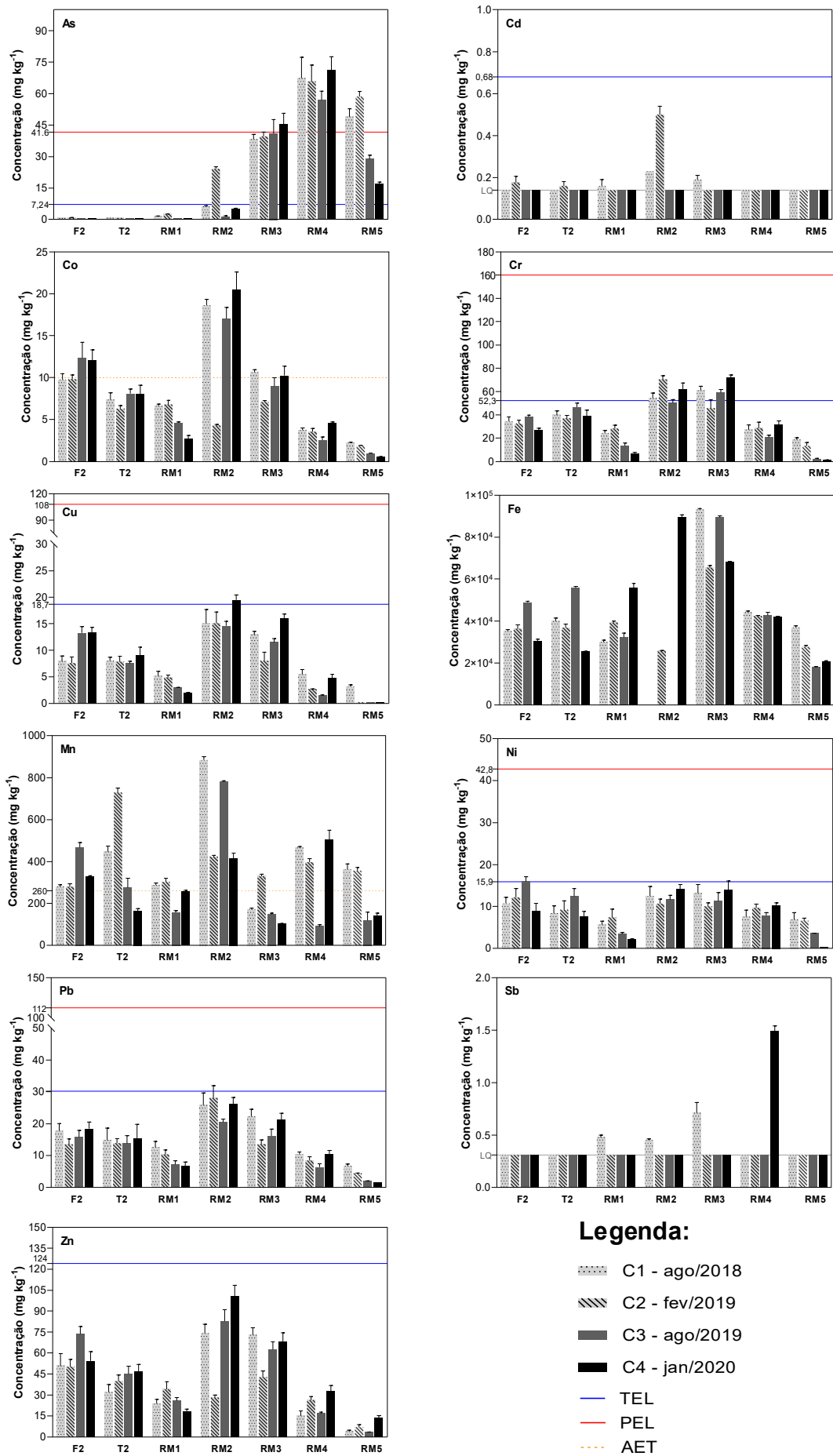


Figura 23. Distribuição dos elementos (mg kg^{-1}) nas estações de amostragem ao longo das campanhas e os valores de TEL, PEL e AET.

Em 2010, PAYE e colaboradores, fizeram um estudo para estabelecer os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para 10 metais nos solos das bacias hidrográficas Riacho, Reis Magos e Santa Maria da Vitória, no Estado do Espírito Santo e os valores os VRQ obtidos foram para As ($< 12,83$), Cd ($< 0,13$), Co ($10,21$), Cr ($54,13$), Cu ($5,91$), Ni ($9,17$), Pb ($< 4,54$) e Zn ($29,87$), em mg.kg^{-1} . Diante desses valores de referência pode-se notar que desde 2010 até 2020, houve um acréscimo considerável nas concentrações desses metais, o que sugere, apesar da matriz em estudo não ser a mesma, um importante impacto antrópico ao longo de uma década.

Dos elementos estudados o que apresenta maior probabilidade de efeitos adversos à biota o As, enquanto o Cr apresenta valores de concentração intermediárias ao TEL e PEL, o que reforça o monitoramento sistemático dessa bacia hidrográfica, principalmente por ser usada atualmente para captação de água para abastecimento público.

Como não há valores estabelecidos para TEL e PEL para os elementos Co e Sb, a comparação foi feita entre as concentrações determinadas nos sedimentos e as propostas por Wedepohl, 1995, para composição da crosta continental, sendo $11,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Co e $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Sb. De acordo com esses valores pode-se inferir que houve, em determinadas estações de amostragem e campanhas, um acréscimo nessas concentrações ao longo dos anos, porém, é importante frisar que o melhor seria fazer o comparativo com dados pretéritos da própria região. No caso do Co, SALLES (2018) determinou a faixa de concentração de cobalto ($0,938 - 11,9 \text{ mg Kg}^{-1}$) em testemunhos de sedimento ao longo da Bacia Hidrográfica de Santa Maria da Vitória-ES, bacia adjacente à Bacia do Rio Reis Magos (figura 5). Comparando essa faixa com a encontrada ($0,97 - 20,46 \text{ mg kg}^{-1}$), nota-se que foram

encontrados valores superiores, inferindo sobre uma provável influência antrópica em relação ao Co.

2.2.3.5 Análise estatística

A distribuição das amostras de sedimento conforme similaridade considerando as estações de amostragem e os valores determinados de pH, MO, carbonato, teores de areia, argila, cascalho e silte pode ser visualizada no modelo PCA com total de 81,31% de variância explicada pelas duas primeiras componentes principais (figura 24). Verifica-se com a projeção das amostras no gráfico de escores que ocorrem agrupamentos bem definidos associados aos rios e as estações de amostragem.

No quadrante 1 observa-se uma correlação direta entre os pontos RM2 e RM3 com teores argila e MO, sendo que RM3 nas campanhas de cheias (C2 e C4) apresentou associação com teor de silte (quadrante 2). As amostras de RM4 apresentam-se agrupadas no quadrante 2, com associação direta aos valores de pH, teores de carbonatos e silte. Outros agrupamentos interessantes podem ser identificados nos quadrantes 3 e 4, onde amostras de RM5 estão reunidas, exclusivamente, em função do teor de cascalho e as amostras de F2, T2 e RM1 em função dos teores de areia prioritariamente. Como essas frações apresentam partículas com granulometrias maiores, esses agrupamentos são previsíveis, já que RM5 está localizada na foz do rio, onde a mobilidade é intensificada por sofrer influência marinha, enquanto F2, T2 e RM1 a locomoção das partículas é diretamente proporcional à vazão dos rios (CHARLTON, 2008, LIMA *et al.*, 2019).

Amostras de sedimento de F2, T2 e RM1 estão correlacionadas conforme esperado, já que RM1 é a região do Rio Reis Magos onde ocorre a convergência entre os dois afluentes, o Rio Fundão e o Rio Timbuí.

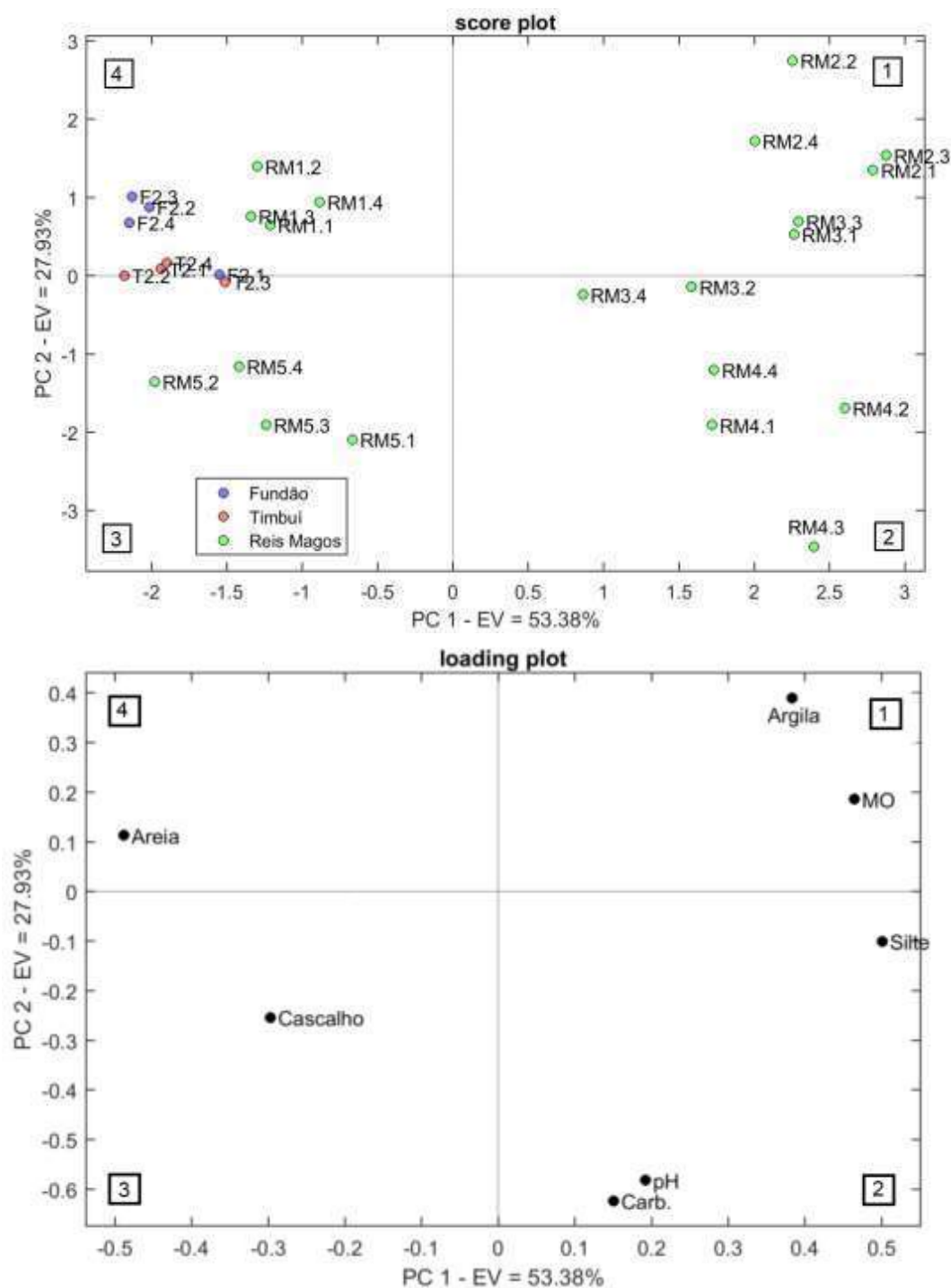


Figura 24. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) das características físico-químicas das amostras de sedimento para cada estação de amostragem.

O modelo de PCA das amostras de sedimento considerando as suas características físico-químicas e concentração de elementos estudados (figura 25) mostra, de modo geral, uma tendência de formação grupos. No quadrante 1 há uma tendência de agrupamento das amostras de F2, T2 e RM1 devido à similaridade entre sedimentos dos Rios Fundão, Timbuí e RM1 que é o ponto de convergências desses afluentes. No quadrante 2 observa-se uma correlação entre as amostras coletadas em regiões que margeiam a cidade até a foz do Rio Reis Magos (RM4 e RM5) com pH, teor de carbonato e as concentrações As e Sb.

Observa-se no gráfico de pesos que 82% dos elementos determinados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) estão associados aos maiores teores de argila, silte e matéria orgânica e pela projeção das amostras no gráfico de escores (A) pode-se verificar que essa correlação direta do teor argila, silte e matéria orgânica e concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn está mais expressiva nos quadrantes 3 e 4, onde estão agrupadas amostras de RM2 e RM3. Esses comportamentos podem ser verificados com os dados obtidos e apresentados anteriormente (tabelas 17 a 21), no qual as concentrações de elementos tendem a uma proporcionalidade direta ao teor de argila-silte e MO devido, respectivamente, à maior superfície de contato e da interação entre metais e grupos orgânicos, como carboxilas, tiois, hidroxilas fenólicas e alcoólicas (SOUZA *et al.* 2022; HOLLISTER *et al.*, 2008; RAVICHANDRAN, 2004).

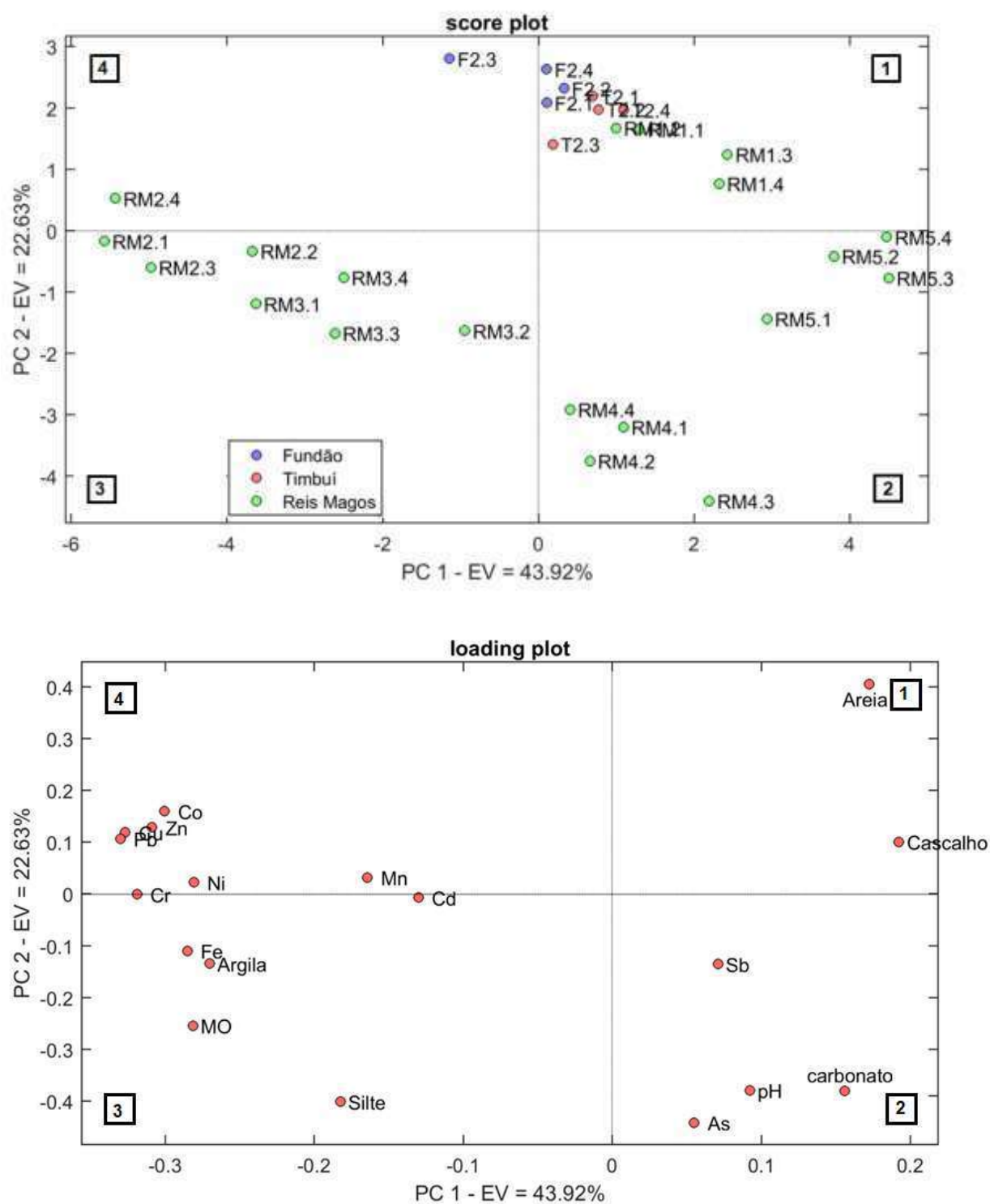


Figura 25. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) das amostras de sedimentos, características físico-químicas e elementos estudados.

Essas correlações pode também ser observado no gráfico da figura 26 que mostra o gráfico de correlação de Pearson entre as concentrações dos elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn), pH, estudo granulométrico e teores de carbonato e matéria orgânica nas amostras de sedimentos.

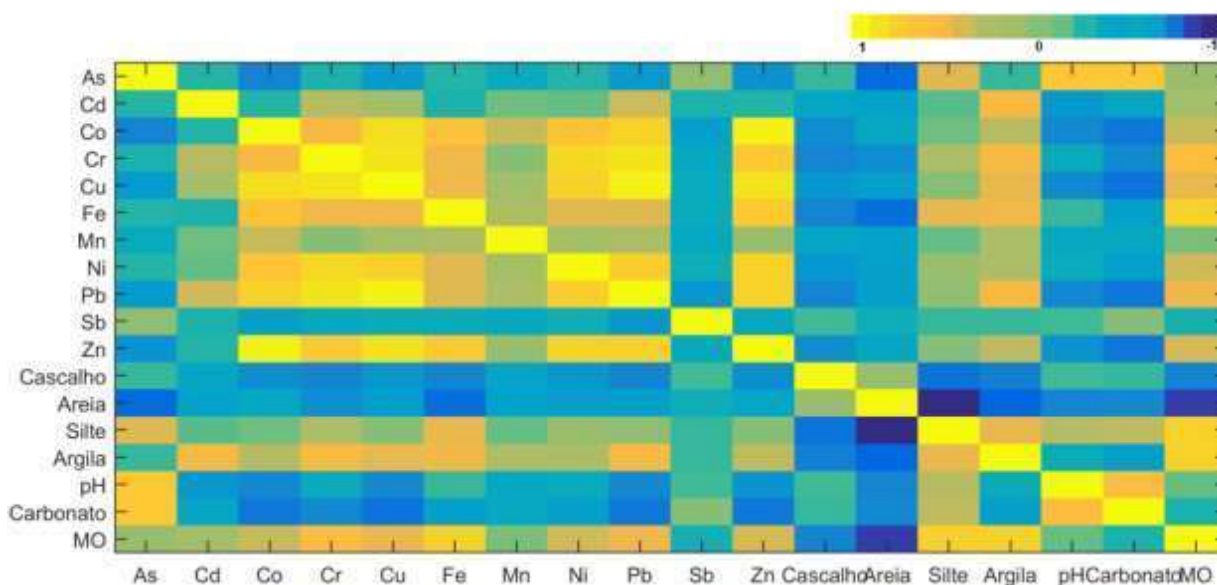


Figura 26. Gráfico de correlação de Pearson entre os parâmetros avaliados nas amostras de sedimento.

Objetivando comparar o comportamento das concentrações dos elementos em função da sazonalidade, foi aplicado o teste ANOVA, com 95% de confiança e $n=3$ com os dados das tabelas 18 a 21. Constatou-se que não há diferença estatística significativa para todos os elementos avaliados nos sedimentos dos afluentes Timbuí e Fundão. Já para o rio principal, Reis Magos, verificou-se diferença estatística entre as campanhas, principalmente, nos pontos a jusante à região de captação de água até a foz (RM2, RM3, RM4 e RM5). Isso pode ser em decorrência das variações temporais, sobretudo meteorológicas, visto que as campanhas ocorreram em período de estiagem (C1 e C3) e cheia (C2 e C4), o que é verificado pelos mapas de balanços hídricos (figura 27). Entre as campanhas, a que apresentou maior diferença estatística foi a C4, na qual ocorreu uma taxa de

precipitação muito superior em relação às demais.

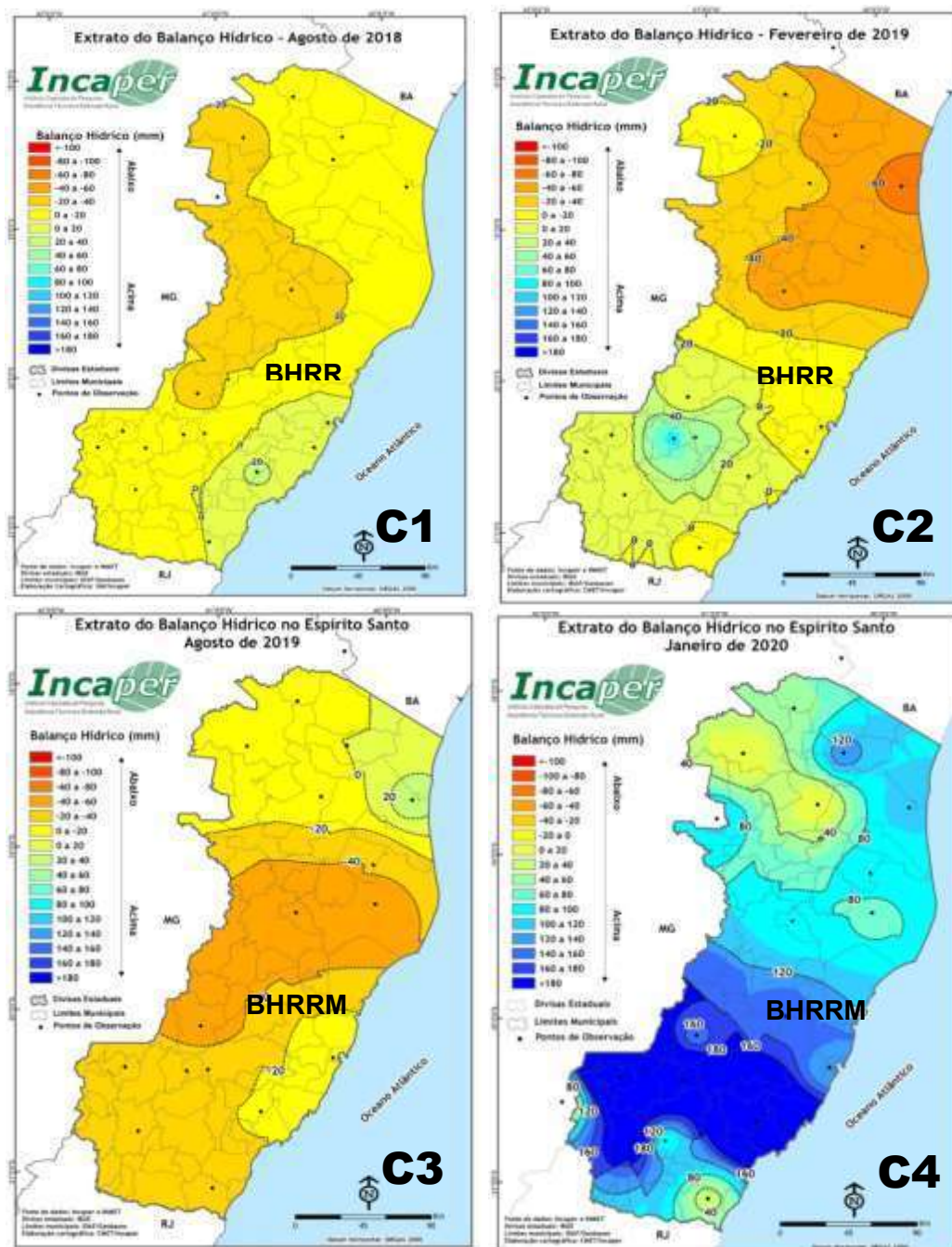


Figura 27. Extrato do balanço hídrico no Espírito Santo nos períodos de campanhas: C1 (agosto 2018), C2 (fevereiro 2019), C3 (agosto 2019) e C4 (janeiro 2020).

2.2.3.6 Avaliação dos índices de poluição

Para a avaliação dos possíveis enriquecimentos antrópicos dos elementos, foram calculados os índices: Igeo, CF, FE, E_F e o PLI. Sendo que nesse estudo foi usado o Fe como normalizador geoquímico e para cada elemento o valor de referência (tabela 22) descrito por WEDEPOHL (1995) para as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn na crosta terrestre.

Tabela 22. Concentrações de referência para as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Zn na crosta terrestre.

Concentrações de Referência (mg kg ⁻¹)										
As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
2,00	0,102	11,60	35	14,30	30890,00	600	18,60	17,00	0,31	52,00

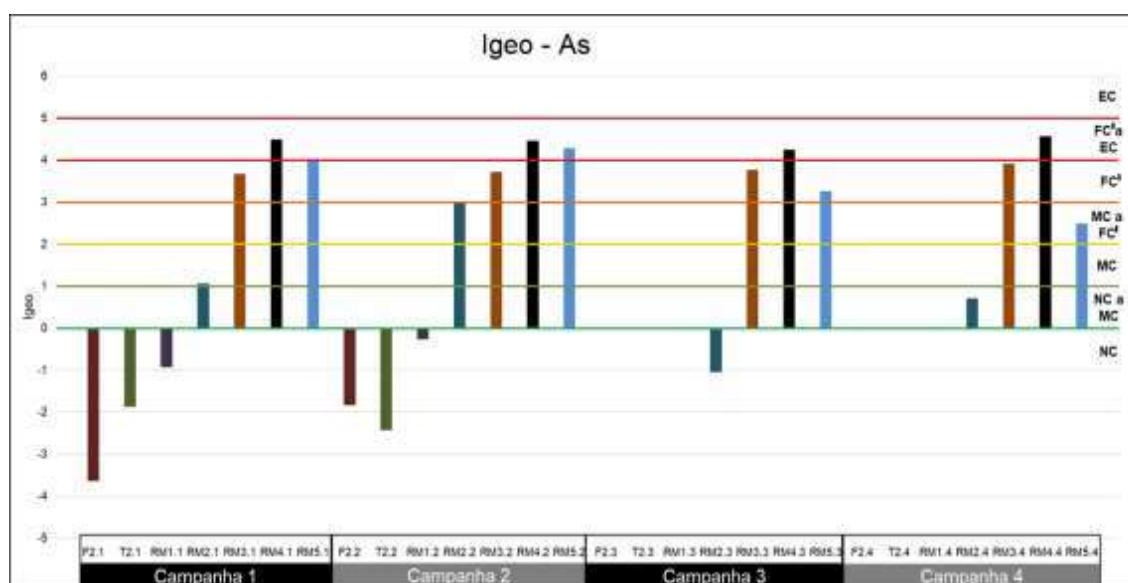
Fonte. Elaborada pelo autor com base em Wedepohl, 1995.

As tabelas 23 a 33 mostram os valores de Igeo, FC e FE encontrados para cada elemento, calculados com base nas equações matemáticas 1, 2 e 3. Já as figuras 28 a 38 demonstram graficamente os valores obtidos para cada índice, bem como o enquadramento das amostras para cada estação de amostragem e campanha, baseado na tabela 5, a qual indica a descrição do grau de contaminação conforme as faixas dos índices de poluição obtidos.

Tabela 23. Índices de poluição para As.

Estação de amostragem	As		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-3,63	0,1	0,1
T2.1	-1,87	0,4	0,4
RM1.1	-0,93	0,8	0,8
RM2.1	1,06	3,1	0,9
RM3.1	3,67	19,2	6,3
RM4.1	4,49	33,7	23,5
RM5.1	4,03	24,5	20,5
F2.2	-1,83	0,4	0,4
T2.2	-2,43	0,3	0,2
RM1.2	-0,26	1,3	1,0
RM2.2	3,01	12,1	14,4
RM3.2	3,72	19,8	9,3
RM4.2	4,46	32,9	24,0
RM5.2	4,29	29,3	32,8
F2.3	*	-0,6	-0,3
T2.3	*	-0,4	-0,2
RM1.3	*	-0,6	-0,5
RM2.3	-1,04	0,7	0,2
RM3.3	3,77	20,5	7,1
RM4.3	4,25	28,5	20,6
RM5.3	3,26	14,4	25,0
F2.4	*	-1,6	-1,6
T2.4	*	-1,9	-3,7
RM1.4	*	-1,0	-0,6
RM2.4	0,71	2,4	0,8
RM3.4	3,92	22,8	10,3
RM4.4	4,57	35,6	26,3
RM5.4	2,49	8,4	12,7

*valor não determinados por fatores matemáticos



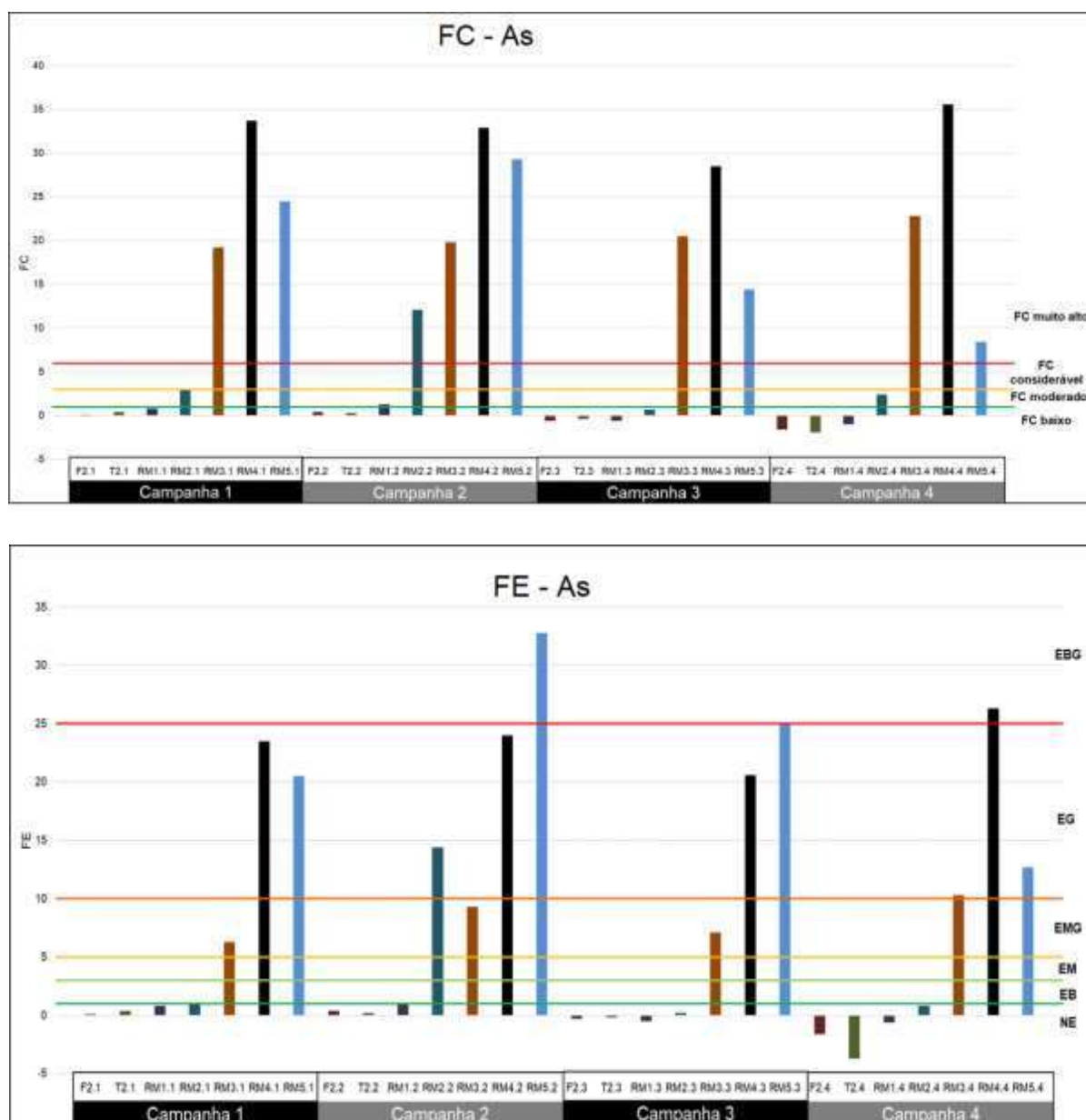
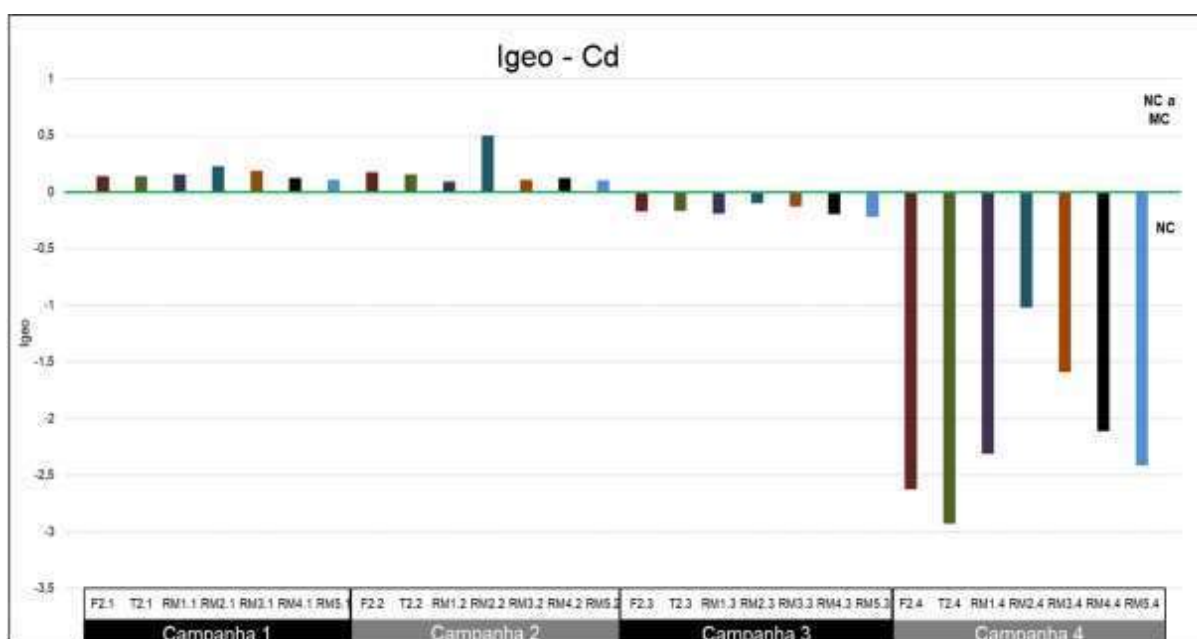


Figura 28. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o As em cada estação de amostragem por campanha, sendo: EC - extremamente contaminado; FC - fortemente contaminado; MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EBG: enriquecimento bastante grave; EG: enriquecimento grave; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 24. Índices de poluição para Cd.

Estação de amostragem	Cd		
	Igeo	FC	FE
F2.1	0,138	1,4	1,2
T2.1	0,140	1,4	1,2
RM1.1	0,156	1,5	1,6
RM2.1	0,226	2,2	0,7
RM3.1	0,186	1,8	0,6
RM4.1	0,122	1,2	0,8
RM5.1	0,108	1,1	0,9
F2.2	0,176	1,7	1,5
T2.2	0,156	1,5	1,3
RM1.2	0,091	0,9	0,7
RM2.2	0,500	4,9	5,9
RM3.2	0,106	1,0	0,5
RM4.2	0,124	1,2	0,9
RM5.2	0,104	1,0	1,1
F2.3	-0,173	-1,7	-1,1
T2.3	-0,169	-1,7	-0,9
RM1.3	-0,193	-1,9	-1,8
RM2.3	-0,098	-1,0	-0,3
RM3.3	-0,129	-1,3	-0,4
RM4.3	-0,197	-1,9	-1,4
RM5.3	-0,218	-2,1	-3,7
F2.4	-2,627	-25,8	-26,2
T2.4	-2,930	-28,7	-57,4
RM1.4	-2,310	-22,6	-12,5
RM2.4	-1,021	-10,0	-3,5
RM3.4	-1,590	-15,6	-7,1
RM4.4	-2,113	-20,7	-15,3
RM5.4	-2,415	-23,7	-35,7

*valor não determinados por fatores matemáticos



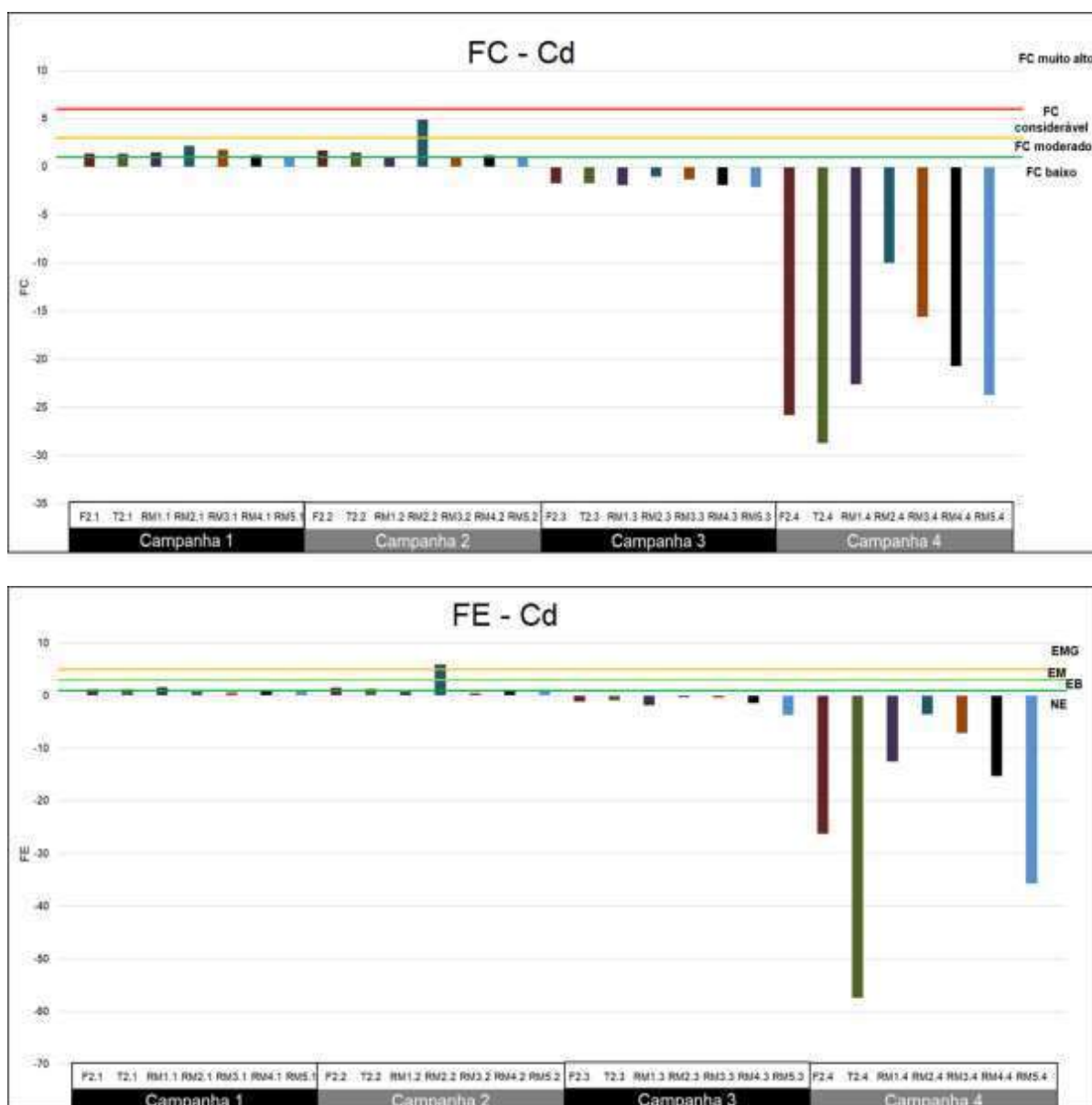
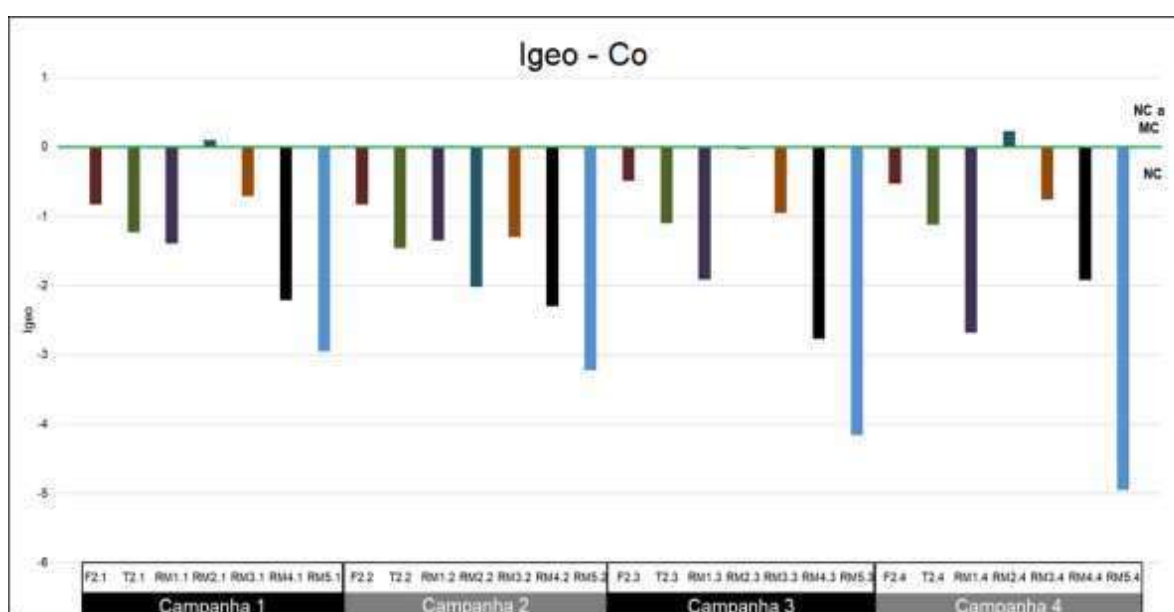


Figura 29. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cd em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 25. Índices de poluição para Co.

Estação de amostragem	Co		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-0,83	0,8	0,7
T2.1	-1,23	0,6	0,6
RM1.1	-1,39	0,6	0,6
RM2.1	0,10	1,6	0,5
RM3.1	-0,71	0,9	0,3
RM4.1	-2,21	0,3	0,2
RM5.1	-2,95	0,2	0,2
F2.2	-0,83	0,8	0,7
T2.2	-1,46	0,5	0,5
RM1.2	-1,35	0,6	0,5
RM2.2	-2,02	0,4	0,4
RM3.2	-1,30	0,6	0,3
RM4.2	-2,30	0,3	0,2
RM5.2	-3,22	0,2	0,2
F2.3	-0,49	1,1	0,7
T2.3	-1,10	0,7	0,4
RM1.3	-1,91	0,4	0,4
RM2.3	-0,03	1,5	0,4
RM3.3	-0,95	0,8	0,3
RM4.3	-2,77	0,2	0,2
RM5.3	-4,16	0,1	0,1
F2.4	-0,53	1,0	1,1
T2.4	-1,12	0,7	1,4
RM1.4	-2,68	0,2	0,1
RM2.4	0,23	1,8	0,6
RM3.4	-0,76	0,9	0,4
RM4.4	-1,92	0,4	0,3
RM5.4	-4,95	0,0	0,1



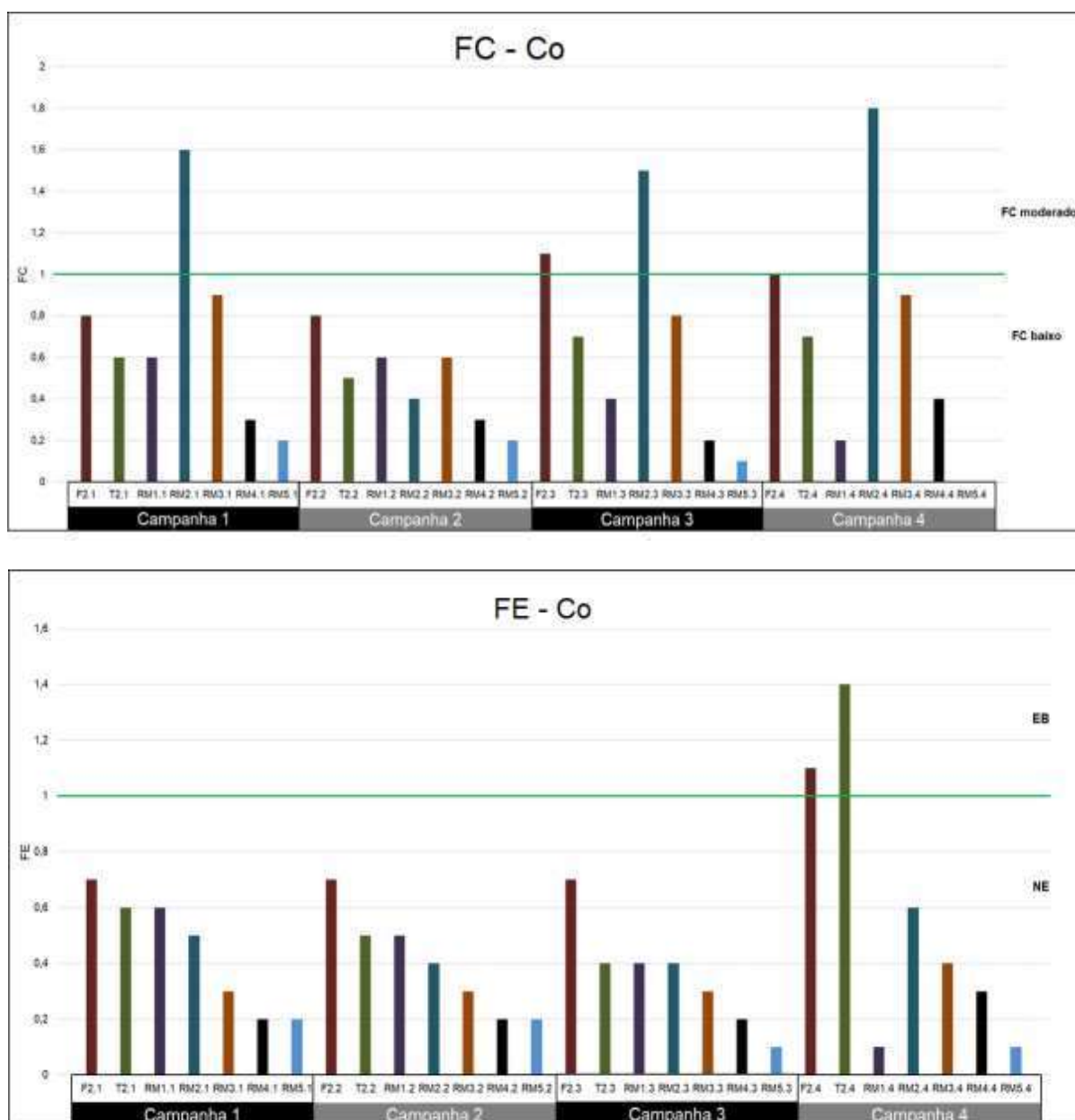
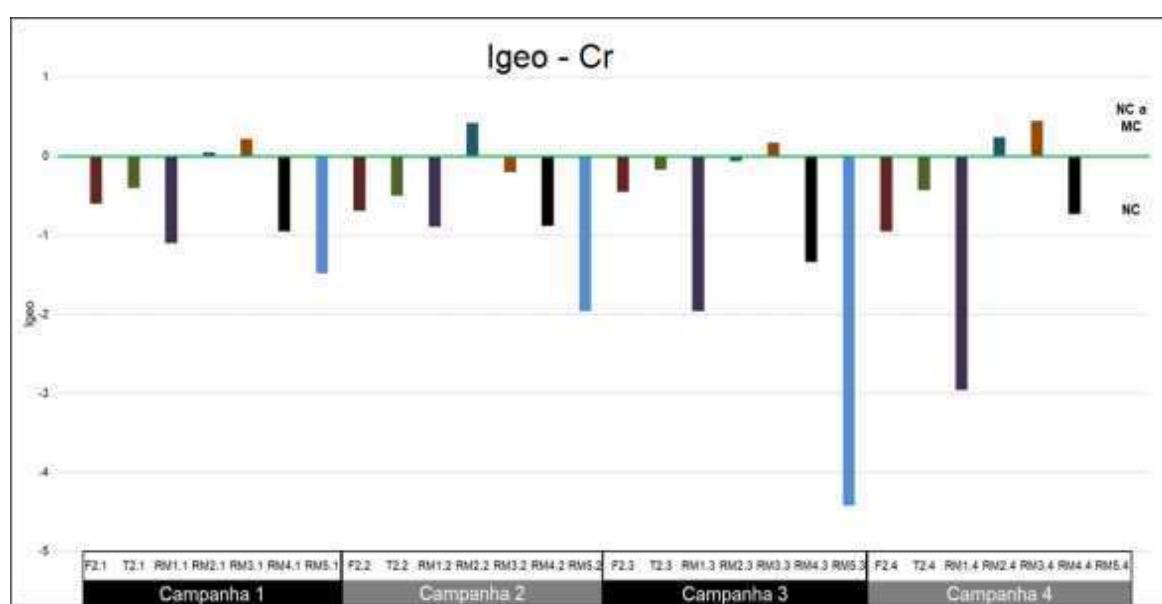


Figura 30. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Co em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 26. Índices de poluição para Cr.

Estação de amostragem	Cr		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-0,60	1,0	0,9
T2.1	-0,40	1,1	1,0
RM1.1	-1,10	0,7	0,7
RM2.1	0,05	1,6	0,5
RM3.1	0,22	1,7	0,6
RM4.1	-0,95	0,8	0,5
RM5.1	-1,48	0,5	0,5
F2.2	-0,69	0,9	0,8
T2.2	-0,50	1,1	0,9
RM1.2	-0,89	0,8	0,6
RM2.2	0,42	2,0	2,4
RM3.2	-0,20	1,3	0,6
RM4.2	-0,88	0,8	0,6
RM5.2	-1,96	0,4	0,4
F2.3	-0,45	1,1	0,7
T2.3	-0,17	1,3	0,7
RM1.3	-1,96	0,4	0,4
RM2.3	-0,06	1,4	0,4
RM3.3	0,17	1,7	0,6
RM4.3	-1,34	0,6	0,4
RM5.3	-4,42	0,1	0,1
F2.4	-0,95	0,8	0,8
T2.4	-0,43	1,1	2,2
RM1.4	-2,96	0,2	0,1
RM2.4	0,24	1,8	0,6
RM3.4	0,45	2,1	0,9
RM4.4	-0,73	0,9	0,7
RM5.4	*	-0,1	-0,2

* valor não determinados por fatores matemáticos



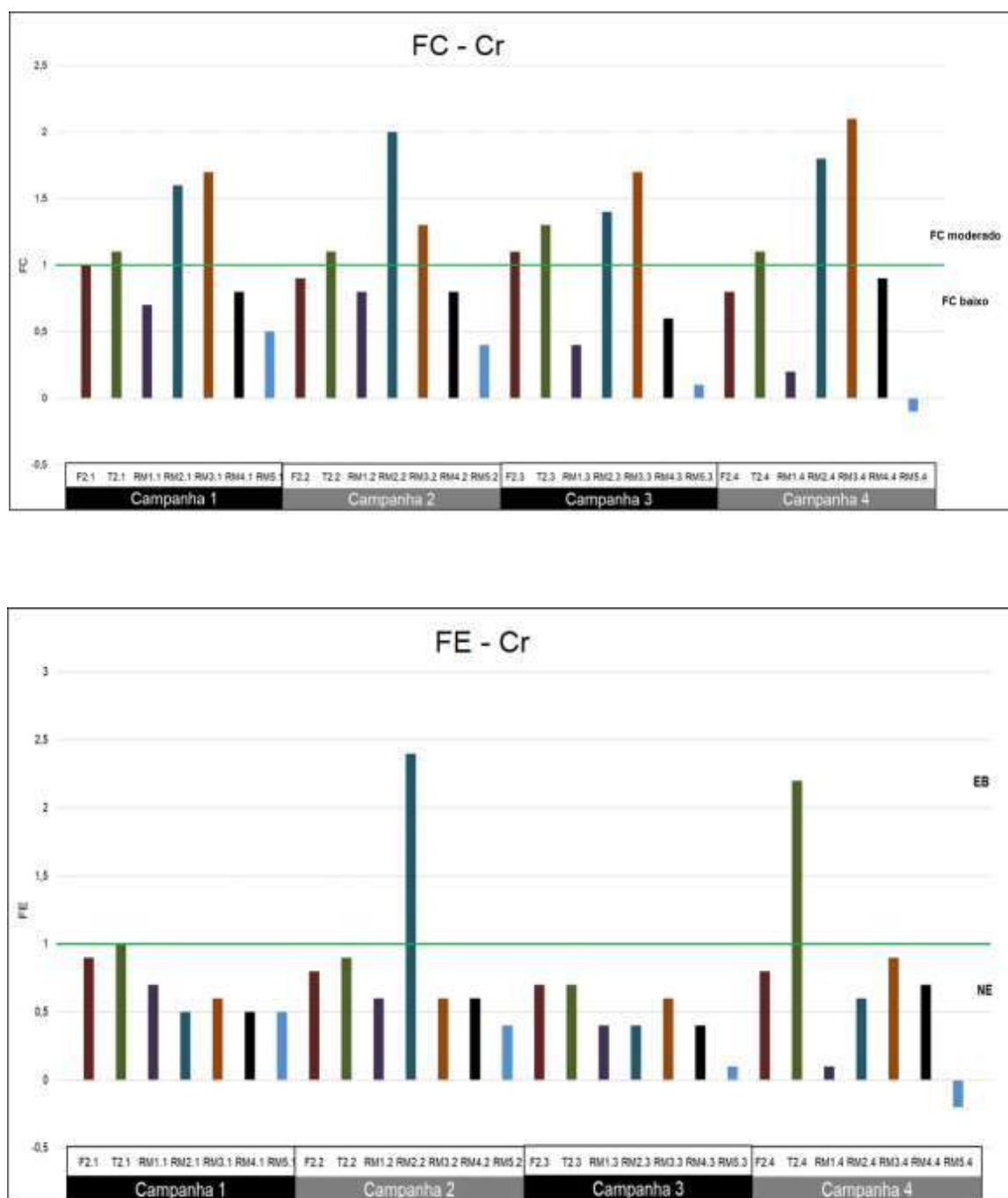
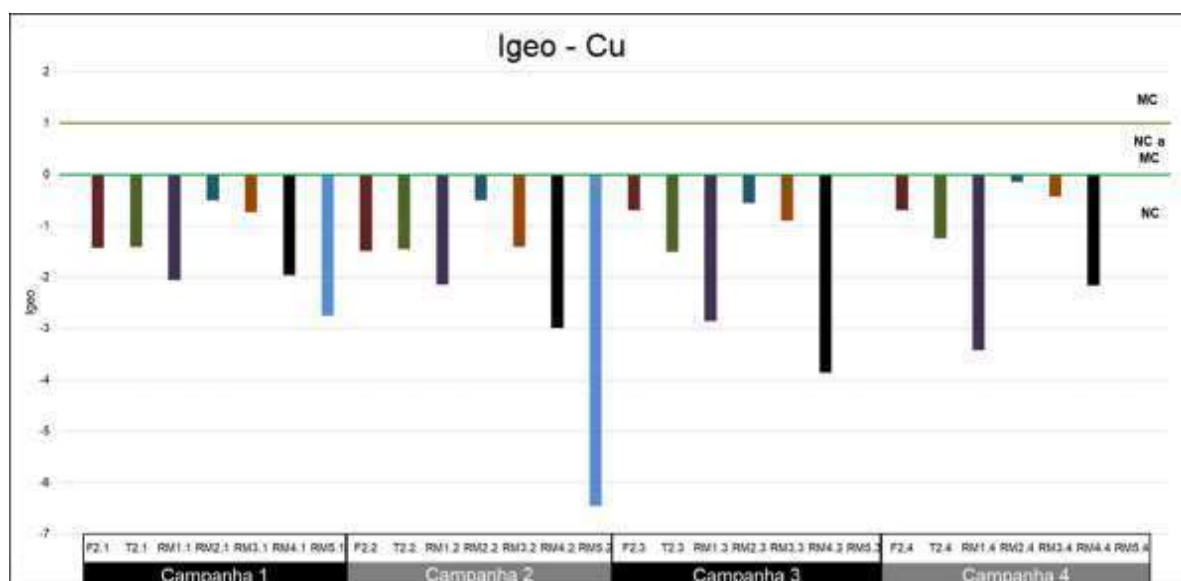


Figura 31. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cr em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 27. Índices de poluição para Cu.

Estação de amostragem	Cu		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-1,43	0,6	0,5
T2.1	-1,41	0,6	0,5
RM1.1	-2,06	0,4	0,4
RM2.1	-0,50	1,1	0,3
RM3.1	-0,73	0,9	0,3
RM4.1	-1,96	0,4	0,3
RM5.1	-2,75	0,2	0,2
F2.2	-1,49	0,5	0,5
T2.2	-1,45	0,5	0,5
RM1.2	-2,14	0,3	0,3
RM2.2	-0,50	1,1	1,3
RM3.2	-1,41	0,6	0,3
RM4.2	-2,99	0,2	0,1
RM5.2	-6,46	0,0	0,0
F2.3	-0,69	0,9	0,6
T2.3	-1,51	0,5	0,3
RM1.3	-2,85	0,2	0,2
RM2.3	-0,56	1,0	0,3
RM3.3	-0,90	0,8	0,3
RM4.3	-3,86	0,1	0,1
RM5.3	*	0,0	-0,1
F2.4	-0,69	0,9	0,9
T2.4	-1,24	0,6	1,3
RM1.4	-3,42	0,1	0,1
RM2.4	-0,14	1,4	0,5
RM3.4	-0,43	1,1	0,5
RM4.4	-2,16	0,3	0,2
RM5.4	*	-0,1	-0,1

* valor não determinados por fatores matemáticos



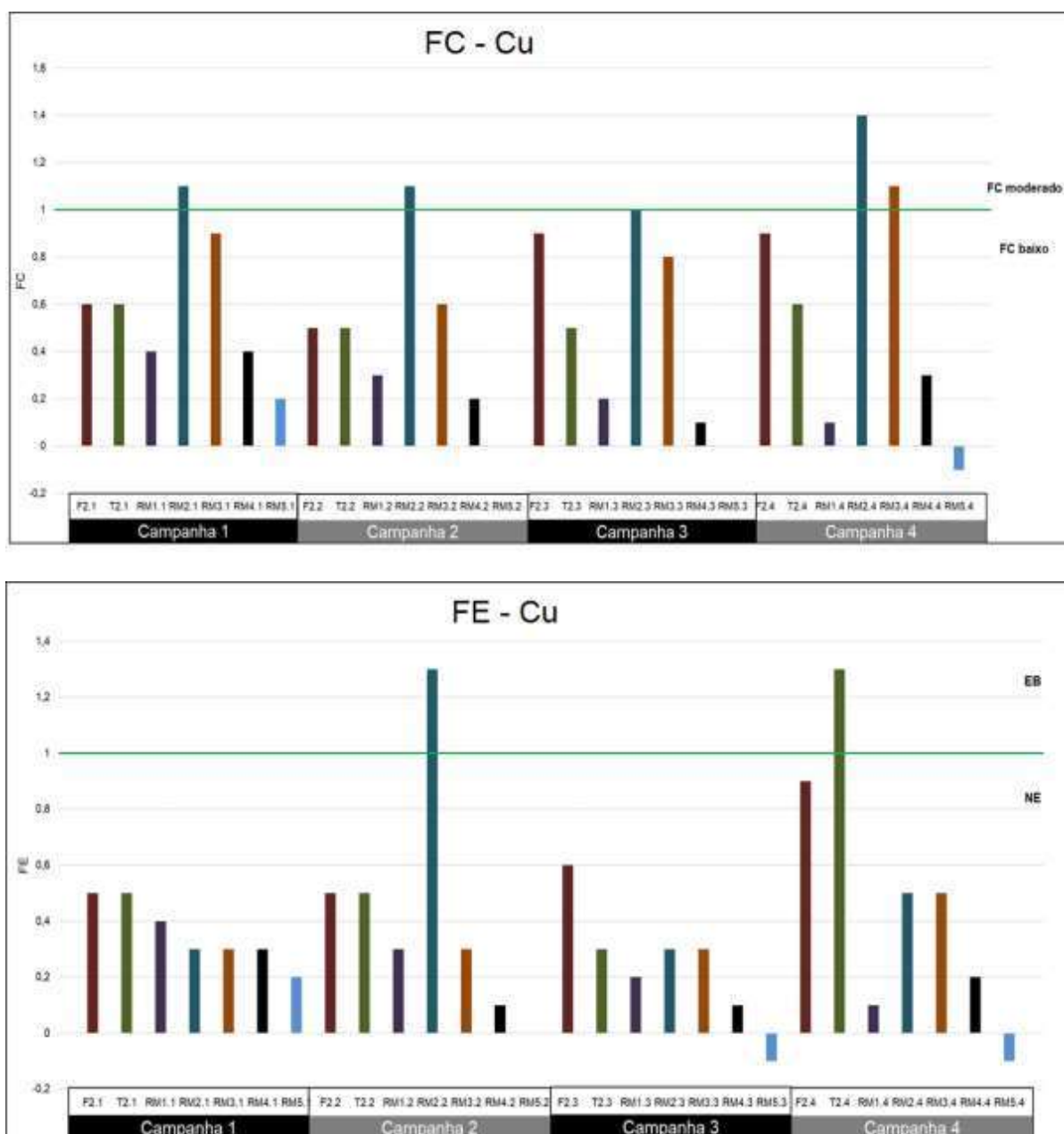


Figura 32. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Cu em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 28. Índices de poluição para Fe.

Estação de amostragem	Fe		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-0,40	1,1	1,0
T2.1	-0,40	1,1	1,0
RM1.1	-0,63	1,0	1,0
RM2.1	1,15	3,3	1,0
RM3.1	1,01	3,0	1,0
RM4.1	-0,07	1,4	1,0
RM5.1	-0,33	1,2	1,0
F2.2	-0,35	1,2	1,0
T2.2	-0,33	1,2	1,0
RM1.2	-0,24	1,3	1,0
RM2.2	-0,84	0,8	1,0
RM3.2	0,50	2,1	1,0
RM4.2	-0,13	1,4	1,0
RM5.2	-0,74	0,9	1,0
F2.3	0,08	1,6	1,0
T2.3	0,27	1,8	1,0
RM1.3	-0,52	1,0	1,0
RM2.3	1,33	3,8	1,0
RM3.3	0,95	2,9	1,0
RM4.3	-0,11	1,4	1,0
RM5.3	-1,38	0,6	1,0
F2.4	-0,61	1,0	1,0
T2.4	-1,58	0,5	1,0
RM1.4	0,27	1,8	1,0
RM2.4	0,95	2,9	1,0
RM3.4	0,56	2,2	1,0
RM4.4	-0,15	1,4	1,0
RM5.4	-1,18	0,7	1,0

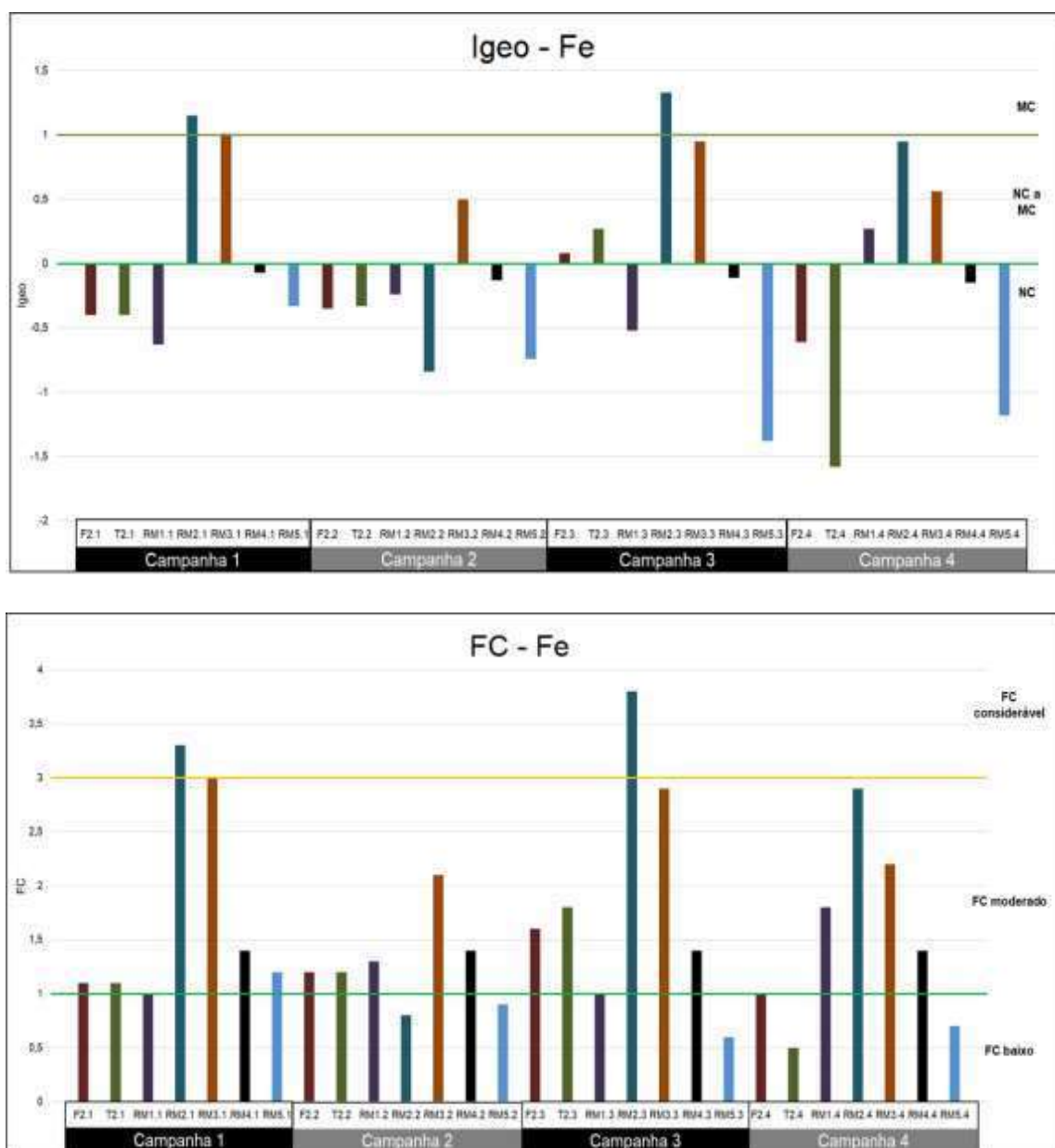
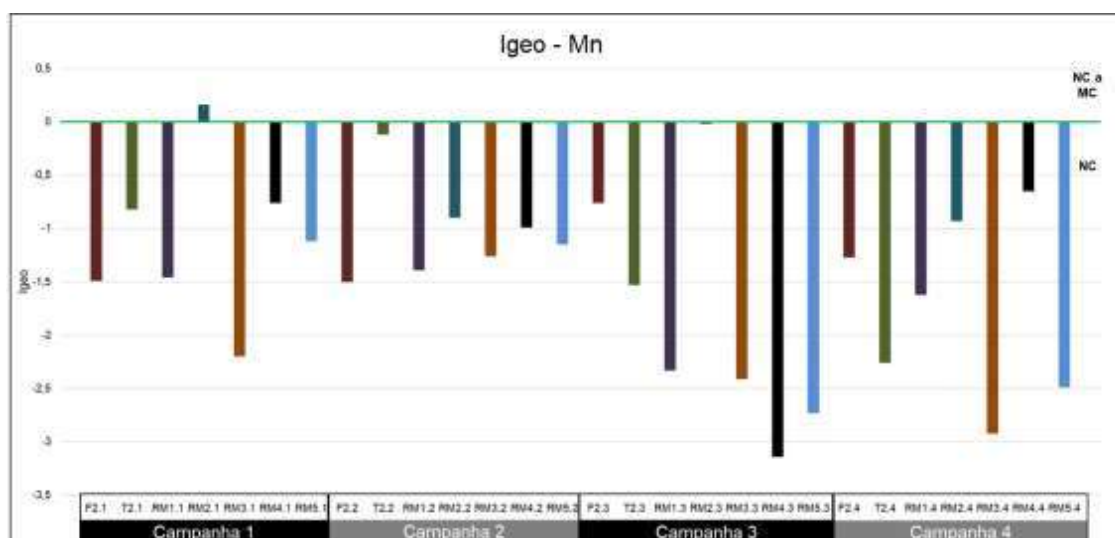


Figura 33. Gráficos dos índices Igeo e FC para o Fe em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado e NC - não contaminado.

Tabela 29. Índices de poluição para Mn.

Estação de amostragem	Mn		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-1,49	0,5	0,4
T2.1	-0,82	0,8	0,7
RM1.1	-1,46	0,5	0,5
RM2.1	0,16	1,7	0,4
RM3.1	-2,20	0,3	0,1
RM4.1	-0,76	0,9	0,5
RM5.1	-1,12	0,7	0,5
F2.2	-1,50	0,5	0,4
T2.2	-0,12	1,4	1,0
RM1.2	-1,39	0,6	0,4
RM2.2	-0,90	0,8	0,8
RM3.2	-1,26	0,6	0,3
RM4.2	-0,99	0,8	0,5
RM5.2	-1,15	0,7	0,7
F2.3	-0,76	0,9	0,5
T2.3	-1,53	0,5	0,3
RM1.3	-2,33	0,3	0,3
RM2.3	-0,02	1,5	0,3
RM3.3	-2,41	0,3	0,1
RM4.3	-3,14	0,2	0,1
RM5.3	-2,73	0,2	0,3
F2.4	-1,27	0,6	0,6
T2.4	-2,26	0,3	0,5
RM1.4	-1,62	0,5	0,2
RM2.4	-0,93	0,8	0,2
RM3.4	-2,92	0,2	0,1
RM4.4	-0,65	1,0	0,6
RM5.4	-2,49	0,3	0,4



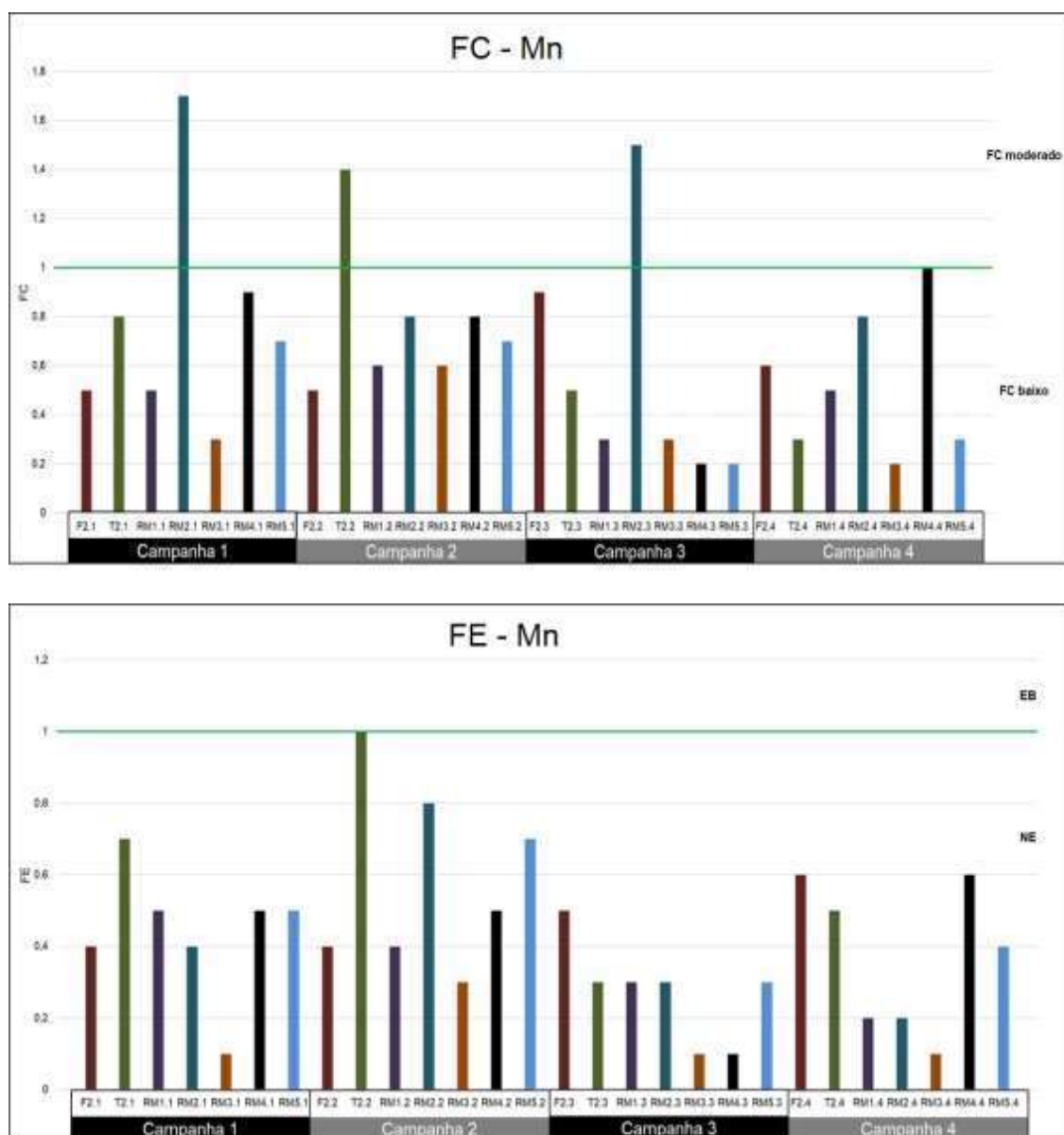
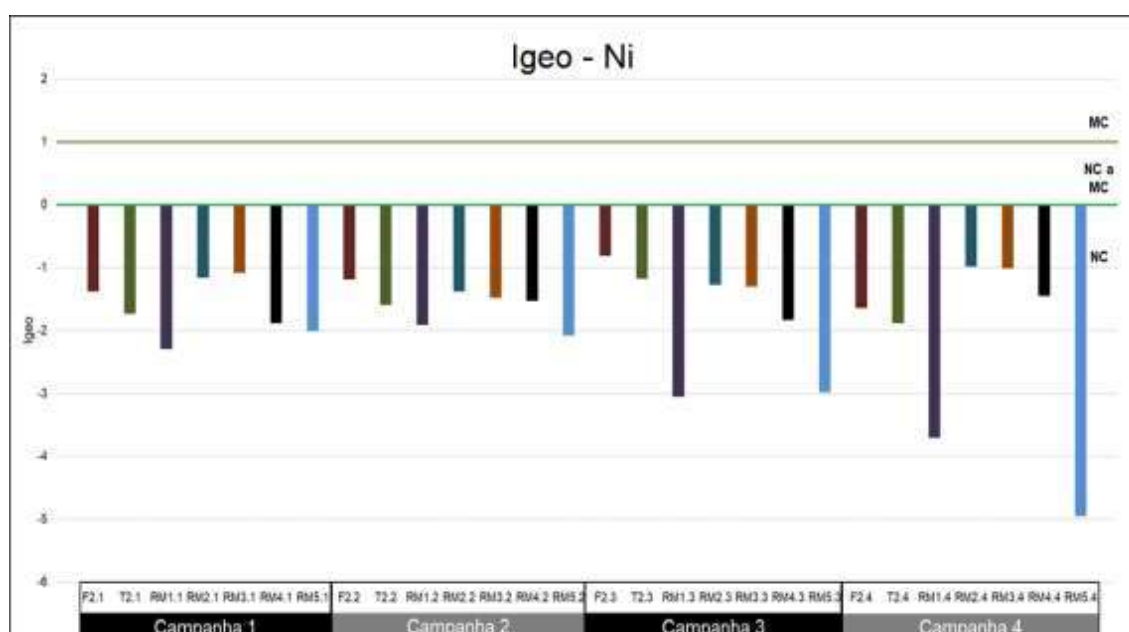


Figura 34. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Mn em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 30. Índices de poluição para Ni.

Estação de amostragem	Ni		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-1,38	0,6	0,5
T2.1	-1,73	0,5	0,4
RM1.1	-2,29	0,3	0,3
RM2.1	-1,16	0,7	0,2
RM3.1	-1,08	0,7	0,2
RM4.1	-1,88	0,4	0,3
RM5.1	-2,01	0,4	0,3
F2.2	-1,19	0,7	0,6
T2.2	-1,59	0,5	0,4
RM1.2	-1,91	0,4	0,3
RM2.2	-1,38	0,6	0,7
RM3.2	-1,48	0,5	0,3
RM4.2	-1,53	0,5	0,4
RM5.2	-2,08	0,4	0,4
F2.3	-0,81	0,9	0,5
T2.3	-1,17	0,7	0,4
RM1.3	-3,05	0,2	0,2
RM2.3	-1,27	0,6	0,2
RM3.3	-1,30	0,6	0,2
RM4.3	-1,83	0,4	0,3
RM5.3	-2,98	0,2	0,3
F2.4	-1,64	0,5	0,5
T2.4	-1,88	0,4	0,8
RM1.4	-3,70	0,1	0,1
RM2.4	-0,98	0,8	0,3
RM3.4	-1,01	0,7	0,3
RM4.4	-1,45	0,5	0,4
RM5.4	-4,95	0,0	0,1



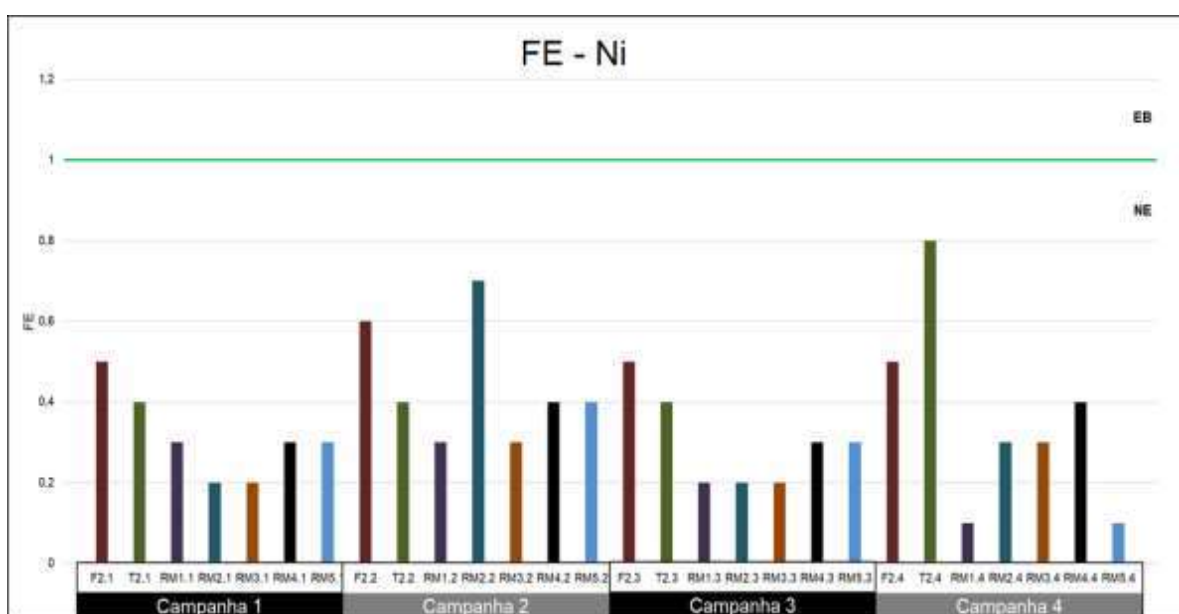
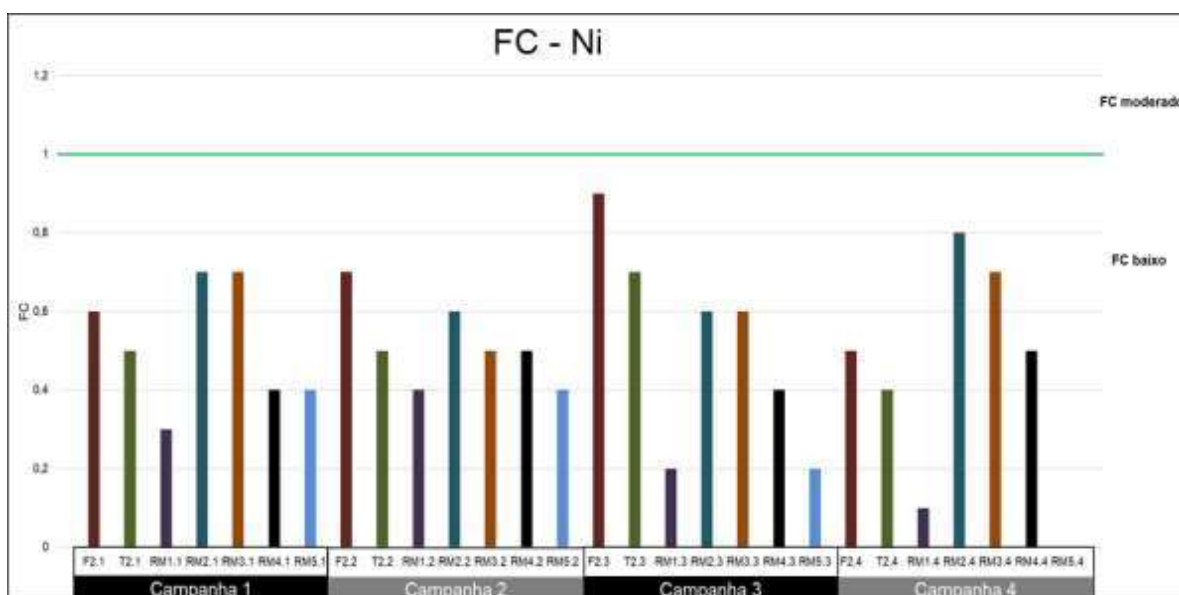
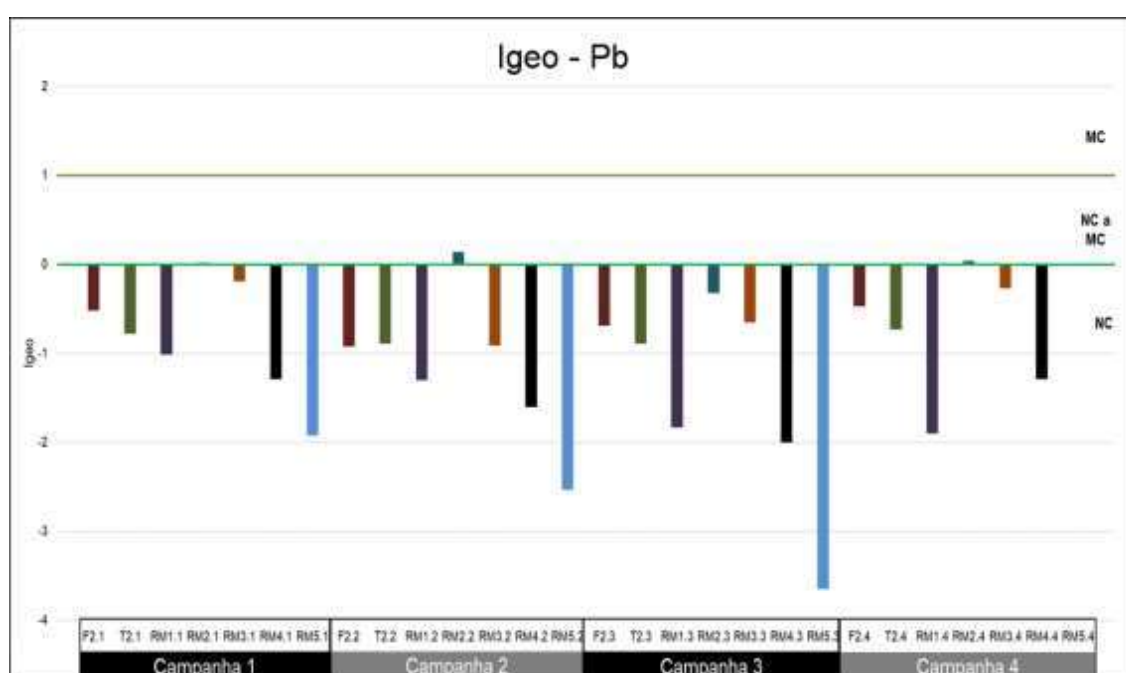


Figura 35. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Ni em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 31. Índices de poluição para Pb.

Estação de amostragem	Pb		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-0,52	1,0	0,9
T2.1	-0,78	0,9	0,8
RM1.1	-1,01	0,7	0,8
RM2.1	0,02	1,5	0,5
RM3.1	-0,19	1,3	0,4
RM4.1	-1,29	0,6	0,4
RM5.1	-1,92	0,4	0,3
F2.2	-0,92	0,8	0,7
T2.2	-0,89	0,8	0,7
RM1.2	-1,30	0,6	0,5
RM2.2	0,14	1,6	2,0
RM3.2	-0,91	0,8	0,4
RM4.2	-1,60	0,5	0,4
RM5.2	-2,53	0,3	0,3
F2.3	-0,69	0,9	0,6
T2.3	-0,89	0,8	0,4
RM1.3	-1,83	0,4	0,4
RM2.3	-0,32	1,2	0,3
RM3.3	-0,65	1,2	0,3
RM4.3	-2,00	0,4	0,3
RM5.3	-3,65	0,1	0,2
F2.4	-0,47	1,1	1,1
T2.4	-0,73	0,9	1,8
RM1.4	-1,90	0,4	0,2
RM2.4	0,04	1,5	0,5
RM3.4	-0,27	1,2	0,6
RM4.4	-1,29	0,6	0,5
RM5.4	*	0,0	-0,1

* valor não determinados por fatores matemáticos



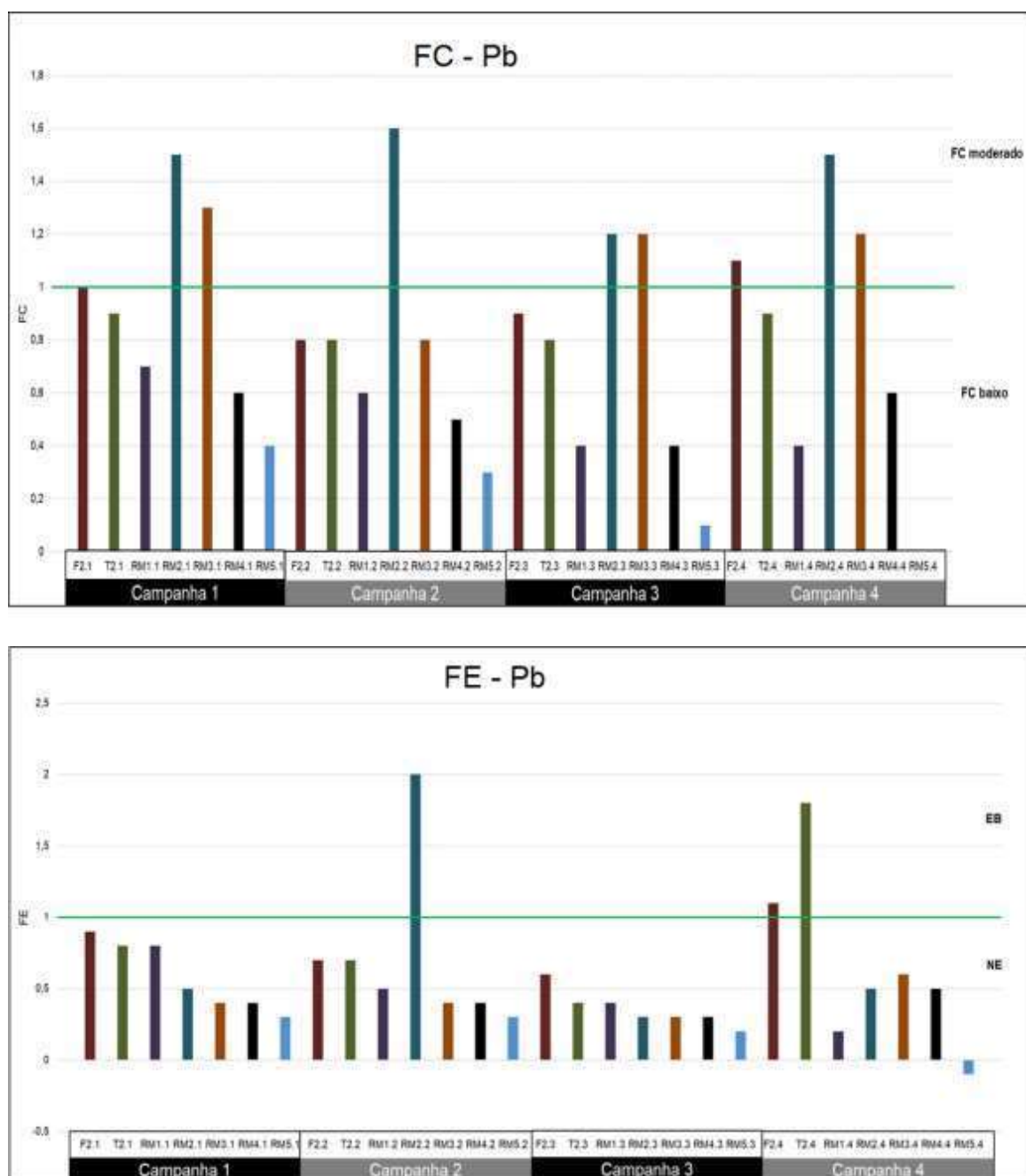
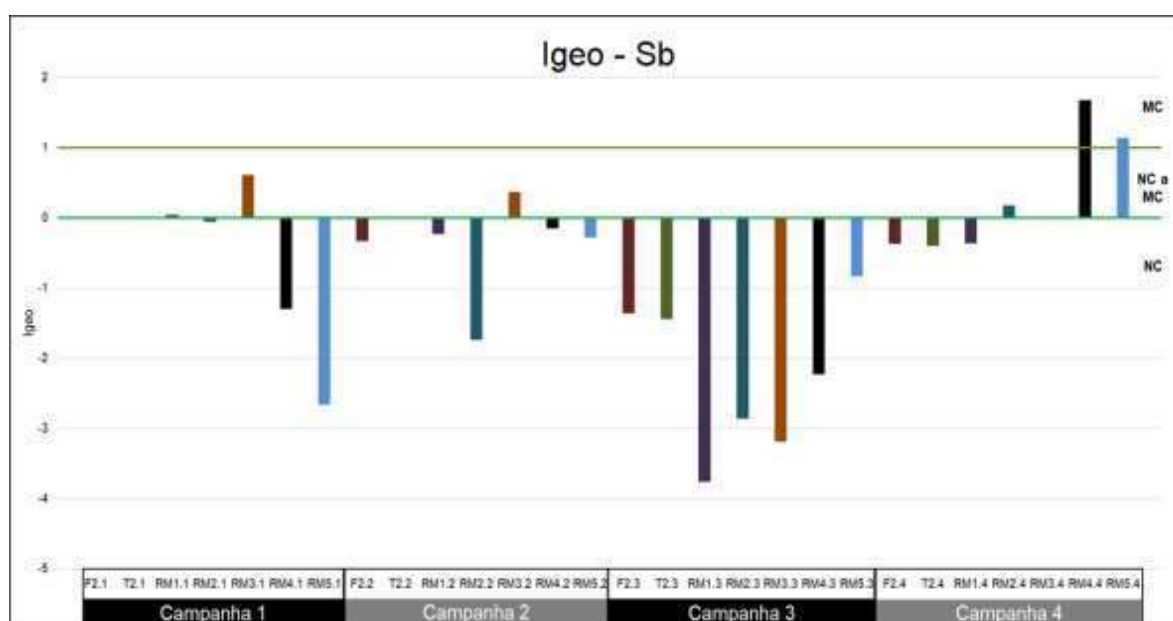


Figura 36. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Pb em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 32. Índices de poluição para Sb.

Estação de amostragem	Sb		
	Igeo	FC	FE
F2.1	*	-5,0	-4,4
T2.1	*	-4,5	-3,9
RM1.1	0,04	1,5	1,6
RM2.1	-0,06	1,4	0,4
RM3.1	0,61	2,3	0,8
RM4.1	-1,30	0,6	0,4
RM5.1	-2,66	0,2	0,2
F2.2	-0,33	1,2	1,0
T2.2	*	-0,6	-0,5
RM1.2	-0,23	1,3	1,0
RM2.2	-1,74	0,4	0,5
RM3.2	0,37	1,9	0,9
RM4.2	-0,15	1,4	1,0
RM5.2	-0,28	1,2	1,4
F2.3	-1,36	0,6	0,4
T2.3	-1,44	0,6	0,3
RM1.3	-3,76	0,1	0,1
RM2.3	-2,86	0,2	0,1
RM3.3	-3,19	0,2	0,1
RM4.3	-2,23	0,3	0,2
RM5.3	-0,83	0,8	1,5
F2.4	-0,37	1,2	1,2
T2.4	-0,40	1,1	2,3
RM1.4	-0,36	1,2	0,6
RM2.4	0,18	1,7	0,6
RM3.4	-0,01	1,5	0,7
RM4.4	1,68	4,8	3,5
RM5.4	1,14	3,3	5,0

* valor não determinados por fatores matemáticos



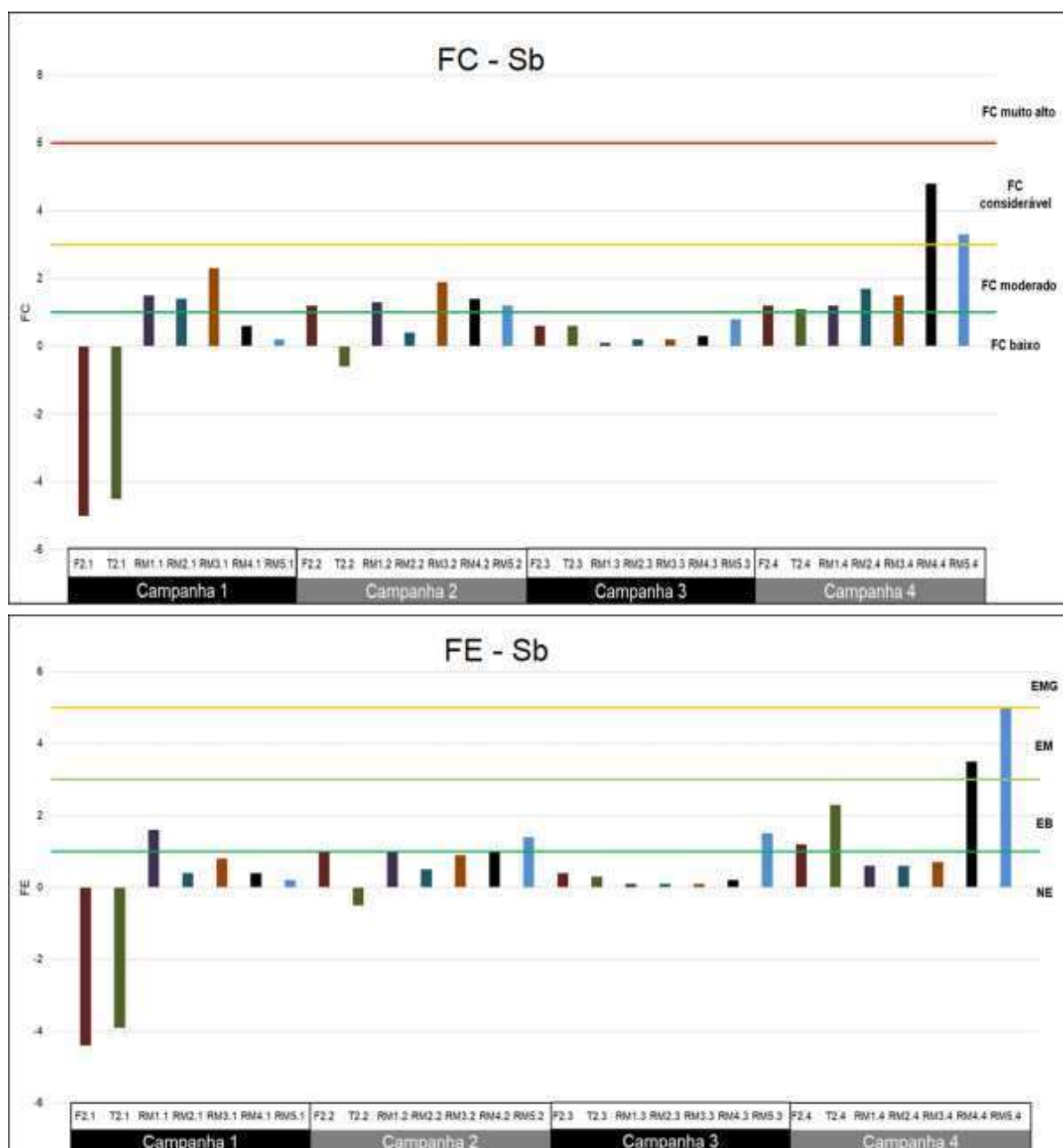
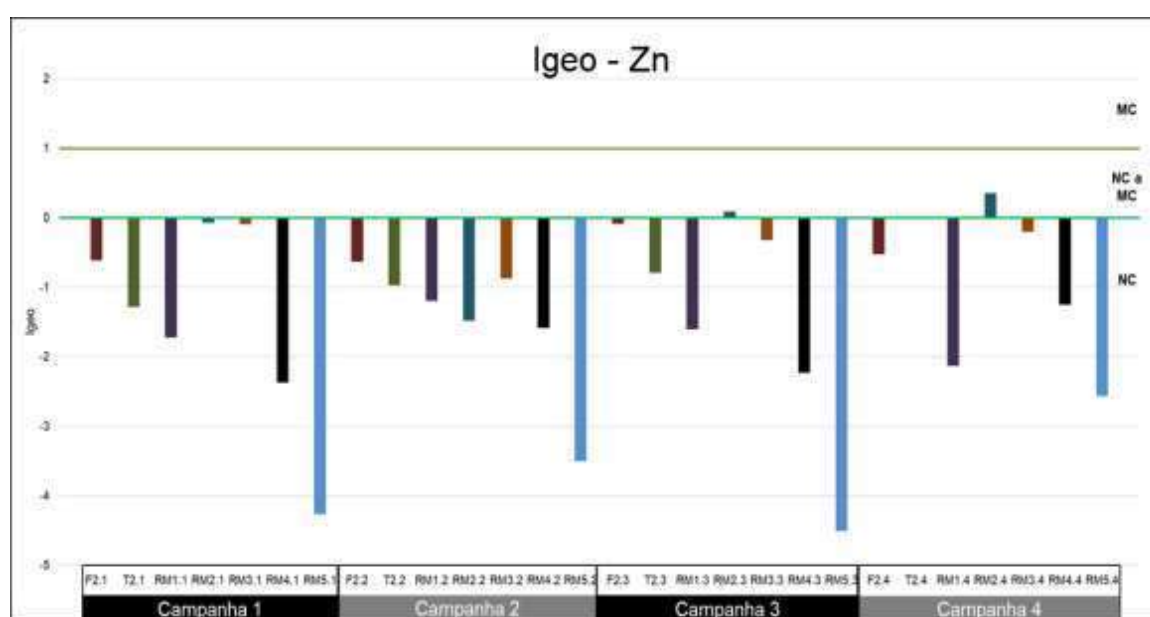


Figura 37. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Sb em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EMG: enriquecimento moderadamente grave; EM: enriquecimento moderado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

Tabela 33. Índices de poluição para Zn.

Estação de amostragem	Zn		
	Igeo	FC	FE
F2.1	-0,61	1,0	0,9
T2.1	-1,28	0,6	0,5
RM1.1	-1,72	0,5	0,5
RM2.1	-0,07	1,4	0,4
RM3.1	-0,09	1,4	0,5
RM4.1	-2,37	0,3	0,2
RM5.1	-4,26	0,1	0,1
F2.2	-0,63	1,0	0,8
T2.2	-0,97	0,8	0,6
RM1.2	-1,19	0,7	0,5
RM2.2	-1,48	0,5	0,6
RM3.2	-0,87	0,8	0,4
RM4.2	-1,58	0,5	0,4
RM5.2	-3,50	0,1	0,1
F2.3	-0,08	1,4	0,9
T2.3	-0,79	0,9	0,5
RM1.3	-1,60	0,5	0,5
RM2.3	0,09	1,6	0,4
RM3.3	-0,32	1,2	0,4
RM4.3	-2,23	0,3	0,2
RM5.3	-4,50	0,1	0,1
F2.4	-0,52	1,0	1,1
T2.4	*	0,9	1,8
RM1.4	-2,13	0,3	0,2
RM2.4	0,36	1,9	0,7
RM3.4	-0,20	1,3	0,6
RM4.4	-1,25	0,6	0,5
RM5.4	-2,56	0,3	0,4

* valor não determinados por fatores matemáticos



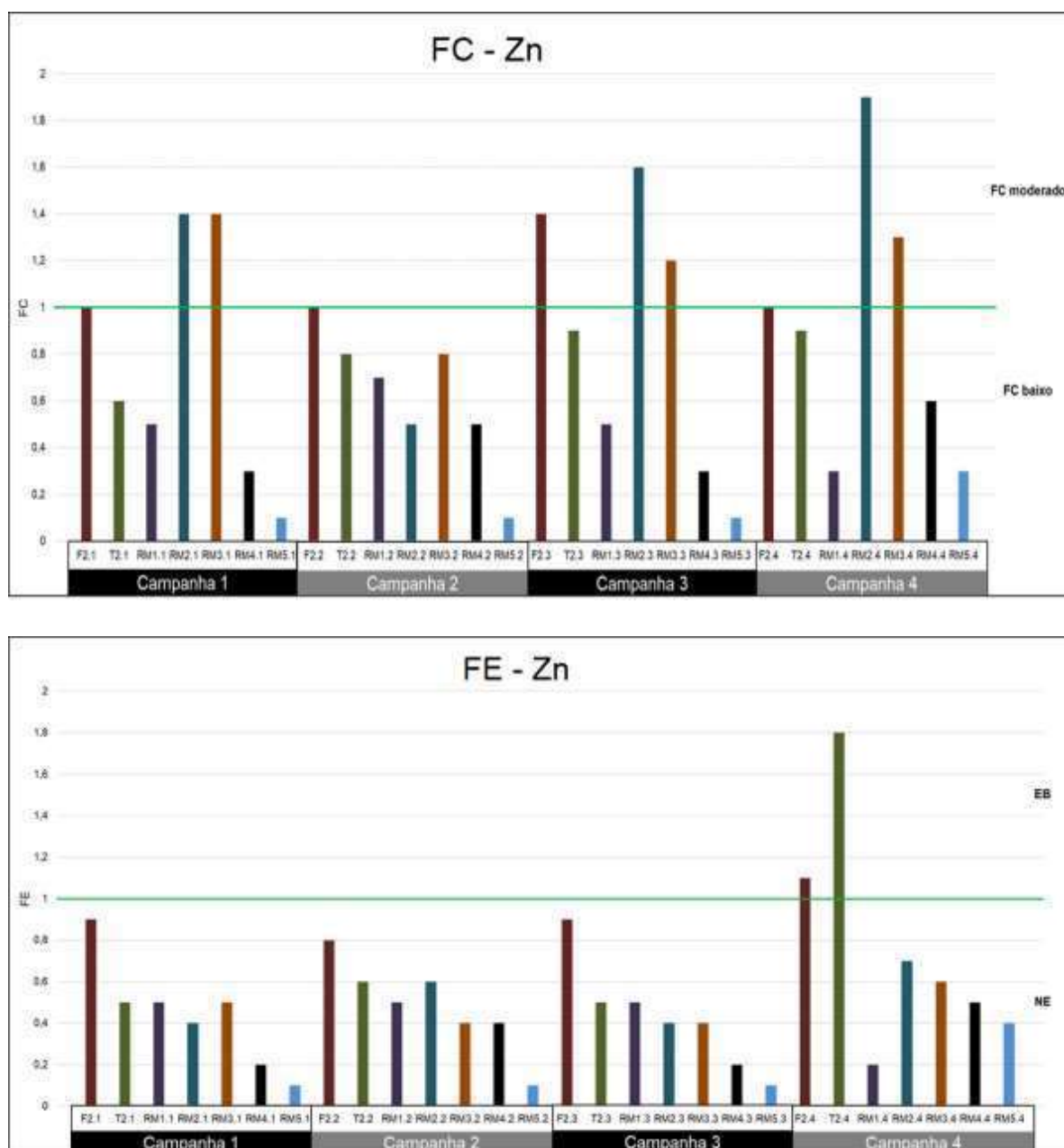


Figura 38. Gráficos dos índices Igeo, FC e FE para o Zn em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado; NC - não contaminado; EB: enriquecimento baixo e NE: não enriquecido.

A tabela 34 mostra os índices E_F e PLI , calculados aplicando as equações matemáticas 4 e 5, para cada estação de amostragem e campanha. Já a figura 39 demonstra graficamente os valores obtidos para cada índice, bem como o enquadramento das amostras para cada estação de amostragem e campanha, em função dos valores de PLI e as informações da tabela 5, a qual descreve o risco ecológico potencial conforme as faixas de E_F encontradas.

Tabela 34. E_F e PLI por estação de amostragem e campanha.

Estação de amostragem	E_F	PLI
F2.1	60,33	-0,89
T2.1	61,58	-0,91
RM1.1	66,14	0,70
RM2.1	128,28	1,56
RM3.1	270,64	1,52
RM4.1	384,02	0,88
RM5.1	284,64	0,58
F2.2	73,58	0,87
T2.2	64,81	-0,81
RM1.2	51,70	0,79
RM2.2	291,33	1,14
RM3.2	245,83	1,15
RM4.2	375,96	0,93
RM5.2	329,49	0,58
F2.3	23,39	1,00
T2.3	17,58	0,85
RM1.3	7,62	0,51
RM2.3	34,84	-1,05
RM3.3	225,76	-1,06
RM4.3	292,68	-0,68
RM5.3	146,20	0,40
F2.4	20,90	1,00
T2.4	16,61	0,96
RM1.4	5,67	0,67
RM2.4	57,89	-1,58
RM3.4	253,20	-1,53
RM4.4	369,35	-1,37
RM5.4	85,48	0,40

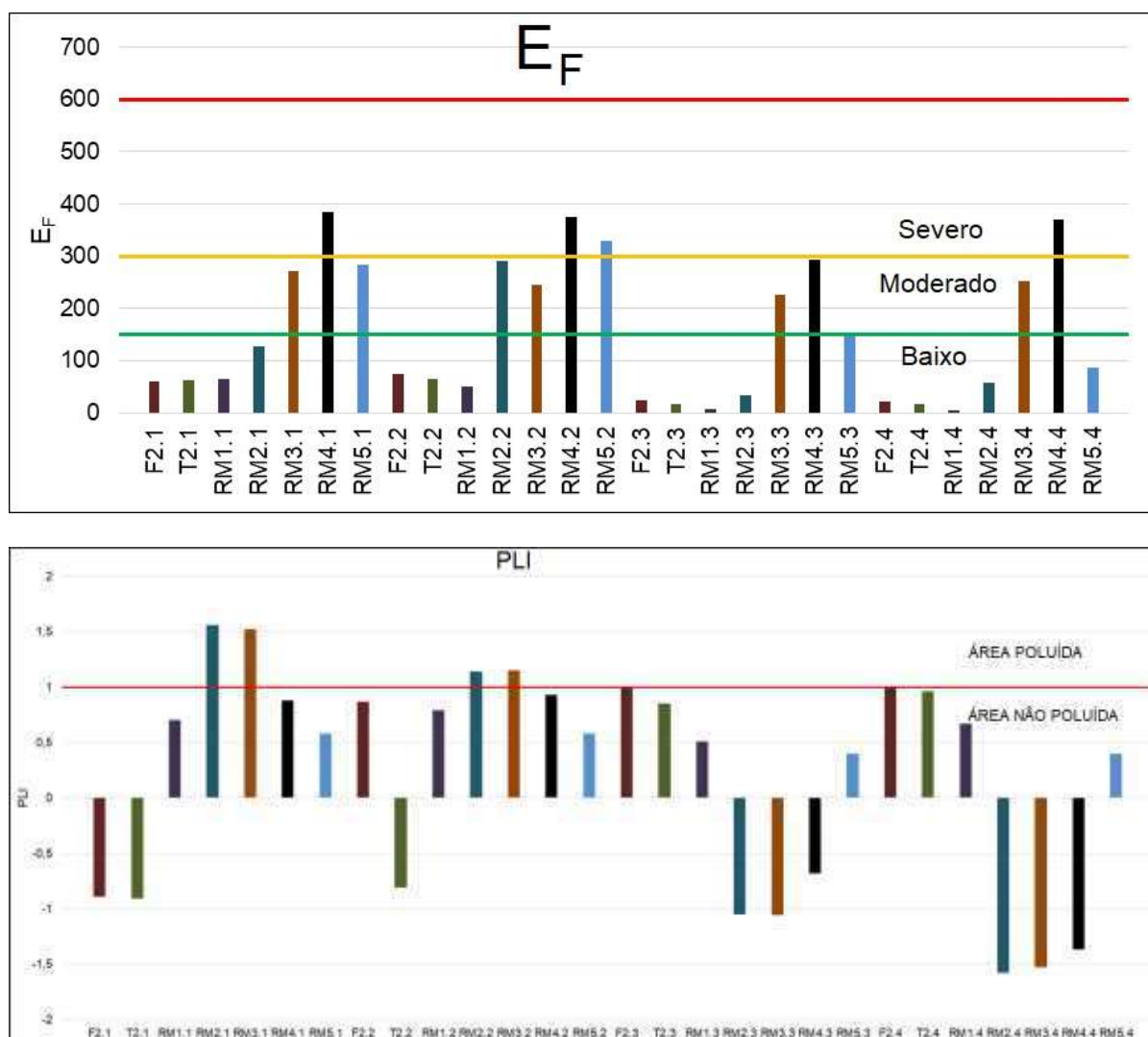


Figura 39. Gráficos dos índices E_F e PLI em cada estação de amostragem ao longo da BHRRM por campanha.

Os índices indicaram que, de maneira geral, não há contaminação associada aos elementos Cd, Co, Mn e Ni ao longo da BHRRM.

As estações de amostragem RM3 e RM4 em todas as campanhas, e RM2 e RM5 em algumas, apresentaram índices de poluição preocupantes, de fortemente à extremamente contaminados por As (tabela 23 e figura 28), o que sugere importante impacto antrópico, que pode ser devido ao uso de agrotóxicos, fertilizantes, combustão de carvão e madeira, preservativos para madeiras, incineração de lixo,

dissolução de rochas e minérios, efluentes industriais, esgoto doméstico ou por deposição atmosférica (tabela 1).

Ao longo de toda a bacia hidrográfica os índices mostram que o Sb e Fe causam impactos moderados, sendo mais evidente em RM4 e RM5 para o Sb (tabela 32 e figura 37) e RM2 e RM3 para o Fe (tabela 28 e figura 33). Para o Sb foi verificada influência do alto índice pluviométrico na campanha 4 (tabela 32 e figuras 27 e 37).

Em RM2 e RM3 os índices apontaram contaminação moderada por Cr, Cu, Pb e Zn (tabelas 26, 27, 31 e 33 e figuras 31, 32, 36 e 38).

Diante dos dados e categorias associadas pode-se inferir que ao longo da BHRRM, o rio Reis Magos é o que apresenta maior taxa de contaminação em relação aos seus afluentes, rio Timbuí e Fundão. Isso pode ser justificado pelo carregamento de sedimentos finos, os quais apresentam características físico-químicas que permitem a retenção de elementos. Ressaltando que esses afluentes estão localizados em regiões agrícolas, onde o uso de agrotóxicos e fertilizantes é uma realidade. Além disso, o potencial de risco ecológico está mais pronunciado em RM3 e RM4 (tabela 34 e figura 39), os quais estão à jusante da ETE e próximos a áreas edificadas, o que pode propiciar um maior aporte de poluentes.

Com o objeto de correlacionar os índices de poluição (Igeo, FC, FE, E_F e PLI) entre si e as estações de amostragem ao longo da BHRRM foi aplicado o modelo PCA. A figura 40 mostra os gráficos de escores e pesos, respectivamente, das duas componentes principais (PC1 e PC2) dos índices de poluição para cada estação de amostragem.

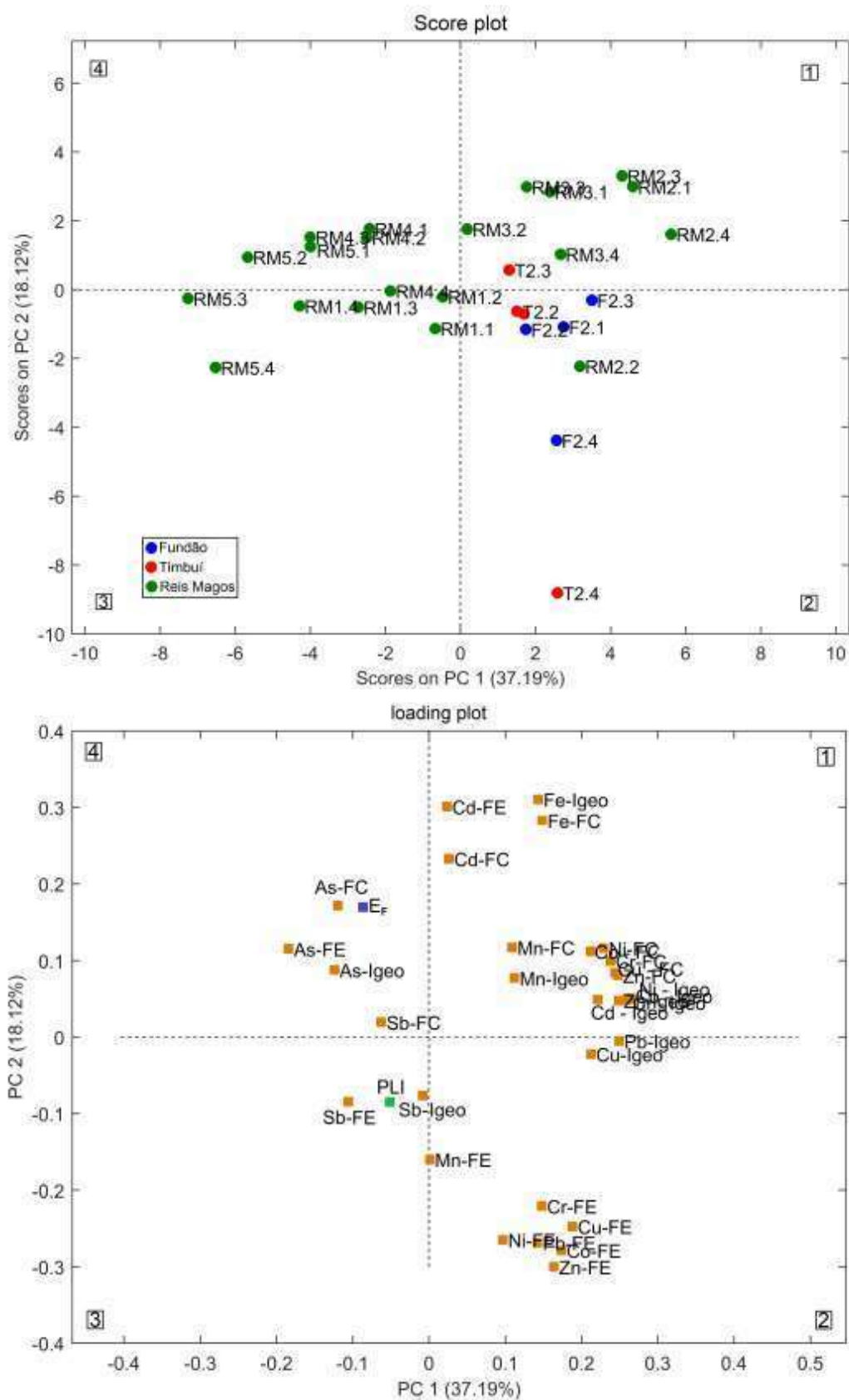


Figura 40. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) relacionando os índices de poluição (Igeo, FC, FE, E_f e PLI) e as estações de amostragem ao longo da BHRRM.

O modelo PCA obtido mostra pelo gráfico de escores que as amostras coletadas no Rio Reis Magos estão agrupadas em sua grande maioria nos quadrantes 1, 3 e 4, enquanto que as dos rios Fundão e Timbuí no quadrante 2. Fazendo uma projeção entre os gráficos de escores e pesos observa-se que no quadrante 1 há uma correlação direta entre as amostras coletadas em RM2 e RM3 com os FC de 82% dos elementos estudados (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn), corroborando com os resultados obtidos (Figura 25), onde as concentrações dos elementos estavam diretamente relacionadas aos teores de argila, silte e MO. O quadrante 2 sugere que há uma similaridade entre as amostras coletadas em F2 e T2 quanto ao FE associado ao Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn. Os índices PLI e E_F estão localizados nos quadrantes 3 e 4 (PC1 negativa), respectivamente, agrupando as amostras coletadas em RM1, RM4 e RM5. No quadrante 3 os índices Igeo e FE do Sb estão impactando no PLI, os quais estão concentradas as amostras coletadas em RM1, RM4 e RM5. O modelo PCA aplicado indica uma participação importante do As quanto ao potencial de risco ecológico em RM4 e RM5, isso pode ser observado no gráfico de pesos, quadrante 4, onde a E_F está agrupado com os 3 índices de poluição (Igeo, FC e FE) do As, além do FC do Sb. Esses resultados sugerem um importante impacto antrópico na BHRRM, o que implica tomadas de decisões e um constante e efetivo monitoramento.

CAPÍTULO 3. Determinação do teor de Hg em amostras de água e sedimento

3.1 Experimental

3.1.1 Área de Estudo

As amostras de água e sedimentos foram coletadas ao longo do Rio Reis Magos e de seus afluentes, o Rio Fundão e o Rio Timbuí, conforme já descrito no item 2.1.1, porém as amostras coletadas em apenas duas campanhas puderam ser analisadas para a determinação de Hg. agosto de 2019 (campanha 3 - C3) e janeiro de 2020 (campanha 4 – C4), sendo que as estações de amostragens estão indicadas no mapa da Figura 1.

3.1.2 Técnicas de amostragem

Conforme item 2.1.1

3.1.3 Materiais e Reagentes

As vidrarias e tubos de polipropileno utilizados nesse estudo foram lavados com água corrente e detergente neutro. Em seguida, o material foi lavado com água deionizada e colocado em banho ácido (HNO_3 15% v/v) por 24h. Posteriormente, os materiais foram lavados com água ultrapura de resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega$ cm, purificada em sistema *PURELAB Ultra* (ELGA[®], Reino Unido), secos à temperatura ambiente e armazenados em local isento de contaminação.

No preparo das soluções e no procedimento de preparo de amostra foram utilizados água ultrapura ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega$ cm), e ácidos HNO_3 63% v/v (Synth[®], Brasil) e HCl 37% v/v (Synth[®], Brasil) purificados por destilação no *Distillacid* BSB939 IV (Berghof[®], Alemanha). As soluções padrões de Hg utilizadas para construir a curva analítica para as análises pelo espectrômetro DMA-80 foram preparadas em meio de

HCl 7% v/v com faixa de trabalho de 0,1 a 10,0 ng. Todas as soluções padrão de Hg foram preparadas a partir de diluição diária de solução monoelementar $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Hg (PerkinElmer®, EUA).

Para avaliação da exatidão dos métodos foi utilizado testes de adição e recuperação em amostras de água e sedimento do rio e análise do material de referência certificado (MRC) NIST (do inglês *National Institute of Standards and Technology*), Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, 2702 *Marine Sediment* (NIST, EUA), que contém $(447,4 \pm 6,9) \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg. Este CRM foi utilizado devido ausência em nosso laboratório de um CRM de Hg em água ou sedimento de rio, bem como a semelhança das amostras coletadas próximas à foz do rio Reis Magos com amostras de ambiente marinho.

3.1.4 Preparo das amostras

As amostras de sedimento foram secas até peso constante a 60°C em estufa para secagem e esterilização (Ethik Technology®, Brasil). Em seguida foram homogeneizadas, quarteadas e peneiradas para uma fração menor que $63 \mu\text{m}$.

Para a determinação de Hg nas amostras de água não foi necessário pré-tratamento.

3.1.5 Instrumentação e metodologia analítica para determinação de Hg

Para as amostras de água e de solução padrão foram utilizados $100 \mu\text{L}$ pesados em balança analítica ME204 (Mettler Toledo®, Brasil) com precisão de $\pm 0,0001 \text{ g}$ diretamente em barquinhas de quartzo (Milestone SRL®, Itália). Para as amostras de sedimento foram pesados 100 mg diretamente em barcas de níquel (Milestone SRL®, Itália). As barquinhas utilizadas foram lavadas com água ultrapura e calcinadas a 650°C por 3min em mufla, como procedimento para

descontaminação de Hg recomendado pelo fabricante entre as análises.

A determinação de mercúrio foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Termodecomposição e Amalgamação (TD AAS – *Thermal Decomposition, Amalgamation Atomic Absorption Spectrometry*) com espectrômetro DMA-80 (*Direct Mercury Analyzer*, Milestone SRL®, Itália). Os parâmetros operacionais utilizados foram Temperatura Máxima de Início e Temperatura de Secagem de 250 °C, Tempo de permanência no patamar de secagem de 60s, Rampa de aquecimento para decomposição de 120s, temperatura de decomposição de 650 °C, tempo de permanência no patamar de decomposição de 60 s e tempo de purga para leitura de 60s. Como gás carreador no DMA-80 foi utilizado ar comprimido (Compressor de ar DMA-80 AC, Milestone SRL®, Itália).

3.1.6 Índices de contaminação e poluição

Para avaliação da contaminação de Hg na área estudada, foram verificados guias e normas de qualidade de sedimento (SQG - *Sediment Quality Guidelines*) e de água estipuladas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) e *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA). Os valores limites encontram-se descritos na Tabela 2.

Temos valores-guia estabelecidos pelo CCME e NOAA para Hg em sedimentos oriundos de água doce, onde TEL (*Threshol Effect Concentration*) indica concentração abaixo da qual há menor possibilidade de efeito adverso à biota; e, PEL (*Problable Effect Level*) o nível de concentração acima do qual há maior probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota (CCME, 2001 e BUCHMAN, 2008).

Baseando-se nas publicações canadense, norte-americana e europeia, o Conama implementou a Resolução nº 454/2012, que regulamenta sobre a qualidade do sedimento que classifica a concentração dos elementos em nível 1 e 2, sendo que eles representam, respectivamente, o limite abaixo do qual não há efeitos adversos à biota e ao nível acima do qual há efeitos na biota (tabela 35) (Conama, 2012).

Tabela 35. Limites inferiores e superiores de concentração de Hg para sedimento e água doce de acordo com normas nacionais e internacionais.

Referência	Água doce		Sedimento de água doce	
	Classe 1 e 2	Classe 3	TEL(nível 1)	PEL (nível 2)
CCME, 2001; Conama 454/2012	-	-	170 $\mu\text{g kg}^{-1}$	486 $\mu\text{g kg}^{-1}$
Conama 357/2005	0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	-
BUCHMAN, 2008	0,77 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	174 $\mu\text{g kg}^{-1}$	486 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Fonte. Elaborada pelo autor com base nas Resoluções CONAMA 357/2005 e 454/2012; CCME (2001) e BUCHMAN (2008).

Para sedimento também foi avaliada a contaminação através da determinação do Igeo, usando como valor de referência descrito por WEDEPOHL (1995) igual a 56 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Além disso, foi calculado o índice de resposta tóxica, E_F , que leva em consideração o grau de toxidade do elemento, onde o fator de resposta tóxica, T, para o Hg é igual a 40 (GUO *et al.*, 2010). Os índices foram avaliados seguindo a descrição indicados na tabela 5.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Avaliação dos parâmetros analíticos para a determinação de Hg nas amostras de água e sedimento

Foram obtidos parâmetros de desempenho analítico para a metodologia de determinação de Hg nas amostras de sedimento e de água. O LD e LQ na água foram de 0,0041 ng e 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo sido obtida uma faixa de recuperação de analito de 93 a 99% para as concentrações de 30 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ e desvio padrão relativo (DPR) nas amostras menor que 16%. Para as amostras de sedimento foram obtidos valores de LD e LQ iguais a 0,053 ng e 1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ respectivamente, e valores de recuperação de 90 a 97% para as concentrações de 60 e 90 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e DPR nas amostras menor que 10%. Assim, conforme a AOAC (2016), os métodos apresentaram exatidão e precisão adequadas.

O valor de mercúrio determinado no material de referência certificado (MRC) NIST 2702 *Marine Sediment*, que contém $447,4 \pm 6,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg, foi de $462,0 \pm 11,0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Utilizando o teste estatístico do *Institute for Reference Materials and Measurements*, IRMM (LINSINGER, 2010), não foi encontrada diferença estatística entre o valor determinado e o certificado, ressaltando a exatidão do método utilizado.

3.2.2 Concentrações de Hg nas amostras de água

As concentrações de Hg total determinadas nas amostras de água coletadas nas duas campanhas ficaram abaixo do LQ (0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$), porém como este valor é inferior aos valores permitidos pelas normas de qualidade de água (tabela 2), é possível inferir que as concentrações de Hg nas amostras de água têm baixo potencial de causar efeitos adversos à biota e à saúde humana.

Além disso, observando os valores obtidos para OD, pH, temperatura e turbidez nas amostras de água (C3 e C4) e comparando com os índices de qualidade da água (IQA) da Bacia Hidrográfica Rio Reis Magos (AGERH, 2022; ANA, 2022), no mesmo período das coletas, verifica-se que estão condizentes com a classificação estabelecida pela *National Sanitation Foundation* (NSF) tendo um IQ de razoável para boa, indicando águas adequadas para consumo humano após tratamento convencional.

3.2.3 Resultados e discussão para amostras de sedimentos

As amostras de sedimento do rio foram analisadas e os valores de concentração de Hg, pH, MO, carbonato, bem como as frações granulométricas, estão apresentados na tabela 36.

Tabela 36. Valores de concentração de Hg, pH, MO, carbonato e granulometria determinados nas amostras de sedimento por campanha.

Estação de amostragem (C3 e C4)	Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	pH	MO (%)	Carbonato (%)	Frações granulométricas (%)			
					Cascalho	Areia	Silte	Argila
F2.3	73,54 $\pm$ 0,41	3,81	2,91	1,34	22,38	67,22	8,89	1,51
T2.3	91,04 $\pm$ 1,33	6,72	1,30	2,02	4,71	85,19	7,51	2,59
RM1.3	75,71 $\pm$ 1,62	5,14	2,30	0,34	9,72	67,8	18,08	4,40
RM2.3	135,18 $\pm$ 0,47	5,91	22,31	0	1,57	5,06	70,02	23,35
RM3.3	84,18 $\pm$ 0,10	6,56	22,44	2,23	3,75	17,23	63,22	15,80
RM4.3	16,04 $\pm$ 0,35	7,8	10,99	39,39	2,18	6,99	89,61	1,22
RM5.3	4,97 $\pm$ 0,11	6,97	2,82	13,89	39,81	41,46	16,05	2,68
F2.4	93,47 $\pm$ 3,07	4,55	3,22	1,48	19,38	75,04	5,09	0,49
T2.4	98,95 $\pm$ 2,21	5,92	2,34	2,26	8,71	87,19	3,75	0,35
RM1.4	127,16 $\pm$ 2,41	4,78	5,90	0,43	13,5	54,62	25,9	5,98
RM2.4	131,08 $\pm$ 1,06	4,56	20,99	0	3,51	10,56	71,82	14,11
RM3.4	82,86 $\pm$ 1,02	7,02	17,63	1,11	19,64	26,38	46,26	7,72
RM4.4	14,78 $\pm$ 1,32	7,22	11,81	20,98	1,22	28,57	58,51	11,70
RM5.4	4,71 $\pm$ 0,18	6,46	3,78	11,85	23,49	63,33	12,89	0,29

Para facilitar a visualização da distribuição do metal em questão, um gráfico contendo as concentrações de Hg determinadas nas amostras de sedimento do rio, coletadas nas duas campanhas C3 (inverno; seco) e C4 (verão; chuvoso) foi construído (Figura 41).

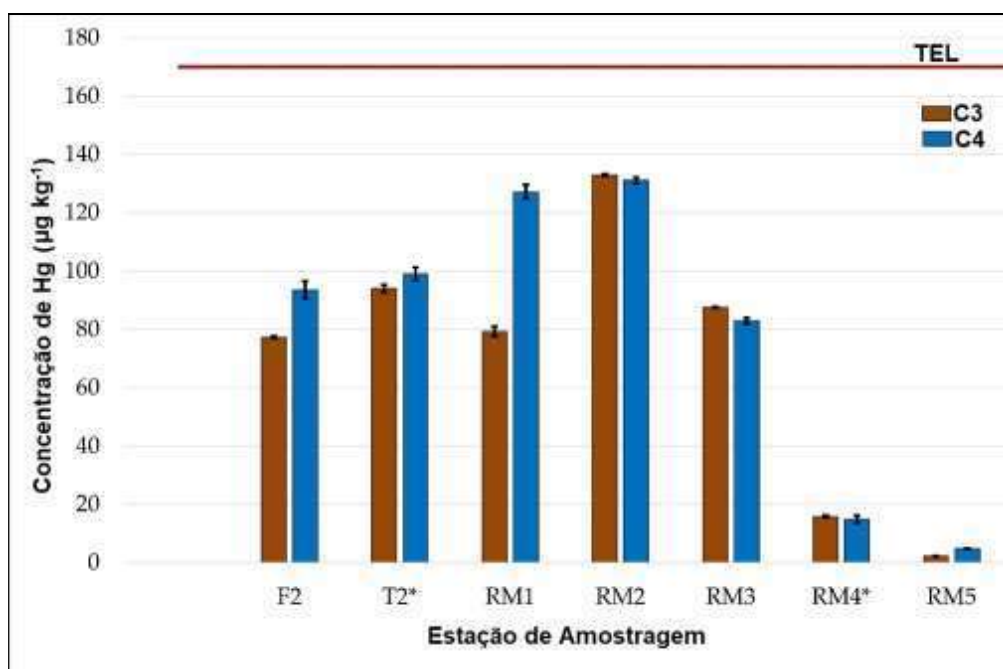


Figura 41. Concentração de Hg determinada nas amostras de sedimento coletadas nas diferentes estações da BHRRM nas campanhas C3 e C4. *Não há diferenças estatísticas, com nível de confiança de 95%, para as concentrações de Hg entre os períodos de amostragem.

Aplicando o teste estatístico *t-Student*, com 95% de confiança, entre as médias obtidas nas diferentes campanhas para uma mesma estação amostral, foi verificado que somente não há diferença estatisticamente significativa entre as médias em RM4, sendo que a maior variação na concentração de Hg nas amostras de sedimento coletadas nas duas campanhas deu-se em RM1, local onde há a confluência dos afluentes. No geral, ao longo da BHRRM, houve um aumento da concentração de Hg na C4 em relação à C3, pode ter ocorrido devido ao aumento da precipitação de chuva, conforme mostram os extratos de balanços hídricos nos períodos de amostragem (Incaper, 2019 e 2020 – Figura 27), o que pode ter

possibilitado o aporte sedimentar advindo dos seus afluentes e lixiviação do solo no entorno. Além disso, pode ter havido uma perturbação no rio, fazendo com que partículas de sedimento com maiores teores de Hg fossem mobilizadas para mais próximo da superfície. (CHAUDHARY *et al.*, 2022). Nota-se que RM2 apresentou a maior concentração do elemento em questão, isso pode estar associado aos maiores teores de OM e de finos, os quais possibilitam maior retenção desse, já que possuem maiores superfícies de contato e apresentam, em sua maioria, teores significativos de substratos geoquímicos reativos (ALMEIDA e SOUZA, 2008). Verifica-se também que ao se aproximar da foz, RM4 e RM5, a concentração de Hg diminui.

A distribuição das amostras de sedimentos coletadas conforme similaridade considerando os valores determinados para concentração de Hg, pH, MO, carbonato e das frações granulométricas pode ser visualizado no modelo PCA com total de 82% de variância explicada pelas duas primeiras componentes principais, PC1 e PC2 (Figura 42). Verifica-se, em todas as campanhas, um agrupamento das amostras F2, T2 e RM1 no quadrante 1, provavelmente devido os afluentes Rio Timbuí (T2) e Rio Fundão (F2) se convergirem em RM1. No quadrante 4, a progressão das amostras no gráfico de escores demonstra uma agrupamento de RM2 e RM3 devido uma correlação direta com o teor de MO, argila e concentração de Hg. É importante destacar que RM3 é uma estação de coleta a jusante da ETE. Esses comportamentos podem ser verificados com os dados obtidos e registrados no material suplementar, no qual a concentração de Hg tende a uma proporcionalidade direta frente ao teor de MO e argila como já verificado em outros trabalhos científicos (SOUZA *et al.*, 2022; HOLLISTER *et al.*, 2008). Observa-se também que o teor de carbonato está correlacionado com o pH, sendo mais

evidenciado em RM4.

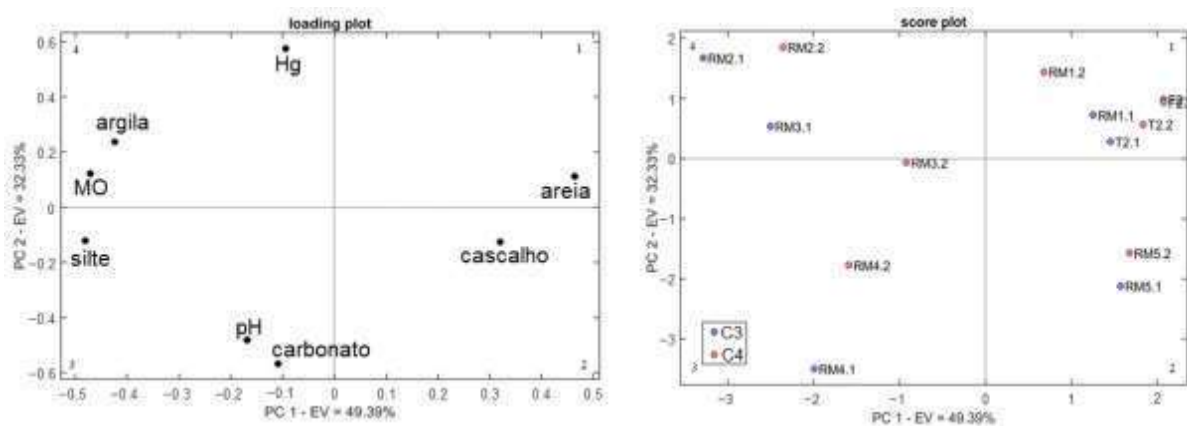


Figura 42. Análise de componentes principais: escores e pesos das duas componentes principais (PC1 e PC2) relacionando as características físico-químicas (pH, teores de MO, carbonato, cascalho, areia, argila e silte) e concentração de Hg das amostras de sedimentos ao longo da BHRM nas campanhas C3 e C4.

Correlacionando as concentrações determinadas de Hg nas amostras de sedimento com as características físico-químicas das áreas de coleta, incluindo das amostras de água, obteve-se pela PCA a formação de três grupos entre as amostras coletadas nos diferentes períodos temporais (Figura 43).

As amostras foram separadas pela PC1 com 41,7% da variância total dos dados influenciada pelo teor de TDS, condutividade, concentração de Hg, salinidade, teor de carbonato e pH. A PC2 explicou 30,5% da variância total e as amostras foram separadas de acordo com OD e os teores de MO, silte e argila.

Pode-se perceber na figura 43 que as amostras foram separadas em três grupos, sendo o primeiro grupo situado nos quadrantes 1 e 2, com as amostras coletadas nas estações RM4 e RM5, que se situam no final do Rio Reis Magos e margeiam cidades até a foz que desemboca no mar. Como características comuns, essas amostras possuem os menores teores de Hg (RM4 $15,73 \pm 0,36 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C3 e $14,9 \pm 1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C4; e RM5 $2,23 \pm 0,11 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C3 e $4,71 \pm 0,18 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C4), além da tendência de maiores teores de salinidade na água (RM4 0,2 ‰ na C3 e 0,2 ‰ na C4; e RM5 0,3 ‰ na C3 e 0,2 ‰ na C4). Essa relação observada entre menores teores de Hg em sedimentos de rio com maiores teores de salinidade da água apresentam o mesmo comportamento já reportando para outros

elementos (KUMAR *et al.*, 2015, WANG *et al.*, 2017 e BUDIANTA *et al.*, 2019).

O segundo grupo encontra-se no quadrante 3, sendo composto pelas amostras coletadas nas estações T2, F2 e RM1, sendo que RM1 se encontra na junção dos rios Timbuí e Fundão. Dessa maneira, podemos inferir a similaridade devido a proximidade. T2, F2 e RM1 foram separadas do terceiro grupo localizadas no quadrante 4 principalmente devido ao seu alto teor de DO e baixo teor de OM, tendo em vista que em termos de concentração de Hg, esses grupos possuem valores semelhantes. As estações amostrais T2, F2 e RM1 passam por áreas tradicionalmente agrícolas, podendo o teor da concentração de Hg ser influenciado pela utilização de agroquímicos que podem conter esse elemento (MENDES *et al.*, 2019).

No terceiro grupo, situado no quadrante 4, encontram-se as amostras coletadas nas estações RM2 e RM3. RM3 localiza-se numa área urbana, à jusante à ETE, sendo os altos teores de MO e baixos teores de OD influenciados por este fato. A estação RM2 também é influenciada pelas atividades agrícolas, e por se localizar em uma área rural, pode estar recebendo o lançamento de efluentes no curso d'água, o que pode estar influenciando nos teores de MO e de OD. Nessa estação de amostragem podem ser percebidas as maiores concentrações de Hg nas amostras de sedimento coletadas nas duas campanhas, $132,89 \pm 0,47 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C3 e $131,1 \pm 1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ na C4, porém os valores determinados ficaram abaixo dos limites estabelecidos pelas normas do Conama e da CCME (Tabela 35).

Em relação às concentrações de Hg em todas as amostras de sedimento (Figura 41), não foram verificados teores acima do limite de concentração TEL, abaixo do qual há menor possibilidade de efeito adverso à biota (CONAMA e CCME).

Na figura 44 encontram-se os resultados encontrados para o Igeo, no qual se percebe que a maioria das amostras obtiveram resultados de contaminação moderada a não contaminadas. Estes resultados indicam pequena contaminação devido à ação antropogênica na região estudada (GOPAL *et al.*, 2019). Percebe-se que na estação RM2, que apresenta maior influência de atividades agrícolas como pastagem, reflorestamento com eucalipto, cafeicultura, cana de açúcar (AGERH, 2020), resultou em maiores valores de Igeo. A utilização de agroquímicos que contém Hg foi proibida na década de 80, contudo estudos demonstraram a presença dos produtos que fazem parte de sua composição no ano de 2019 em algumas regiões do país. Mesmo após a interrupção do uso desses agroquímicos, a região pode apresentar contaminação pelo Hg devido a persistência deste elemento no meio ambiente, principalmente associado às partículas de sedimento (MENDES *et al.*, 2019).

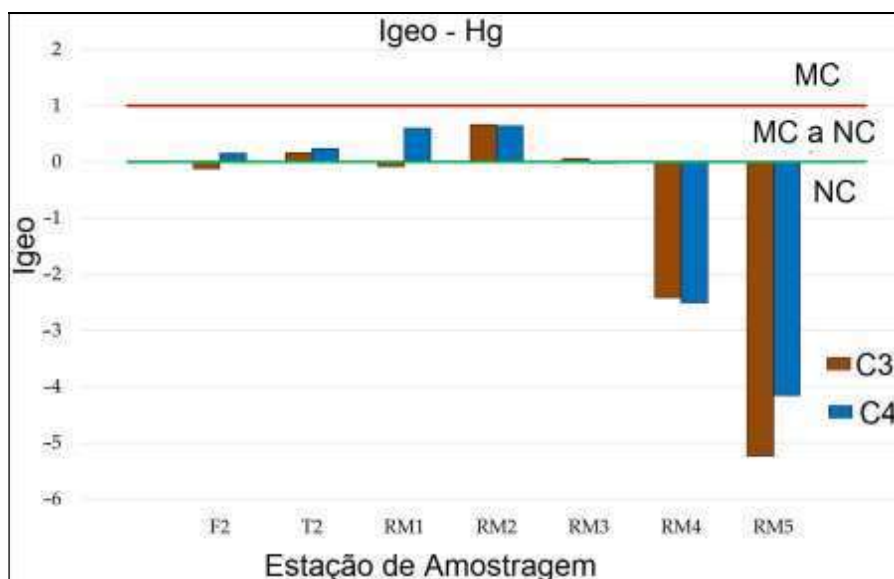


Figura 44. Gráfico do Igeo para o Hg em cada estação de amostragem por campanha, sendo: MC – moderadamente contaminado e NC - não contaminado.

Quando o nível de contaminação foi observado utilizando o E_F , que leva em consideração o coeficiente de toxicidade ($T = 40$ para Hg) observou-se pela figura 45 que apenas RM4 e RM5 apresentaram baixos níveis de risco ecológico.

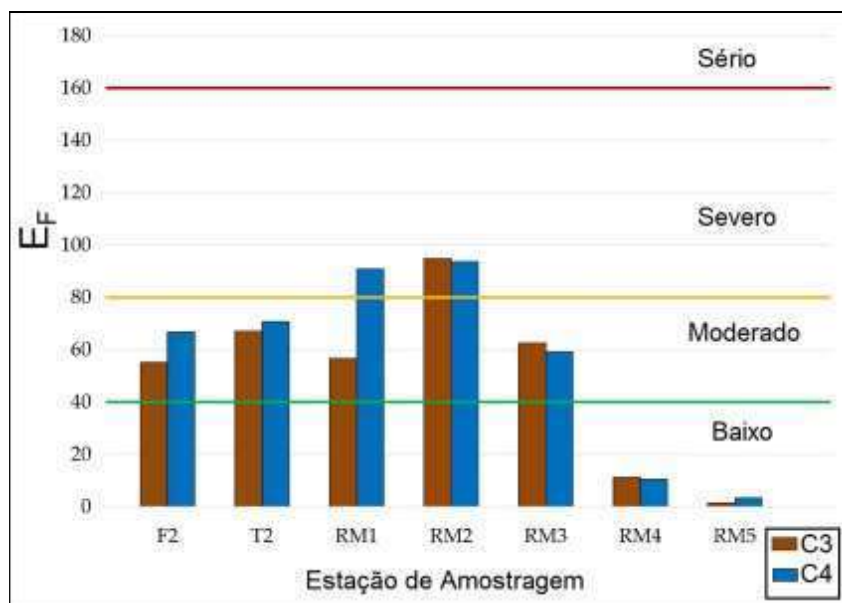


Figura 45. E_F nas amostras de sedimento coletadas ao longo da BHRM por campanha (C3 e C4).

RM1 (C3) e RM2 (C3 e C4) apresentaram os maiores valores de potencial de risco ecológico. Observando as concentrações de Hg encontradas nesta amostra, pode-se perceber (Figura 41) que os valores ficaram abaixo, mas próximos, ao valor de TEL ($170 \mu\text{g kg}^{-1}$). Avaliando os resultados obtidos e os índices de poluição Igeo e E_F calculados, podemos inferir que a região está moderadamente impactada em relação à presença de Hg no sedimento. Evidencia-se assim a necessidade de monitoramento de Hg, sobretudo nas estações RM1 e RM2 que apresentaram as maiores concentrações de Hg no período estudado. Preocupação maior ocorre visto que os rios nos quais foram coletadas as amostras, além de serem utilizados para irrigação e atividades pesqueiras, tornaram-se em 2017 fontes de captação de água para abastecimento de cidades do Estado do Espírito Santo (AESBE, 2017), sendo que a concentração de Hg não é um parâmetro determinado após os tratamentos convencionais.

CONCLUSÃO

Esse estudo mostrou que as amostras de água coletadas ao longo da BHRRM apresentaram, no geral, os parâmetros físico-químicos de acordo com os valores máximos permitidos por leis ambientais. Contudo, as concentrações de As, Cr, Cu e Fe, principalmente ao longo do Rio Reis Magos, estão acima do permitido pela Resolução Conama 357/2005.

O sedimento apresentou indícios de poluição, no geral, leve a severo e por estar em contato direto com as águas, a transferência entre essas duas matrizes pode ser favorecida, considerando a cinética e as características físico-químicas do ambiente. Os índices de contaminação obtidos mostraram que ao longo de toda a bacia, RM2, RM3, RM4 e RM5 já apontam possíveis impactos antrópicos causados por Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, As, Sb e Fe, sendo que esses três últimos elementos são os que mais contribuíram nos índices de carga de poluição e risco ecológico potencial, principalmente em RM3, RM4 e RM5.

Esses resultados preliminares reforçam a necessidade de um monitoramento sistemático dessa bacia hidrográfica, políticas de preservação ambiental mais efetiva, não só por estar sendo usada para captação de água para abastecimento público, mas pela sua importância socioeconômico-ambiental.

REFERÊNCIAS

ABNT. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. ABNT NBR 10005. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

ACQUAVITA, A., FLOREANI, F. e COVELLI, S. Occurrence and speciation of arsenic and mercury in alluvial and coastal sediments. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 22, 100272, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100272>

AESBE - Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento. Começa processo de captação no rio Reis Magos, no Espírito Santo. 2017. Disponível em: <https://aesbe.org.br/novo/comeca-processo-de-captacao-no-rio-reis-magos-no-espirito-santo>. Acesso em: 13 de outubro de 2017.

AGGETT, J. e O'BRIEN, G. A. Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environmental Science & Technology*, 19(3), 231-8. 1985. DOI: 10.1021/es00133a002. PMID: 22296009.

ALMEIDA, M. G.; SOUZA, C. M. M.; Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil, *Geochimica Brasiliensis*, 22(3) 140-158, 2008

AMARAL, A. A., PIRES, S. C. & FERRARI, J. L. Quality of water and bottom sediment of some streams in the municipality of Castelo, State of Espírito Santo. (In Portuguese.) *Revista Agro@mbiente*, 8(2), 194–203, 2014.

AMBROZIC, N. Heavy Metals in a Latin American Coastal Lagoon - Sediments, Water and Macrophytes. Master thesis, University of Algarve. 2015. University of Algarve Digital Repository.

Disponível em: <https://sapientia.ualg.pt/handle/10400.1/7806>. Acesso em: 22 de maio de 2019.

AOAC. Appendix F. Guidelines for Standard Method Performance Requirements. AOAC International, 1–17, 2016.

AGERH – Agência Estadual de Recursos Hídricos. Comitês de Bacias Hidrográficas. Disponível em: <https://agerh.es.gov.br/comites-de-bacias-hidrograficas>. Acesso em: 10 de abril de 2017.

AGERH – Agência Estadual de Recursos Hídricos. Comitês de Bacias Hidrográficas. Manual Operativo dos Planos de Recursos Hídricos Capixabas – Região Hidrográfica Litoral Centro-Norte, 2021. Disponível em: <https://agerh.es.gov.br/cbh-lcn>. Acesso em: 15 de agosto de 2022.

ALLOWAY, B. J. e AYRES, D. C. Chemical Principles of Environmental Pollution. Holanda. Springer Netherlands. 2ª edição, 1997.

ALYGIZAKIS, N.A.; GAGO-FERRERO, P.; BOROVA, V.L.; PAVLIDOU, A.; HATZIANESTIS, I. ; THOMAIDIS, N.S. Ocorrência e distribuição espacial de 158 fármacos, medicamentos de abuso e re-metabólitos tardios em águas marítimas offshore. Science of the Total Environment. 541, 1097, 2016.

ANA - Agência Nacional de Águas.

Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>. Acesso em: 10 de abril de 2017.

ANA - Agência Nacional de Águas (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras – Edição Especial. -- Brasília: ANA, 65, 2015.

AMARAL, A. A.; PIRES, S. C.; FERRARI, J. L. Qualidade da água e do sedimento de fundo de alguns córregos do município de Castelo, Estado do Espírito Santo. Revista Agro@mbiente, v. 8, n. 2, p. 194–203, 2014.

AMBROZIC, N. Heavy Metals in a Latin American Coastal Lagoon - Sediments, Water and Macrophytes. 2015.

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA ZONA ESTUARINA DO RIO REIS MAGOS. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/301292707_AVALIACAO_DA_QUALIDADE_DA_AGUA_DA_ZONA_ESTUARINA_DO_RIO_REIS_MAGOS. Acesso em: 20 de abril de 2022.

BLOCKLEY, S. P.; BOURNE, A. J.; BRAUER, A.; DAVIES, S. M., HARDIMAN, M., HARDING, P. R. e RASMUSSEN, S. O. Tephrochronology and the extended intimate (integration of ice-core, marine and terrestrial records) event stratigraphy 8–128 ka b2k. *Quaternary Science Reviews*, 106, 88-100, 2014.

BELLEN, H.M.V. Indicadores de sustentabilidade. uma análise comparativa. 2002. 235f, Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Centro tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BOLAN, S., SESHADRI, B., KUNHIKRISHNAN, A., GRAINGE, I., TALLEY, N. J., BOLAN, N. e NAIDU, R. Differential toxicity of potentially toxic elements to human gut microbes. *Chemosphere*, 303 (1), 134958, 2022.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022>. Acesso em: 10 de julho de 2022.

BRASIL. Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Publicação no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011, página 89.

BRASIL. Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, Seção 1, 58-63.

BRASIL. Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em água sob jurisdição nacional. Publicação no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011, página 89.

PNRH- Política Nacional de Recursos Hídricos. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Publicada no DOU, seção 1, 9 de janeiro de 1997, 470.

BRATKIČ, A., KORON, N., GUEVARA, S. R., FAGANELI, J. & HORVAT, M. Seasonal Variation of Mercury Methylation Potential in Pristine Coastal Marine Sediment from the Gulf of Trieste (Northern Adriatic Sea). *Geomicrobiology Journal*, 34, 587–595, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01490451.2016.1247482>. Acesso em: 15 de julho de 2022.

BUCHMAN, M. F. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, 34. Disponível em: http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf. Acesso em: 02 de agosto de 2021.

BUDIANTA, W. Heavy metal pollution and mobility of sediment in Tajum River caused by artisanal gold mining in Banyumas, Central Java, Indonesia. *Environmental Science and Pollution Research*. 28, 8585–8593, 2020. DOI.10.1007/s11356-020-11157-5

CHAUDHARY, D. K., KIM, H., REIBLE, D., LEE, M., KIM, S., KIM, L. H., KIM, S. & HONG, Y. Seasonal trends of mercury bioaccumulation and assessment of toxic effects in Asian clams and microbial community from field study of estuarine sediment. *Environmental Research*, 212, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113439>. Acesso em: 15 de julho de 2022.

CHEN, X. ZHENG, L. SUN, R. LIU, S. LI, C. CHEN, Y. XU, Y. Mercury in sediment reflecting the intensive coal mining activities. Evidence from stable Mercury isotopes and Bayesian mixing model analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 234, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113392>. Acesso em: 15 de julho de 2022.

Canadian Environmental Quality Guidelines. Disponível em: <http://sts.ccme.ca/en/index.html>. Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

CESAN. Governador faz visita técnica ao Sistema de Abastecimento de Água Reis Magos. 2017. Disponível em: <https://www.cesan.com.br/noticias/>. Acesso em: 10 de abril de 2017.

CUNHA, L.H.; COELHO, M.C.N. POLITICA E GESTÃO AMBIENTAL. In CUNHA, S.B.; GERRA, A.J.T. (ORGS.). *A Questão ambiental. diferentes abordagens*.5.Rio de Janeiro.Bertrand Brasil, 43-79, 2009.

CUNHA, S.B.; GERRA, A.J.T. (ORGS.). *A Questão ambiental. diferentes abordagens*.5.Rio de Janeiro.Bertrand Brasil, 43-79, 2012.

CUZZUOL, M.G.T. and LIMA, R.N. Análise da sensibilidade física da Área de Proteção Ambiental do Goiapaba-Açú (Fundão-ES). *subsídios ao zoneamento ambiental. Natureza on Line*, 1(1), 28–36, 2003.

DAVIS, C. C. & EDWARDS, M. Coagulation with hydrolyzing metal salts. mechanisms and water quality impacts. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 303–347, 2014.

Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.718947> Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

DALFIOR, B. M.; RORIZ, D. R.; JÚNIOR, R. F.; DE FREITAS, A. C.; DA SILVA, H. E.; CARNEIRO, M. T. W. D.; LICINIO, M. V. V. J.; BRANDÃO, G. P. Avaliação dos teores de Pb, Cd, Sn, Co, Hg, Mo e As em solos da Península Fildes - Antártica. *Química Nova*, v. 39, n. 8, p. 893–900, 2016.

DANRUI. S.; XIANHONG M.; XIAOHU W.; JUN W.; HAIJIAO, Y. MIN, W. Contamination characteristics, source identification, and source-specific health risks of heavy metal(loid)s in groundwater of an arid oasis region in Northwest China. *Science of The Total Environment*. V. 841. 2022.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 3 ed. Brasília, DF, Brasil. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017.

ESPÍRITO SANTO. Lei 10.179/14, de 18 de março de 2014. Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos, institui o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo – SIGERH/ES e dá outras providências. *Diário Oficial [do] Estado, Vitória, ES*, 18 março de 2014.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. Editora Interciência. 3a edição. Rio de Janeiro, 2011.

FROGER, C.; AYRAULT, S.; EVRARD, O.; MONVOISIN, G; BORDIER, L.; LEFÈVRE, I. e QUANTIN, C. Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 28667–28681, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2892-3>. Acesso em: 10 de março de 2019.

FU, H., JIAN, X., ZHANG, W. & SHANG, FA Comparative study of methods for determining carbonate content in marine and terrestrial sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 116, 104337, 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104337>. Acesso em: 10 de março de 2021.

GOPAL, V., KRISHNAMURTHYA, R. R., CHAKRABORTYA, P., MAGESHB, N. S. & JAYAPRAKASHA, M. Trace element contamination in marine sediments along the southeast Indian shelf following Cyclone Gaja. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110520>. Acesso em: 22 de janeiro de 2020.

GUO, W., LIU, X., LIU, Z. & LI, G. Pollution and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, 2, 729–736, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.084>. Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

GASHI, F.; FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S.; BILINSKI, H.; SHALA, A.; GASHI, A. Impact of Kishnica and Badovci Flotation Tailing Dams on Levels of Heavy Metals in Water of Gračanica River (Kosovo). *Journal of Chemistry*, article ID 5172647, 10, 2017.

GEO Brasil: recursos hídricos. Componente da Série de Relatórios sobre o Estado e Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil: resumo executivo. Ministério do Meio Ambiente; Agência Nacional de Águas; Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: MMA; ANA, 2007.

GOUDARZI, N. ; ARAB CHAMJANGALI, M. ; VATANKHAHAN, E. ; AMIN, A. Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples. *Journal of Analytical Chemistry*, 69(11), 1061-1065, 2014.

HANKANSON. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control a Sedimentological Approach. *Water Research*, 14, 975-1001, 1980. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8). Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

HOLLISTER, J. W., AUGUST, P. V., PAUL, J. F. & WALKER, H. A. Predicting Estuarine Sediment Metal Concentrations and Inferred Ecological Conditions. An Information Theoretic Approach. *Journal of Environmental Quality*, 37, 234–244, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0105>. Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

HONG, S.; KWON, H.-O.; CHOI, S.-D.; LEE, J.-S.; KHIM, J. S. Arsenic speciation in water, suspended particles, and coastal organisms from the Taehwa River Estuary

of South Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 108, 1–2, 155–162, 2016.

IEMA - Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Governo e Prefeituras assinam acordo para enfrentar crise hídrica. 2017. Disponível em: <https://iema.es.gov.br/governo-e-prefeituras-assinam-acordo-para-enf>. Acesso em: 10 de abril de 2017.

Inmetro. Coordenação Geral de Acreditação. DOQ-CGCRE-008. orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jun. 2020. Revisão nº 09. Disponível em: [.http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=CalibEnsaios](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?tOrganismo=CalibEnsaios). Acesso em: 23 de fevereiro de 2021.

Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural. Relatório de Gestão 2019 [recurso eletrônico]/ Organizadores Agno Tadeu da Silva e Josiene Freire Rocha. 49, 2020.

Disponível em: <https://bibliotecaruitendinha.incaper.es.gov.br/> Acesso em: 15 de março de 2021.

INCAPER. Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural. Caracterização climática do município de Santa Teresa. Disponível em: https://incaper.es.gov.br/media/incaper/proater/municipios/Noroeste/Santa_Teresa.pdf > Acesso em: 13 de janeiro de 2019.

JAHAN, S.; STREZOV, V. Assessment of trace elements pollution in the sea ports of New South Wales (NSW), Australia using oysters as bioindicators. *Scientific Reports*, v 9, n 1, 2019.

JANKOVIĆ, D. V. Studies on the Contamination Status of the Danube River Basin Waters, Measures of Protection, and Rational Exploitation of the Water Resources. *Water Science and Technology*, 22 (5): 45–50, 1990. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.1990.0008>

KEMTER, M., FISCHER, M., LUNA, L. V., SCHÖNFELDT, E., VOGEL, J., BANERJEE, A., KORUP, O. & THONICKE, K. Cascading Hazards in the Aftermath of

Australia's 2019/2020 Black Summer Wildfires. *Earth's Future*, 9, 2021.

Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2020EF001884>. Acesso em: 22 de abril de 2022.

KUMAR, V., SINHA, A. K., RODRIGUES, P. P., MUBIANA, V. K., BLUST, R., DE BOECK, G. Linking environmental heavy metal concentrations and salinity gradients with metal accumulation and their effects. A case study in 3 mussel species of Vitória estuary and Espírito Santo bay, Southeast Brazil. *Science of the Total Environment*, 523, 1–15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.139>. Acesso em: 13 de janeiro de 2019.

LINSINGER, T. P. J. Comparison of a measurement result with the certified value. Institute for Reference Materials and Measurements, 2010.

LAVEUF, C. & CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154, 1–12, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>. Acesso em: 11 de maio de 2017.

LEE, C. S., LEE, Y. C. & CHIANG, H. M. Abrupt state change of river water quality (turbidity). Effect of extreme rainfalls and typhoons. *Science of the Total Environment*, 557–558, 91–101, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.213>. Acesso em: 20 de setembro de 2020.

KAR, S.; RATHORE, V.S.; CHAMPATI RAY, P.K. ; SHARMA, R.; SWAIN, S.K. Classification of river water pollution using Hyperion data. *Journal of Hydrology*, 537, 221–233, 2016.

LIMA L. B. D., MORAIS P. B., ANDRADE R. L. T., MATTOS L. V., MORON S. E. Use of biomarkers to evaluate the ecological risk of xenobiotics associated with agriculture. *Environ Pollut.* 237, 611-624, 2018.

MACHADO, L. P.; GARÇÃO, H. F.; FONTANA, G. H.; OLIVEIRA, M. D. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA ZONA ESTUARINA DO RIO REIS MAGOS. Conference Paper · September 2007 - 24º Congresso Brasileiro de Engenharia

Sanitária e Ambiental.

Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/301292707>. Acesso em: 12 de janeiro de 2018.

MACHADO, C.J. Recursos hídricos e cidadania no Brasil. limites, alternativas e desafios. *Revista Ambiente & Sociedade*. 6, 2, 2003.

MENDES, V.A.M.; SANTOS, D.A.S.; FARIAS, E.S.; CARVALHO, D.P.; BASTOS, W.R. Prevalence and factors associated with mercury exposure in riverside communities in the Brazilian Western Amazon. *Revista Brasileira de Enfermagem*. 73(Suppl 5), 20200100, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0034-7167-2020-0100>. Acesso em: 22 de abril de 2022.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 25, DE 23 DE JULHO DE 2009. Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Publicada no DOU de 28 de julho de 2009, Seção 1, anexo I, página 20.

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

MOURA, L. S.; BRAGA, R. J. O.; SIQUEIRA, E. R.; KOPP, K. A. O papel do sedimento na qualidade da água de abastecimento urbano. uma revisão dos trabalhos publicados entre 2001 e 2011. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, 7,1, 1-10, 2013.

NASCIMENTO, B. L. M.; GOMES, D. R. C. S.; COSTA, G. P.; ARAÚJO, S. S.; SANTOS, L. C. A.; OLIVEIRA, J. D. Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb(II) e Fe(III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz-MA, Brasil. *Eng. Sanit. Ambient.*, 20, 3, 369-378, 2015.

NASCIMENTO, F. H., FERNANDES SILVA, A., RANGEL, S. DE A. S. A. e BARBOZA DOS SANTOS, F. Avaliação visual rápida de rios urbanos. o caso do baixo curso da bacia hidrográfica do rio Reis Magos e do rio Jacaraípe, Espírito Santo. Caminhos De Geografia, 21(73), 492–505, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.14393/RCG217349673>. Acesso em: 20 de março de 2021.

OMS, 2021. Minamata convention on mercury. annotated bibliography of WHO information. Geneva. World Health Organization; 2021. License.CC BY-NC-SA 3.0 IGO.

OWEN, R. M. e MACKIN, J. E. Authigenic associations between selected rare earth elements and trace metals in lacustrine sediments. Environmental Earth Sciences, 3(3), 131-137, 1980. DOI: 10.1007/BF02473488.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PEDROTTI, A. Relação entre Atributos Físicos, Mineralogia da Fração Argila e Formas de Alumínio no Solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 27, n. 3, p. 1–9, 2003.

PRADO, M. A. C. Produção de biogás no tratamento dos efluentes líquidos de Coffea arabica L. em reator UASB para o potencial aproveitamento na secagem do café / Marco Antônio Calil Prado. -- Lavras. UFLA, 2006.

Prefeitura da Serra. Nova fonte de abastecimento de água para a Serra (REIS MAGOS). 2017. Disponível em. <http://www.serra.es.gov.br/site/publicacao/nova-fonte-de-abastecimento-de-agua-para-a-serra-reis-magos>. Acesso em: 19 de abril de 2017.

PIRES, A. C. D. Interação dos Metais Zn⁺² e Pb⁺² com os Constituintes Orgânicos

e Minerais de Solos de Curitiba, PR. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004.

PORTO, M. F. A.; FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; FRANÇA, M. S.; BRITES, A. P. Z.; MARIN, M. C. F. C; MACHADO, F. W.; CHELLA, M. R.; SÁ, J. F.; MASINI, L. (2007). Bacias Críticas. Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão. Curitiba. UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento. (FINEP/ CT-HIDRO). Projeto concluído.

QINGQUAN F., YUANBO Q., TONGBIN Z., KAINAN H. Environmental regulation policy, corporate pollution control and economic growth effect. Evidence from China; Environmental Challenges 5, 100244, 2021.

RATIÉ, BARAGANO; SIERRA, RIO C.; CHRASTNÝ, V. KOMÁREK; GALLEGU, JR Multiple pollution sources unravelled by environmental forensics techniques and multivariate statistics Journal of Hazardous Materials, 424, 2022.

Relatório Técnico da Etapa B (REB) do processo de Definição do Enquadramento e Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica Litoral Centro-Norte. AGERH 2020.

ROCHA, A. C. P. F. Materiais plásticos para a construção civil. Lisboa, LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil) - ICT – informação científica, 1990.

ROLDI, M. C.; SARMENTO-SOARES, L. M.; MARTINS-PINHEIRO, R. F. Peixes do córrego Valsugana Velha, afluente do rio Timbuí, bacia dos Reis Magos, Santa Teresa, Espírito Santo, Brasil M-ria - Bol. Mus. Biol. Mello Leitão (N. Sér.) 35.5-20, 2014.

RONCHI, G. Infografia. A Gazeta, Vitória, ES, 03-04, 1-6, 21/10/2015.

ROSE, A.W., HAWKS, H.E. AND WEBB, J.H. Geochemistry in Mineral Exploration. Academic Press, New York, 1979.

SANTOS A.; ALONSO E.; CALLEJÓN M.; JIMÉNEZ J.C. Distribution of Zn, Cd, Pb and Cu metals in groundwater of the Guadamar River. *Water, Air, & Soil Pollution*, 134, 273–283, 2002.

SALLES, R. C. Elementos Traço em Água e Sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (ES). Tese de doutorado. Universidade Federal Do Espírito Santo (Ufes), 2018.

SAUSSAYE, L.; HAMDOUN, H.; LELEYTER, L.; VAN VEEN, E.; COGGAN, J.; ROLLINSON, G.; MAHERZI, W.; BOUTOUIL, M.; BARAUD, F. Trace element mobility in a polluted marine sediment after stabilisation with hydraulic binders. *Marine Pollution Bulletin*, 110, p. 401–408, 2016.

SHENG, D., MENG, X., WEN, X., WU, J., YU, H. & WU, M. Contamination characteristics, source identification, and source-specific health risks of heavy metal(loid)s in groundwater of an arid oasis region in Northwest China. *Science of The Total Environment*, 841, 156733, 2022.

SMRZKA, D. ZWICKER, J. BACH, W. FENG, D., HIMMLER, T. CHEN, D. PECKMANN, J. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals. a review *Facies*, V. 65.4, 2019.

SIEPAK, M.; SOJKA, M. Application of multivariate statistical approach to identify trace elements sources in surface waters. a case study of Kowalskie and Stare Miasto reservoirs, Poland. *Environmental Monit. and Assessment*, 189, 8, 364, 2017.

Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 5. edição., revisão e ampliação. - Brasília, DF. Embrapa Solos, 2018.

SACKETT, D. K., DRAZEN, J. C., POPP, B. N., CHOY, C. A., BLUM, J. D. & JOHNSON M. W. Carbon, Nitrogen, and Mercury Isotope Evidence for the Biogeochemical History of Mercury in Hawaiian Marine Bottomfish. *Environmental Science and Technology*, 51 (23), 13976–13984, 2017.

SALDANHA, J.C.S. Análise da influência do Rio Santa Maria da Vitória na Baía de Vitória através da Modelagem Computacional. Uma Contribuição ao Processo de Enquadramento - Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental Universidade Federal do E. S., 2007.

SANIEWSKA, D., BEŁDOWSKA, M., SZYMCZAK, E., KULIŃSKI, K., BEŁDOWSKI, J., VOSS, M., PRYPUTNIEWICZ-FLIS, D. & BURSKA D. Processes affecting the transformation of mercury in the coastal zone in the vicinity of two river mouths in the southern Baltic Sea. *Marine Chemistry*, 238, 104065, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.104065>. Acesso em: 30 de maio de 2022.

SARMENTO-SOARES, L. M. & MARTINS-PINHEIRO, R. F. A fauna de peixes da bacia dos Reis Magos e microbacias de Serra, Espírito Santo, Brasil. *Boletim do Museu de Biologia Mello Leitão (N. Sér.)* 28.105-141, 2010.

SCHROEDER, W. H. & MUNTHE, J. Atmospheric mercury—An overview. *Atmospheric Environment*, 32 (5), 809–822, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8). Acesso em: 19 de abril de 2017.

SHEN, L. AMATULLI, G. SETHI, T. RAYMOND, P. DOMISCH, S. Estimating nitrogen and phosphorus concentration in streams and rivers across the Contiguous United States. *Pangaea*, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.899168>. Acesso em: 20 de março de 2021.

SOUZA, J. R., SIELSKI, L. H., KRAUSE, M., SOUZA, B. S., BRANDÃO, G. P., ALBINO, J., CARNEIRO, M. T. W. D. The influence of beach geology and morphodynamics on chemical pollution assessments following a mining accident. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113230, 2022.

TAN, İ.; ASLAN, E. Metal pollution status and ecological risk assessment in marine sediments of the inner Izmit Bay. *Regional Studies in Marine Science*, 33, 1–10, 2020.

TANNER, K. C., WINDHAM-MYERS, L., FLECK, J. A., TATE, K. W., MCCORD, S. A. & LINQUIST, B. A. The Contribution of Rice Agriculture to Methylmercury in Surface Waters. A Review of Data from the Sacramento Valley, California. *Journal of Environmental Quality*, 46, 133–142, 2017.

THOMANN, R.V. & MUELLER, J.A. Principles of surface water quality modeling and control. New York. Harper & How, 644, 1987.

TOMAZELLI, A. C., MARTINELLI, L. A., KRUG, F. J., SANTOS JR, D., RUFFINI, I., DE CAMARGO, P. B. & HORVAT, M. Mercury distribution in medium-size rivers and reservoirs of the Sao Paulo state (southeast Brazil). *Journal of Environmental Quality*, 36, 478–486, 2007.

TUZEN, M. Determinação de Metais Pesados no Solo, Cogumelos e Amostras de Plantas por Espectrometria de Absorção Atômica, *Microchemical Journal*, 74, 3, 289-297, 2003.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. Limnologia. Oficina de Texto. São Paulo, 2008.

United Nations Environment Programme-Chemicals. 2002. Global Mercury Assessment. UNEP Chemicals, Geneva. Global Mercury Assessment 2002 | UNEP - UN Environment Programme Watershed, Southern China. *Int J Environ Res Public Health*. 16(3), 336, 2019.

VERVLOET, R. J. H. M. Reflexão Crítica sobre a lei 10.179/2014 da “nova” política estadual de recursos hídricos do estado do Espírito Santo: Uma Visão Geográfica. *Revista do Programa de Pós-Graduação em Geografia e do Departamento de Geografia da UFES*, 109 – 119, 2017. ISSN 2175 -3709

WANG, L., HE, J., XIA, A.; CHENG, M., YANG, Q., DU, C., WEI, H., HUANG, X. ZHOU, Q. Toxic effects of environmental rare earth elements on delayed outward potassium channels and their mechanisms from a microscopic perspective. *Chemosphere*, 181, 690–698, 2017.

WALLSCHLÄGER, D., DESAI, M.V.M., SPENGLER, M., WINDMÖLLER, C.C. AND WILKEN, R.-D. How Humic Substances Dominate Mercury Geochemistry in Contaminated Floodplain Soils and Sediments. *Journal of Environmental Quality*, 27. 1044-1054, 1998. Disponível em: <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2020.

WEDEPOHL, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59. 1,217-1,239. doi. 10.1016/0016-7037(95)00038-2. Disponível em: <http://reports.weforum.org/global-risks-2015/> acesso em: 04 de maio de 2017.

WORLD BANK. 2018. The World Bank Annual Report 2018. Washington, DC: World Bank. © World Bank.

Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30326> License: CC BY-NC-ND 3.0 IGO. Acesso em: 20 de março de 2021.

YUAN H.; XIN L.; YU C.; WEI, L.; Industrial agglomeration externalities, local governments' competition and environmental pollution. Evidence from Chinese prefecture-level cities *Journal of Cleaner Production* V. 277. 2020.

ZHANG, H. H., LI, F. B., WU, Z. F., LI, D. Q., XU, D. R. e YUAN, H. X. Baseline Concentrations and Spatial Distribution of Trace Metals in Surface Soils of Guangdong Province, China. *Journal of Environmental Quality*, 37, 1752–1760, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0531>. Acesso em: 19 de abril de 2017.

ZIBRET, G. and ROKAVEC, D. Household dust and street sediment as an indicator of recent heavy metals in atmospheric emissions. a case study on a previously heavily contaminated area. *Environmental Earth Sciences*, 61, 443– 453, 2010.

Apêndice 1

Tabela S1. Concentrações dos elementos dissolvidos e totais nas amostras de água.

(continua)

Estação de amostragem	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn
F1T1	0,73 ±0,003	<0,0086	0,031 ± 0,002	4,67 ±0,75	4,63 ±0,89	248,33 ±37,25	<0,95	0,15 ±0,002	<0,019	1,37 ±0,03	0,99 ±0,001
T1T1	0,23 ±0,002	<0,0086	0,19 ± 0,002	3,15 ±0,22	5,90 ±0,92	22,72 ±2,04	4,70 ±1,22	0,87 ±0,002	<0,019	0,90 ±0,20	0,51 ±0,002
F2T1	0,15 ±0,003	0,010 ± 0,0003	0,27 ± 0,0003	2,01 ±0,12	7,30 ±1,23	2771,24 ±387,94	54,24 ±5,34	0,97 ±0,002	0,94 ±0,002	1,95 ±0,67	4,12 ±0,003
T2T1	<0,12	0,024 ± 0,0022	0,11 ± 0,0012	2,10 ±0,09	24,77 ±3,6	2156,11 ±323,4	31,01 ±4,23	1,39 ±0,08	0,89 ±0,003	0,54 ±0,02	5,87 ±1,22
RM1T1	<0,12	<0,0086	0,51 ± 0,0031	0,74 ±0,03	3,085 ±0,24	2872,25 ±258,48	55,88 ±8,98	0,29 ±0,003	<0,019	3,07 ±1,02	6,38 ±1,22
RM2T1	<0,12	<0,0086	0,12 ± 0,001	3,94 ±0,35	1,96 0,06	1337,27 ±188,91	26,19 ±3,72	0,58 ±0,002	<0,019	4,31 ±1,67	2,72 ±0,76
RM3T1	10,62 ±0,82	<0,0086	0,43 ± 0,004	54,95 ±8,29	525,74 ±68,25	3428,71 ±617,04	35,98 ±3,89	3,69 ±1,07	0,17 ±0,002	6,78 ±1,23	2,53 ±0,78
RM4T1	40,57 ± 3,12	1,64 ± 0,003	1,78 ± 0,002	444,37 ±54,02	1035,67 ±144,9	5949,77 ±884,67	12,49 ±2,05	5,43 ±1,55	<0,019	1,78 ±0,04	0,24 ±0,003
RM5T1	61,54 ± 2,22	<0,0086	0,69 ± 0,03	577,25 ±67,87	1157,00 ±127,27	4068,77 ±816,67	13,10 ±2,13	<0,030	<0,019	0,23 ±0,002	<0,15
F1T2	<0,12	0,65 ± 0,005	0,63 ± 0,001	<0,17	0,14 ±0,003	106,18 ±15,91	<0,95	0,14 ±0,002	<0,019	0,028 ±0,002	0,88 ±0,003
T1T2	<0,12	0,44 ± 0,001	0,63 ± 0,02	<0,17	0,42 ±0,002	20,61 ±2,78	4,59 ±0,97	1,10 ±0,002	<0,019	1,77 ±0,031	2,14 ±0,09
F2T2	<0,12	0,76 ± 0,003	0,13 ±0,01	<0,17	0,36 ±0,002	556,78 ±94,53	43,78 ±5,67	0,33 ±0,012	<0,019	1,56 ±0,08	0,32 ±0,002
T2T2	<0,12	0,40 ± 0,0002	0,13 ±0,02	<0,17	0,25 ±0,001	836,42 ±167,26	34,11 ±5,56	0,27 ±0,001	<0,019	5,26 ±1,23	0,58 ±0,03
RM1T2	3,63 ± 0,08	<0,0086	0,15 ±0,02	<0,17	22,64 ±2,03	3002,99 ±420,28	47,75 ±3,89	0,22 ±0,002	<0,019	1,79 ±0,44	1,092 ±0,08
RM2T2	4,12 ± 0,07	<0,0086	0,14 ±0,01	1,81 0,02	35,043 ±2,89	1506,11 ±256,02	40,17 ±4,74	0,10 ±0,003	<0,019	0,64 ±0,002	0,57 ±0,006
RM3T2	18,89 ± 1,34	<0,0086	0,47 ±0,003	144,03 ±10,12	426,70 ±29,82	3601,43 ±612,33	38,49 ±12,12	2,60 ±0,51	<0,019	<0,028	0,15 ±0,003
RM4T2	85,79 ± 3,47	<0,0086	0,92 ±0,004	222,06 ±22,03	1281,27 ±204,96	3043,70 ±423,23	5,55 ±1,89	4,88 ±1,22	<0,019	<0,028	0,15 ±0,002
RM5T2	106,59 ± 5,13	<0,0086	1,18 ±0,03	254,55 ± 19,99	3555,28 ±633,9	2109,69 ±189,81	6,55 ±1,45	<0,030	<0,019	<0,028	0,15 ±0,002
F1T3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	0,60 ±0,004	59,24 ±6,49	<0,95	3,02 ±0,88	<0,019	<0,028	0,15 ±0,003

(continua)

RM3D1	9,58 ± 0,22	<0,0086	0,41 ± 0,023	50,00 ± 6,53	373,88 ±102,22	1903,86 ±285,43	2,96 ±0,36	2,94 ±1,02	<0,019	0,073 ±0,003	<0,15
RM4D1	36,96 ± 1,26	1,13 ± 0,039	1,56 ± 0,054	346,91 ± 10,58	624,54 ±133,04	3119,96 ±436,66	<0,95	2,67 ±0,98	<0,019	0,083 ±0,003	<0,15
RM5D1	42,20 ± 1,65	<0,0086	0,65 ± 0,046	577,25 ± 30,62	910,97 ±98,98	3385,72 ±541,71	<0,95	<0,030	<0,019	0,083 ±0,003	<0,15
F1D2	<0,12	0,018 ± 0,00064	0,038 ± 0,0017	<0,17	<0,046	43,52 ±2,82	<0,95	<0,030	<0,019	<0,028	0,67 ±0,02
T1D2	<0,12	0,026 ± 0,0012	0,22 ± 0,014	<0,17	0,36 ±0,004	17,67 ±1,89	2,26 ±0,32	<0,030	<0,019	0,16 ±0,004	1,18 ±0,05
F2D2	<0,12	<0,0086	0,095 ± 0,0054	<0,17	0,16 ±0,002	361,99 ±53,55	33,06 ±2,15	0,046 ±0,003	<0,019	<0,028	<0,15
T2D2	<0,12	<0,0086	0,084 ± 0,0029	<0,17	0,13 ±0,003	639,73 ±127,81	27,071 ±1,98	0,080 ±0,004	<0,019	<0,028	<0,15
RM1D2	<0,12	<0,0086	0,062 ± 0,0052	<0,17	0,51 ±0,02	863,15 ±146,71	20,071 ±2,03	0,11 ±0,003	<0,019	<0,028	<0,15
RM2D2	4,00 ± 0,14	<0,0086	0,050 ± 0,0022	1,42 ± 0,031	19,77 ±2,09	631,25 ±113,58	19,95 ±1,98	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
RM3D2	5,03 ± 0,28	<0,0086	<0,023	16,81 ± 1,14	340,92 ±65,65	937,15 ±103,07	8,71 1,83	2,56	<0,019	<0,028	<0,15
RM4D2	76,06 ± 3,42	<0,0086	0,90 ± 0,079	205,54 ± 20,12	825,19 ±132,76	1897,74 ±170,73	<0,95	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
RM5D2	96,98 ± 6,21	<0,0086	1,11 ± 0,026	235,43 ± 18,55	1500,30 ±201,23	1732,77 ±202,11	0,98 ±0,003	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
F1D3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	<0,046	33,72 ±2,98	<0,95	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
T1D3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	0,25 ±0,002	21,62 ±2,56	10,98 ±1,06	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
F2D3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	<0,046	607,36 ±120,98	2,05 ±0,05	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
T2D3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	0,53 ±0,03	761,00 ±38,05	42,07 ±4,87	<0,030	<0,019	<0,028	<0,15
RM1D3	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	0,63 ±0,05	2367,29 ±189,36	10,25 ±0,87	0,14 ±0,003	<0,019	0,20 ±0,02	<0,15
RM2D3	0,40 ± 0,0048	<0,0086	0,087 ± 0,0041	1,27 ± 0,035	1,18 ±0,19	983,14 ±147,25	14,17 ±1,33	0,15 ±0,006	<0,019	0,19 ±0,01	<0,15
RM3D3	7,36 ± 0,15	<0,0086	<0,023	25,63 ± 4,56	170,28 ±22,10	704,81 ±126,9	25,73 ±2,65	<0,030	<0,019	2,50 ±0,12	<0,15
RM4D3	36,61± 1,17	<0,0086	0,49 ± 0,028	229,64 ± 16,10	984,21 ±167,89	994,30 ±139,35	23,31 ±2,66	0,037 ±0,004	<0,019	2,12 ±0,67	<0,15
RM5D3	34,62 ± 1,80	<0,0086	<0,023	364,60 ± 24,72	964,39 ±211,10	1240,14 ±148,87	<0,95	2,97 ±1,22	<0,019	2,10 ±0,48	<0,15
F1D4	<0,12	<0,0086	<0,023	<0,17	0,70 ±0,02	29,87 ±1,98	<0,95	<0,030	<0,019	0,10 ±0,03	<0,15
T1D4	<0,12	<0,0086	0,060 ± 0,0041	<0,17	3,21 ±1,09	25,29 ±2,02	1,96 ±0,04	<0,030	<0,019	0,086 ±0,003	<0,15

F2D4	<0,12	<0,0086	0,14 ± 0,011	<0,17	0,73 ±0,02	135,42 ±8,67	23,63 ±3,08	0,034 ±0,003	0,45	0,11 ±0,003	<0,15
T2D4	<0,12	<0,0086	0,062 ± 0,0047	<0,17	2,10 ±0,03	551,52 ±22,71	48,74 ±8,67	0,15 ±0,003	<0,019	0,073 ±0,002	0,70 ±0,003
RM1D4	<0,12	<0,0086	0,081 ± 0,0014	<0,17	0,070 ±0,01	458,93 ±30,11	26,12 ±2,34	0,067 ±0,002	<0,019	0,063 ±0,002	<0,15
RM2D4	<0,12	<0,0086	0,10 ± 0,0024	<0,17	0,18 ±0,002	394,42 ±37,67	42,27 ±8,45	0,14 ±0,003	<0,019	0,087 ±0,003	<0,15
RM3D4	4,58 ± 0,36	<0,0086	<0,023	46,88 ±12,56	151,14 ±13,12	587,76 ±117,23	22,77 ±2,53	<0,030	<0,019	1,42 ±0,004	<0,15
RM4D4	43,02 ± 1,94	<0,0086	<0,023	136,11 ±20,12	211,48 ±28,23	732,51 ±80,52	4,65 ±1,23	<0,030	<0,019	1,39 ±0,003	<0,15
RM5D4	82,96 ± 6,47	<0,0086	<0,023	166,053 ±12,89	478,16 ±78,90	1156,70 ±150,28	1,44 ±0,03	<0,030	<0,019	1,34 ±0,002	<0,15