

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

**MODELAGEM DE METAIS TRAÇO EM UM SISTEMA ESTUARINO SOB  
INFLUÊNCIA DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA**

Franciane Entringer Curbani

Vitória  
2022

Franciane Entringer Curbani

**MODELAGEM DE METAIS TRAÇO EM UM SISTEMA ESTUARINO SOB  
INFLUÊNCIA DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA**

Tese de Doutorado apresentada ao  
*Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental do Centro  
Tecnológico da Universidade Federal  
do Espírito Santo*, para o Grau de  
Doutora em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Julio Tomás Aquije  
Chacaltana, Dr.

Vitória

2022

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

---

C975 m Curbani, Franciane Entringer, 1986-  
Modelagem de metais traço em um sistema estuarino sob influência de deposição atmosférica / Franciane Entringer Curbani. - 2022.  
147 f. : il.

Orientador: Julio Tomás Aquije Chacaltana.  
Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Estuários. 2. Sedimentos. 3. Atmosfera. 4. Transporte de sedimentos. 5. Metais pesados. 6. Arsênio. I. Chacaltana, Julio Tomás Aquije. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

# MODELAGEM DE METAIS TRAÇO EM UM SISTEMA ESTUARINO SOB INFLUÊNCIA DE DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

**Franciane Entringer Curbani**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Julio Tomás Aquije Chacaltana  
Orientador - PPGEA/CT/UFES

---

Prof. Dr. José Antônio Tosta dos Reis  
Examinador Interno – PPGEA/CT/UFES

---

Prof. Dr. Bruno Furieri  
Examinador Interno – PPGEA/CT/UFES

---

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto  
Examinador Externo – PPGOAM/UFES

---

Prof. Dr. Levi Pompermayer Machado  
Examinador Externo – PPGEA/UNESP

Elisa Valentim Goulart  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória/ES, 30 de setembro de 2022

Av. Fernando Ferrari, 514 Campus Universitário, Goiabeiras - Vitória - ES - CEP 29075-910 - Tel. (27) 3335 2324 - Ramal \*9510.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, professor Dr. Julio Tomás Aquije Chacaltana, pelos ensinamentos, incentivo e amizade ao longo dos anos de orientação.

Ao Kaio, por dividir a vida pessoal, acadêmica e profissional.

A minha família. Ao meu irmão Flávio, pelo apoio ao longo de toda a vida e na pesquisa. A minha mãe Maria Helena, ao meu irmão Felipe, a Marita e ao Davi.

A professora Dra. Jane Méri Santos e ao Núcleo de Pesquisa em Qualidade do Ar do PPGEA/UFES, por disponibilizarem os dados atmosféricos essenciais para o desenvolvimento desta tese.

Ao professor Dr. José Antonio Tosta dos Reis, membro da banca examinadora, pelas sugestões e críticas enriquecedoras deste trabalho, e pelas valiosas orientações fornecidas ao longo da pós-graduação. Aos professores Dr. Renato Rodrigues Neto, Dr. Levi Pompermayer Machado e Dr. Bruno Furieri, pelo aceite em compor a banca examinadora e pelas importantes contribuições para este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFES, a Coordenadora, professora Dra. Elisa Valentim Goulart, e a Secretária, Shanna Pavan.

A Agência Estadual de Recursos Hídricos (AGERH) e ao Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), pela disponibilização de dados essenciais à realização deste estudo.

A CAPES, pela concessão de bolsa de estudo.

Agradeço a todos pesquisadores do Laboratório de Simulação de Escoamento com Superfície Livre (LABESUL), especialmente ao prof. Dr. Julio T. A. Chacaltana, Kaio C. Lacerda, Leonardo C. de Jesus, Fernando Túlio C. Barreto, Fábio P. Piccoli e Gregório Luiz G. Teixeira, que participaram do meu desenvolvimento acadêmico e também propiciaram grande crescimento pessoal ao longo dos anos de convivência e amizade.

## RESUMO

Nessa tese foram utilizados modelo hidrodinâmico e modelo de qualidade da água baseado em processos para estudo do comportamento dos (semi)metais traço As e Cr no Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV), incluindo a entrada via deposição atmosférica. O SEIV está situado em região sob influência de emissões atmosféricas, com presença de indústrias siderúrgicas e de pelotização de minério de ferro, e portos que estão entre os mais movimentados do mundo. O modelo de metais considerou os processos de sorção com sedimentos, sedimentação e ressuspensão. A variação do coeficiente de partição  $K_D$  para As e Cr entre sedimentos suspensos (SS) e água foi considerada a partir de reprofunções para o coeficiente de partição. Foi quantificada a influência da deposição atmosférica nas concentrações de As e Cr no sedimento superficial nas escalas de tempo de 25, 50 e 100 anos, estimada a partir da simulação de um ano de referência (2010). Os valores de  $K_D$  As-SS (55,02 – 75,46 m<sup>3</sup>/kg) e Cr-SS (109,60 – 146,80 m<sup>3</sup>/kg) encontrados estiveram dentro da faixa observada em ambientes estuarinos. Foram identificadas regiões críticas para a deposição de metais traço no sedimento superficial no estuário superior, áreas marginais e correspondentes às áreas de manguezal, além da região marinha interna. As maiores tensões de cisalhamento de fundo ocorreram associadas às máximas amplitudes da maré de sizígia, promovendo aumento dos fluxos de ressuspensão de As e Cr a partir da camada de sedimento superficial. Em condições de vazões extremamente altas ocorreu aumento do  $K_D$ , com aumento dos sedimentos suspensos e da fração particulada dos (semi)metais na água. A maior influência da deposição atmosférica para as concentrações de As e Cr no sedimento superficial foi verificada na região superior estuarina, seguida da região marinha interna. Nas escalas de tempo avaliadas, não foram identificadas mudanças dos níveis de qualidade do sedimento para As e Cr devido à deposição atmosférica, considerando o *Effects Range-Low* (ERL). Mantidas as condições de deposição atmosférica e as configurações dos modelos implementados, áreas do SEIV podem ser expostas a níveis de toxicidade para a biota aquática para As, mas não condicionadas pela deposição atmosférica em 25, 50 e 100 anos. Níveis elevados de As nos sedimentos superficiais do SEIV requerem estudos para identificação de fontes de contaminação por metais traço. São necessárias mais pesquisas correlacionando a poluição atmosférica e poluição aquática, uma vez que poucos estudos abordam essa via de contaminação.

**Palavras-chave:** metais traço, estuário, qualidade do sedimento, deposição atmosférica, modelagem numérica, equilíbrio de partição.

## ABSTRACT

In this thesis a hydrodynamic model and a process-based water quality model were used to study the behavior of the trace (semi)metals As and Cr in the Vitória Island Estuarine System (VIES), including the entry via atmospheric deposition. The SEIV is located in a region under the influence of atmospheric emissions, with the presence of steel and iron ore pelletizing industries, and ports that are among the busiest in the world. The metal model considered the processes of sorption of metals to suspended sediments, sedimentation and resuspension. The spatio-temporal variability of the partition coefficient  $K_D$  for As and Cr between suspended sediments (SS) and water was considered through reprofuctions for the partition coefficients. The influence of atmospheric deposition on As and Cr concentrations in surface sediment was quantified on time scales of 25, 50 and 100 years, estimated from the simulation of a reference year (2010). The values found of  $K_D$  As-SS (55.02 – 75.46 m<sup>3</sup>/kg) and Cr-SS (109.60 – 146.80 m<sup>3</sup>/kg) were within the range observed in estuarine environments. Critical regions were identified for the deposition of trace metals in the surface sediment in the upper estuary, marginal areas and corresponding to mangrove areas, in addition to the inner marine region. The highest bottom shear stresses occurred associated with the maximum amplitudes of the spring tide, promoting an increase in the resuspension fluxes of As and Cr from the surface sediment layer. Under extremely high flow conditions, there was an increase in  $K_D$ , with an increase in suspended sediments and in the particulate fraction of (semi)metals in the water. The greatest influence of atmospheric deposition on As and Cr concentrations in the surface sediment was observed in the upper estuarine region, followed by the inner marine region. No changes were identified in the sediment quality levels for As and Cr due to atmospheric deposition in the evaluated time scales considering the Effects Range-Low (ERL). Keeping the atmospheric deposition and the settings of the implemented models, SEIV areas can be exposed to levels of toxicity for the aquatic biota for As, but not conditioned by atmospheric deposition in 25, 50 and 100 years. High levels of As in SEIV surface sediments require studies to identify sources of trace metal contamination. More research is needed correlating air pollution and water pollution, since only a few studies address this route of contamination.

**Keywords:** trace metals, estuary, sediment quality, atmospheric deposition, numerical modeling, equilibrium partitioning.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Caminhos dos principais processos que controlam a especiação de metais traço em sistemas aquáticos, no que se refere ao intercâmbio de metais entre água e sedimentos. Adaptado de Santschi et al. (1997). .....	32
Figura 2 - Área de estudo: Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV). Water channel: canais; storm sewer (point source): galerias de água pluvial e canais (fontes pontuais); monitoring stations (estações de monitoramento); river (rio). L4-VIES: domínio relativo ao Vitória Island Estuarine System (VIES) .....	49
Figura 3 - Sistema de grades aninhadas da modelagem hidrodinâmica (L1, L2, L3 e L4 – SEIV). .....	58
Figura 4 - Grade computacional do domínio L4-SEIV sobreposta à batimetria. ....	58
Figura 5 - Variáveis de estado e processos considerados nos modelos numéricos hidrodinâmico e da qualidade da água e do sedimento para a modelagem dos (semi)metais traço. ....	65
Figura 6 - Percentual de silte no sedimento superficial considerado na confecção das condições iniciais. ....	90
Figura 7: Séries temporais de elevação e de magnitude das correntes medidas (vermelho) e modeladas (preto). ....	93
Figura 8: Salinidade medida (superfície, fundo e média de superfície-fundo) e modelada para os pontos de amostragem na Baía de Vitória P1 (S1) a P23 (S23). MAE entre média de superfície-fundo e salinidade modelada 2DH = 1,366. MAPE = 4,35%. ....	94
Figura 9: Temperatura medida (superfície, fundo e média de superfície-fundo) e modelada para os pontos de amostragem na Baía de Vitória P1 (S1) a P23 (S23). MAE entre média de superfície-fundo e temperatura modelada 2DH = 0,476° C. MAPE = 1,96%. ....	95
Figura 10 - $K_D$ As-SS ( $m^3/kg$ ) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior). ....	97
Figura 11 - $K_D$ Cr-SS ( $m^3/kg$ ) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior). ....	98
Figura 12 - Salinidade em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior). ....	99
Figura 13 - Oxigênio dissolvido (mg/l) em instante de máxima elevação da maré de	

sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior). .....	100
Figura 14 - Sedimentos suspensos (mg/l) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior). .....	101
Figura 15 - $K_D$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região superior do estuário. ....	104
Figura 16 - $K_D$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região média do estuário. ....	105
Figura 17 - $K_D$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região inferior do estuário. ....	106
Figura 18 - Variação de massa (final - inicial) de As na camada de sedimento superficial ( $g/m^2$ ). Cenário AtmDep. ....	107
Figura 19 - Variação de massa (final - inicial) de Cr na camada de sedimento superficial ( $g/m^2$ ). Cenário AtmDep. ....	108
Figura 20 - Diferença de massa final de As na camada de sedimento superficial ( $g/m^2$ ) entre os cenários AtmDep e AtmDep0. ....	109
Figura 21 - Diferença de massa final de Cr na camada de sedimento superficial ( $g/m^2$ ) entre os cenários AtmDep e AtmDep0. ....	110
Figura 22 - Diferença de concentração final de As na camada de sedimento superficial (mg/kg) entre os cenários AtmDep e AtmDep0. ....	110
Figura 23 - Diferença de concentração final de Cr na camada de sedimento superficial (mg/kg) entre os cenários AtmDep e AtmDep0. ....	111
Figura 24 - Cálculo da evolução temporal da contribuição da deposição atmosférica para as concentrações de As na camada de sedimento superficial (mg/kg) para 1, 25, 50 e 100 anos. São mostradas as concentrações acima do ERL (8,2 mg/kg). .	114
Figura 25 - Cálculo da evolução temporal da contribuição da deposição atmosférica para as concentrações de Cr na camada de sedimento superficial (mg/kg) para 1, 25, 50 e 100 anos. Não ocorrem concentrações acima do ERL (81 mg/kg). ....	115
Figura 26 - As na água (mg/l) em instante crítico. Cenário AtmDep. ....	117
Figura 27 - Cr na água (mg/l) em instante crítico. Cenário AtmDep. ....	117
Figura 28 - As no sedimento superficial (mg/kg) no instante final da simulação (31-dez). Cenário AtmDep. ....	118
Figura 29 - Cr no sedimento superficial (mg/kg) no instante final da simulação (31-dez). Cenário AtmDep. ....	118
Figura 30 - Fluxo de ressuspensão de As da camada de sedimento superficial	

(g/m <sup>2</sup> /d) modelado na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV. ....	120
Figura 31 - Fluxo de ressuspensão de Cr da camada de sedimento superficial (g/m <sup>2</sup> /d) modelado na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV. ....	120
Figura 32 - Concentração total de As na água (mg/l) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV. ....	121
Figura 33 - Concentração total de Cr na água (mg/l) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV. ....	121
Figura 34 - Tensão de cisalhamento de fundo (N/m <sup>2</sup> ) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV. ....	122
Figura 35 - Concentração de As total na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.....	123
Figura 36 - Concentração de Cr total na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.....	123
Figura 37 - Concentração de As adsorvido aos sedimentos suspensos (mg/kg) modelada na estação S23 na região inferior estuarina. ....	124
Figura 38 - Concentração de Cr adsorvido aos sedimentos suspensos (mg/kg) modelada na estação S23 na região inferior estuarina. ....	124
Figura 39 - Concentração de As dissolvido na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.....	125
Figura 40 - Concentração de Cr dissolvido na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.....	125
Figura 41 - K <sub>D</sub> As-SS (m <sup>3</sup> /kg) modelado na estação S23 na região inferior estuarina. ....	126
Figura 42 - K <sub>D</sub> Cr-SS (m <sup>3</sup> /kg) modelado na estação S23 na região inferior estuarina. ....	126
Figura 43 - Concentração de sedimentos suspensos (SS) (m <sup>3</sup> /kg) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limiares de efeito baixo dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002). .....	34
Tabela 2 – Limiares de efeito médio dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002). .....	35
Tabela 3 – Limiares de efeito extremo dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002). .....	36
Tabela 4 - Valores de referência para concentrações de As e Cr no sedimento (BRASIL, 2012). Valores expressos em peso seco.....	36
Tabela 5 - SQGs para metais no Sistema Estuarino de Santos obtidos por Choueri et al. (2009). Todas as concentrações são expressas em mg/kg de sedimento seco. Adaptado de Choueri et al. (2009). .....	37
Tabela 6 - SQGs para metais no Sistema Estuarino de Paranaguá obtidos por Choueri et al. (2009). Todas as concentrações são expressas em mg/kg de sedimento seco. Adaptado de Choueri et al. (2009). .....	38
Tabela 7 - Fontes de emissão de metais para a atmosfera na RGV (SANTOS; REIS JR., 2011): As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn; e fontes gerais de Cd para atmosfera (WHO, 2007). .....	46
Tabela 8: Números de Stanton e de Dalton encontrados na literatura por Twigt (2006). .....	55
Tabela 9 - Características do sistema de grades aninhadas.....	59
Tabela 10: Vazões médias dos pequenos tributários da Baía de Vitória. Os valores foram obtidos ao longo de um ciclo de maré de sizígia.....	61
Tabela 11 - Subgrupos de modelagem de metais no módulo D-WAQ (DELTARES, 2019b). .....	66
Tabela 12 - Variáveis de estado e coeficientes dos processos no módulo D-Water Quality. ....	69
Tabela 13 - Variáveis de estado e coeficientes de processos utilizados (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021). .....	81
Tabela 14 - Condições iniciais para a modelagem de oxigênio dissolvido (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021). .....	81
Tabela 15 - Condições de contorno para a modelagem de oxigênio dissolvido (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021). .....	82

Tabela 16 - Estimativas de cargas de BOD e amônia a partir das fontes pontuais, canais e galerias. ....	82
Tabela 17 - Parâmetros de processos do cálculo da sedimentação e erosão. ....	84
Tabela 18 - Tipos de condições iniciais adotadas para o modelo de metais e sedimentos. ....	87
Tabela 19 - Dados utilizados para confecção das condições iniciais das variáveis na água. Base de Dados: IEMA (2011).....	88
Tabela 20 - Dados utilizados para confecção das condições iniciais das variáveis no sedimento superficial. Concentrações expressas em peso seco. Base de Dados: IEMA (2011). ....	89
Tabela 21 - Condições de contorno no modelo de metais e sedimentos (Delft3D-WAQ). Substâncias em D-WAQ: fAtmDep(As,Cr) - fluxo de deposição atmosférica de As e Cr em g/m <sup>2</sup> /d; IM(i) - fração de sedimento suspenso (i) em g/m <sup>3</sup> . ....	91
Tabela 22 - Dados mensais de fluxo de deposição atmosférica de Arsênio e Cromo impostos no contorno água-atmosfera. Valores obtidos a partir dos dados de %massa e deposição atmosférica mensal das estações M4 – Enseada e M3 – Senac, disponibilizados por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011). ....	92
Tabela 23 - Contribuições máximas nas concentrações de As e Cr no sedimento superficial (mg/kg) resultantes da deposição atmosférica para regiões estuarinas e marinha em 25, 50 e 100 anos. ....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AET	Apparent effects thresholds
AGERH	Agência Estadual de Recursos Hídricos
AtmDep	Cenário de simulação com deposição atmosférica de metais
AtmDep0	Cenário de simulação sem deposição atmosférica de metais
BES	Baía do Espírito Santo
BV	Baía de Vitória
CEC	Capacidade de troca catiônica
DHN	Diretoria de Hidrografia e Navegação
EqP	Equilíbrio de partição
ERL	Effects range low
ERM	Effects range median
HLES	Horizontal Large Eddy Simulation
HYCOM/ NCODA	HYbrid Coordinate Ocean Model/ Navy Coupled Ocean Data Assimilation
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LABESUL	Laboratório de Simulação de Escoamentos com Superfície Livre
MAE	Erro absoluto médio
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
PEL	Probable effects level
PIXE	General Ionex Corporation Particle-Induced X-ray emission
PM	Material particulado atmosférico
RGV	Região da Grande Vitória
RMV	Região Metropolitana de Vitória
SEIV	Sistema Estuarino da Ilha de Vitória
SMV	Santa Maria da Vitória
SPM	Material particulado sedimentável
SQGs	Sediment Quality Guidelines
TEL	Threshold effect level
TEs	Elementos traço dissolvidos
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

## LISTA DE SÍMBOLOS

$P$	Pressão
$P_{atm}$	Pressão atmosférica
$g$	Aceleração da gravidade
$\rho$	Massa específica da água
$H$	Profundidade total
$\sigma$	Sistema de coordenadas
$d$	Profundidade abaixo de um plano de referência
$f$	Parâmetro de Coriolis
$F_{u,v}$	Componentes $x$ e $y$ das forças externas
$u, v, w$	Componentes $x, y, z$ da velocidade
$\nu_v$	Viscosidade turbulenta
$\zeta$	Elevação da superfície livre acima do nível de referência
$q_{in}$	Fonte local por unidade de volume
$q_{out}$	Sumidouro local por unidade de volume
$Pr$	Precipitação
$E$	Evaporação
$P_u$	Componente $x$ do gradiente de pressão
$P_v$	Componente $y$ do gradiente de pressão
$\omega$	Velocidade vertical no sistema de coordenadas $\sigma$
$w$	Velocidade vertical no sistema de coordenadas cartesiano
$Q$	Contribuições por unidade de área
$\lambda_d$	Processos de decaimento de primeira ordem
$S$	Termos de fonte e sumidouro
$c$	Concentração da massa
$D_H$	Difusividade horizontal
$D_v$	Difusividade vertical
$\nu_V$	Viscosidade vertical
$\nu_H$	Viscosidade horizontal
$\nu$	Coeficiente de viscosidade turbulenta
$D$	Coeficiente de difusividade turbulenta

$c_h$	Número de Stanton
$c_e$	Número de Dalton
$\tau_{bx}$	Componente $x$ da tensão de cisalhamento de fundo
$\tau_{by}$	Componente $y$ da tensão de cisalhamento de fundo
$R$	Invariante de Riemann
$U$	Velocidade normal ao contorno
$\eta$	Elevação da superfície
$h$	Profundidade medida a partir do nível médio
$r$	Coefficiente de correlação de Pearson
MAE	Erro absoluto médio
RMS	Erro médio quadrático
$Id$	Índice de concordância de Wilmott
$P_i$	Valor modelado para cada tempo $i$
$O_i$	Valor medido para cada tempo $i$
$n$	Quantidade de dados
$S_p$	Desvio padrão dos valores modelados $P_i$
$S_o$	Desvio padrão dos valores medidos $O_i$
$M_i^t$	Massa no início do passo de tempo
$M_i^{t+\Delta t}$	Massa no final do passo de tempo
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{Tr}$	Varição de massa no tempo devido ao transporte
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{PF}$	Varição de massa no tempo devido aos processos
$\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_S$	Varição de massa devido às fontes
fAtmDepAs	Fluxo de deposição atmosférica de As
fAtmDepCr	Fluxo de deposição atmosférica de Cr
IM1	Fração de sedimento
ZSedIM1	Fluxo de sedimentação de ordem zero para IM1
VSedIM1	Velocidade de sedimentação para IM1
TaucSIM1	Tensão de cisalhamento crítica para sedimentação de IM1
PORS1	Porosidade da camada de sedimento S1
RHOIM1	Densidade do sedimento IM1
ZResDM	Fluxo de ressuspensão de ordem zero

VResDM	Velocidade de ressuspensão de primeira ordem
TaucRS1D M	Tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão
MinDepth	Profundidade mínima para sedimentação/ressuspensão
IM1S1	Fração de sedimento na camada de sedimento S1
Rough	Rugosidade de fundo
Manncoef	Coeficiente de Manning
KdAsIM1S1	Coeficiente de partição As-IM1 na camada de sedimento S1
KdCrIM1S1	Coeficiente de partição Cr-IM1 na camada de sedimento S1
KdAsIM1	Coeficiente de partição As-IM1 na água
KdCrIM1	Coeficiente de partição As-IM1 na água
Temp	Temperatura da água
Salinity	Salinidade
TauFlow	Tensão de cisalhamento de fundo
<i>Calg/poc</i> <i>/doc</i>	Concentrações de biomassa de algas, matéria orgânica particulada morta e matéria orgânica dissolvida
<i>Cim<sub>i</sub></i>	Concentração de sedimentos
<i>falg/poc</i> <i>/doc</i>	Frações de metais adsorvidos a algas, matéria orgânica particulada morta e matéria orgânica dissolvida
<i>fim<sub>i</sub></i>	Fração de metais adsorvidos à fração de sedimento <i>i</i>
<i>fdf</i>	Fração de metal dissolvida livre
<i>Kpalg</i> <i>/poc'</i>	Coeficientes de partição para algas e matéria orgânica particulada morta
<i>Kpim'<sub>i</sub></i>	Coeficiente de partição para a fração de sedimento <i>i</i>
<i>Xdoc</i>	Eficiência de adsorção do DOC em relação ao POC
$\phi$	Porosidade
<i>Rsorp</i>	Taxa de sorção
$\Delta t$	Passo de tempo do modelo
<i>Chmt'</i>	Concentração de metal total
<i>Chmp'</i>	Concentração de metal particulado
<i>Chmdf</i>	Concentração de metal dissolvido livre
<i>Chmdoc</i>	Concentração de metal adsorvida ao DOC
<i>Chmd</i>	Concentração total de metal dissolvido

$Chmp$	Concentração de metal particulado
$Chmim_i$	Concentração de metal adsorvido ao sedimento
$Chmpoc$	Concentração de metal adsorvido ao POC
$Chmalg$	Concentração de metal adsorvido a algas
$Crdf'$	Concentração de cromo dissolvido livre
$Mw$	Peso molecular do cromo
$Crfr'_m$	Concentração molar de íon livre de cromo
$\log KCr_{1,2,3}$	Três constantes de equilíbrio para a complexação hidroxila do cromo
$OH$	Concentração de hidroxila
$IAP$	Produto de atividade iônica
$\log KCrS$	Constante de equilíbrio de solubilidade para hidróxido de cromo
$SOL$	Produto de solubilidade
$Crfr_m$	Concentração molar de íon livre de cromo
$Crdf_m$	Concentração molar de cromo dissolvido livre
$Crdf$	Concentração de cromo dissolvido livre
$fcor$	Fator de correção
$fpr$	Fração precipitada
$K_{p_0}$	Coeficiente de partição de referência
$K_{pim_i}$	Coeficiente de partição relativo à fração de sedimento $i$
$ALK$	Alcalinidade
$Ccl$	Concentração de cloreto
$CE_i$	Capacidade de troca catiônica ou aniônica
$DOC$	Concentração de carbono orgânico dissolvido
$pH$	pH
$a, b, c, d, e, f$	Coeficientes específicos do metal
$CEC$	Capacidade de troca catiônica
$CEC_{poc}$	Capacidade de troca da matéria orgânica particulada
$CEC_{silte}$	Capacidade de troca do silte
$foc$	Percentual de matéria orgânica
$f_{silte}$	Percentual de silte
$SWOXY$	Status redox

$C_{ox}$	Concentração atual de oxigênio dissolvido
$C_{oxc}$	Concentração crítica de oxigênio dissolvido
$b$	Volume no compartimento
$w$	Volume na água
DO	Oxigênio dissolvido
BOD	Demanda bioquímica de oxigênio
$NH_4^+$	Íon amônio
$NO_2^-$	Nitrito
$NO_3^-$	Nitrato
$O_2$	Oxigênio dissolvido
$R_{CBOD}$	Constante da taxa de primeira ordem para mineralização a 20°C
$c_{BOD5}$	Concentração da BOD5 carbonácea
$\vartheta_{BOD}$	Coefficiente de temperatura para mineralização
$T$	Temperatura da água
$DO_{BOD}^{Cr}$	Concentração crítica de oxigênio dissolvido
$DO_{BOD}^{Ot}$	Concentração ótima de DO para mineralização
$R_{cnit}$	Constante da taxa de primeira ordem para nitrificação a 20°C
$NH_4$	Concentração de amônio
$\vartheta_{nit}$	Coefficiente de temperatura para nitrificação
$DO_{nit}^{Cr}$	Concentração crítica de DO para nitrificação
$DO_{nit}^{Ot}$	Concentração ótima de DO para nitrificação
$R_{crear}$	Constante da taxa de primeira ordem para reaeração
$DO_{sat}$	Concentração de saturação de DO
$\vartheta_{rear}$	Coefficiente de temperatura para reaeração
$a, b, c, d$	Coefficientes para a formulação de reaeração
$C_{ox}$	Concentração atual de DO
$C_{oxs}$	Concentração de saturação de DO
$f_{sat}$	Percentual de saturação
$kl_{rear}$	Coefficiente de transferência de reaeração
	Coefficiente de transferência de reaeração na temperatura de referência
$kl_{rear}^{20}$	20°C
$kt_{rear}$	Coefficiente de temperatura para o coeficiente de transferência
$V$	Magnitude da velocidade do escoamento

$W$	Magnitude da velocidade do vento a 10 metros
$NH_3$	Amônia livre
$\tau$	Tensão de cisalhamento de fundo
$C$	Coeficiente de Chézy
$S$	Sedimentação
$V_{sed}$	Velocidade de sedimentação
$\tau_{cr,s}$	Tensão de cisalhamento crítica para sedimentação
$E$	Erosão
$V_{res}$	Velocidade de ressuspensão
$\tau_{cr,r}$	Tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão
RHOIM1	Densidade do sedimento
PORS1	Porosidade da camada de sedimento
VResDM	Velocidade de ressuspensão
TaucRS1D	Tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão
M	
VSedIM1	Velocidade de sedimentação
TaucSIM1	Tensão de cisalhamento crítica para sedimentação
$dAtmDep_i$	Carga de resíduos difusa
$fAtmDep_i$	Carga de resíduos atmosférica
$depth$	Profundidade do segmento
SS	Sedimentos suspensos
$K_D$ Cr-SS	Coeficiente de partição para Cr-Sedimentos Suspensos
$K_D$ As-SS	Coeficiente de partição para As-Sedimentos Suspensos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>DEFINIÇÃO DO PROBLEMA CIENTÍFICO .....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>HIPÓTESES .....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>28</b>
4.1	OBJETIVO GERAL.....	28
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
<b>5</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
5.1	BIOGEOQUÍMICA DE METAIS NOS ESTUÁRIOS .....	29
5.2	GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS PARA METAIS .....	33
5.3	METAIS TRAÇO NOS AMBIENTES AQUÁTICOS.....	38
5.3.1	<i>Metais Traço no Sistema Estuarino da Ilha de Vitória .....</i>	<i>43</i>
5.4	METAIS TRAÇO POTENCIALMENTE TÓXICOS NA ATMOSFERA .....	45
5.5	DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE METAIS TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO DA ILHA DE VITÓRIA.....	46
<b>6</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>49</b>
6.1	AREA DE ESTUDO .....	49
6.2	CONFIGURAÇÃO DO MODELO.....	50
6.2.1	<i>Modelo hidrodinâmico.....</i>	<i>50</i>
6.2.1.1	Modelo Matemático do Movimento da Água e do Transporte de Substância e Temperatura .....	50
6.2.1.2	Modelo de Turbulência.....	54
6.2.1.3	Modelo de Fluxo de Calor .....	54
6.2.1.4	Condições de Contorno .....	56
6.2.1.5	Método Numérico.....	57
6.2.1.6	Implantação do modelo hidrodinâmico.....	57
6.2.1.7	Validação do modelo hidrodinâmico .....	61
6.2.2	<i>Modelo de qualidade da água e do sedimento .....</i>	<i>63</i>
6.2.2.1	Variáveis de estado e processos .....	65
6.2.2.2	Formulações do processo de particionamento.....	69

6.2.2.3	Reprofunções para os coeficientes de partição .....	74
6.2.2.4	Cálculo do status redox.....	77
6.2.2.5	Cálculo da sedimentação e erosão .....	82
6.2.2.6	Formulação para deposição atmosférica .....	84
6.2.2.7	Fluxo de deposição atmosférica de metais .....	84
6.2.2.8	Cenários de simulação.....	85
6.2.2.9	Condições iniciais .....	86
6.2.2.10	Condições de contorno .....	90
<b>7</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>93</b>
7.1	VERIFICAÇÃO DA MODELAGEM HIDRODINÂMICA .....	93
7.1.1	<i>Elevação e Correntes .....</i>	<i>93</i>
7.1.2	<i>Salinidade e Temperatura .....</i>	<i>94</i>
7.2	COEFICIENTE DE PARTIÇÃO SEDIMENTO SUSPENSO/ÁGUA.....	95
7.3	REGIÕES CRÍTICAS PARA DEPOSIÇÃO DE METAIS TRAÇO.....	106
7.4	INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS TRAÇO NO SEIV.....	109
7.4.1	<i>Cálculo da evolução temporal das concentrações de As e Cr no sedimento superficial do SEIV.....</i>	<i>111</i>
7.5	AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS (SEMI)METAIS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL E NA ÁGUA.....	116
7.6	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS (SEMI)METAIS SEGUNDO AS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS .....	119
7.6.1	<i>Fluxos de ressuspensão dos (semi)metais em período de tensão de cisalhamento de fundo extrema.....</i>	<i>119</i>
7.6.2	<i>Comportamento das frações dos (semi)metais em vazões extremamente altas</i>	<i>122</i>
7.6.3	<i>Influência das condições hidrológicas e hidrodinâmicas no comportamento dos metais traço no estuário.....</i>	<i>128</i>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>130</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>135</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos identificam a poluição atmosférica como responsável pela transferência de metais traço potencialmente tóxicos para outros compartimentos ambientais como corpos de água (DUCE et al., 1991; FANG et al., 2012; LIU et al., 2018).

Os metais traço são elementos que ocorrem em concentrações muito baixas no ambiente. Alguns metais traço essenciais, como cromo (Cr), cobre (Cu) e zinco (Zn) (WHO, 1996), são necessários para manter funções fisiologicamente importantes ou fazem parte de estruturas orgânicas com funções vitais (MERTZ, 1981). No entanto, em muitos casos, níveis excessivos desses elementos também representam um sério risco aos organismos (GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ et al., 2019).

A maioria dos metais traço, incluindo arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), é perigosa para os organismos (USEPA, 2014; WHO, 2010), e a importância dos efeitos desses constituintes a longo prazo levaram a muitos estudos biogeoquímicos, incluindo estudos da vida aquática (ADAMS; CHAPMAN, 2007; BENOIT et al., 1994; GAO et al., 2018, 2019; NG et al., 1996). Os ciclos biogeoquímicos envolvem a interação entre os processos biológicos, químicos e geológicos que determinam fontes, sumidouros e fluxos de elementos entre diferentes reservatórios dentro dos ecossistemas (BIANCHI, 2007). A atmosfera exerce um papel fundamental no transporte e distribuição desses elementos.

Uma importante lacuna de conhecimento relacionada com o ciclo dos metais é a quantificação dos potenciais impactos do aporte atmosférico antrópico em ambientes aquáticos, especialmente em sistemas estuarinos. Esses sistemas funcionam naturalmente como reservatórios, podendo acumular progressivamente metais nas camadas de sedimento e no material particulado suspenso (MASON, 2013). Nesses ambientes, a escala de tempo de residência dos metais pode variar até dezenas de anos e tais elementos podem ser remobilizados e biodisponibilizados segundo as condições físico-química e hidrossedimentar (HU et al., 2022; SCHOLTEN, 2013). Quando biodisponíveis, estão sujeitos à absorção por organismos vivos (IUPAC, 2009).

Poucos estudos estão disponíveis resumindo as concentrações de metais traço no material particulado (MP) atmosférico, suas fontes e destinos, e a avaliação quantitativa dos potenciais riscos aos ecossistemas aquáticos (SOUZA et al., 2021;

VITHANAGE et al., 2022). A literatura mostra que são necessárias mais pesquisas correlacionando a poluição atmosférica e poluição aquática, uma vez que apenas alguns estudos abordam essa via de contaminação (DUCE et al., 1991; SOUZA et al., 2021; XING et al., 2017).

O *Marine and Coastal Horizon Scan* (HERBERT-READ et al., 2022) levantou questões emergentes relativamente desconhecidas que são mal compreendidas ou reconhecidas que têm impactos potencialmente positivos ou negativos nos ecossistemas marinhos e costeiros. Foram identificadas novas questões que provavelmente terão um impacto significativo no funcionamento e conservação da biodiversidade marinha e costeira ao longo do próximos 5-10 anos. Entre as questões listadas, estão os impactos ambientais persistentes da contaminação por metais e elementos-traço metaloides em sedimentos costeiros, que estão agora aumentando após um longo declínio (HERBERT-READ et al., 2022; RICHIR et al., 2021). A atenção a respeito da toxicidade dos metais no ambiente marinho está aumentando à medida que aumenta o conhecimento sobre as complexas interações entre metais e as mudanças climáticas globais (HERBERT-READ et al., 2022). Apesar da regulamentação dos poluidores e dos esforços de remediação em alguns países, a alta persistência de metais em sedimentos contaminados resulta na remobilização contínua de poluentes metálicos existentes por eventos extremos como tempestades ou alteração de variáveis biogeoquímicas, aumentada pela liberação contínua de contaminantes adicionais nas águas costeiras, particularmente em áreas urbanas e industriais em todo o mundo (HERBERT-READ et al., 2022; HU et al., 2022; SCHOLTEN, 2013).

Souza et al. (2021) investigaram a composição, estabilidade, tamanho e dispersão do material particulado atmosférico sedimentável (SePM) em um sistema aquoso, coletado em um ponto da região do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (Ilha do Boi - 20°17'03,8"S e 40°14'24,9"W). O objetivo foi investigar as mudanças nas propriedades físicas e características que podem contribuir para o aumento da absorção de metais pela biota aquática. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as frações de SePM são formadas por uma aglomeração de nanopartículas e, além disso, os resultados de espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta e análise de rastreamento de nanopartículas (NTA) demonstraram que o material particulado sedimentável (SPM) foi dissociado na água e disperso, formando nanopartículas menores que 200 nm, o que também

pode contribuir para a poluição da água. O estudo destacou que a contaminação por SePM na água pode ser substancialmente maior do que o esperado sob o permitido nos marcos regulatórios atmosféricos, indicando preocupações sobre o impacto do material particulado atmosférico nos ecossistemas aquáticos e concomitante efeito negativo sobre a biota aquática (SOUZA et al., 2021, 2019).

O Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV) está situado dentro da Região Metropolitana de Vitória (RMV), Espírito Santo (Brasil), em que sofre grande influência da antropização e de emissões atmosféricas associadas às atividades industriais (SANTOS et al., 2017). Em estudo de caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na RMV, Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011) analisaram a composição do material atmosférico depositado, incluindo pontos na região do SEIV, sendo detectados, entre outros elementos, (semi)metais como arsênio (As), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn), que estão entre metais reconhecidos como potencialmente perigosos para a saúde humana e a biota aquática devido ao potencial de bioacumulação e toxicidade (USEPA, 2014; WHO, 2010). Desses elementos, o As é identificado pela World Health Organization (WHO), junto a outros nove constituintes incluindo a poluição atmosférica, como de grande interesse de saúde pública, considerados altamente perigosos e que podem afetar a saúde humana e o meio ambiente (WHO, 2010).

De Jesus et al. (2004) demonstraram que os sedimentos do SEIV podem ser considerados antropizados em relação a metais, apontando a necessidade de estudos adicionais para verificação da extensão da contaminação. Também relatam que não foi possível associar as concentrações dos metais com as fontes de poluição natural, associada à geologia local, e antrópica, a partir de descarte de efluentes domésticos e industriais, não levando em conta nesse estudo a contribuição atmosférica. No estudo, foram encontradas concentrações máximas de Cr no sedimento do SEIV acima de 200 µg/g na porção noroeste da Baía de Vitória, na região do rio Santa Maria e rio Bubu, sendo também observados altos valores nas regiões do Canal do Porto e Baía do Espírito Santo, com concentrações máximas em torno de 100 µg/g. Nesse estudo, foram analisadas as concentrações de metais para a fração de sedimentos <63 µm.

Níveis de As superiores ao primeiro nível de alerta (>19 mg/kg) foram encontrados no SEIV, com valores máximos de 33,22 mg/kg (MARTINS et al., 2019).

Níveis críticos de As e Cr no sedimento do SEIV também são reportados por

Giacometti et al. (2018), relativos a pontos de amostragem na Baía do Espírito Santo. Foram encontradas concentrações máximas de As de até 160  $\mu\text{g/g}$  e concentrações máximas de Cr em torno de 80  $\mu\text{g/g}$ .

Na presente tese foram correlacionadas as condições de taxa de deposição atmosférica dos (semi)metais traço As e Cr, disponibilizadas por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011), e condições físico-química e hidrossedimentar no SEIV com as concentrações destes resultantes na coluna de água e sedimento, avaliadas segundo os níveis de efeitos adversos à biota estabelecidos na literatura (BURTON, 2002), em abordagem metodológica que objetivou estimar a contribuição atmosférica para o potencial de toxicidade dos sedimentos superficiais. Para isso, foi aplicado o método de Dinâmica dos Fluidos Computacional utilizando modelos numéricos hidrodinâmico e da qualidade da água (DELTARES, 2018a, 2018b). Foi implementado, portanto, um modelo baseado em processos para o estudo do comportamento dos metais que entram no corpo de água via deposição atmosférica e das suas interações com os sedimentos suspensos, considerando processos como adsorção, dessorção, sedimentação e ressuspensão. O objetivo adicional do presente estudo foi de obter mais informações sobre o transporte e destino final (distribuição espacial) dos metais em diferentes condições hidrológicas e hidrodinâmicas, incluindo evento de vazões extremamente altas, com enfoque na análise dos fluxos de ressuspensão dos metais, bem como das suas frações particulada e dissolvida.

## 2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA CIENTÍFICO

A entrada de metais na atmosfera e em ecossistemas aquáticos aumentou substancialmente com atividades antrópicas como mineração, extração de carvão, produção de hidrocarbonetos e queima de combustíveis fósseis, que provocaram uma perturbação nos ciclos dos metais (MASON, 2013; SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Os ciclos biogeoquímicos dos metais nos ambientes aquáticos envolvem diversas interações físico-químicas ou biologicamente mediadas (ACKROYD, 1983), podendo ocorrer adsorção ao material dissolvido e particulado, precipitação, complexação e, conseqüentes, sedimentação e ressuspensão (MASON, 2013; SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002). A sua distribuição ocorre em três compartimentos: água (dissolvido,  $< 45 \mu\text{m}$ ), material particulado suspenso (adsorvido às partículas em suspensão) e sedimento (fase sólida). A distribuição nesses compartimentos é uma função complexa das principais variáveis estuarinas, e.g., tamanho de partículas, consolidação de sedimentos, velocidade das correntes, magnitude da assimetria de maré, ciclo sizígia-quadratura, estratificação da coluna de água e grau de circulação estuarina (ALLEN et al., 1980).

O escoamento nos estuários mobiliza uma considerável massa de material particulado em suspensão e, embora grande parte deste material seja depositado, o material mais fino ( $< 2 \mu\text{m}$ ) está em suspensão quase permanentemente, composto principalmente de argila/silte, partículas orgânicas e partículas de oxi-hidróxido de metal, além de um amplo espectro de células vivas (ACKROYD, 1983). Uma porção do material suspenso pode alternar continuamente entre as fases dissolvida e particulada e o tempo de permanência das partículas na coluna de água aumenta a probabilidade dos processos biogeoquímicos estuarinos e bioassimilação.

Uma questão de interesse científico é a caracterização e previsão do comportamento dos metais traço nos sedimentos costeiros (RICHIR et al., 2021). Especialmente no ecossistema estuarino, por sua característica de captação de sedimentos e elementos associados, os metais traço podem permanecer por longo tempo e serem absorvidos e transferidos para cadeias alimentares, devido à sua persistência, sujeito à alta toxicidade e bioacumulação (HU et al., 2022). A bioacumulação é o aumento progressivo da quantidade de uma substância em um organismo que ocorre porque a taxa de ingestão a partir de todas as fontes

contribuintes e de todas as formas possíveis excede a capacidade do organismo de eliminar a substância do corpo (IUPAC, 2009). Está estreitamente associada à biodisponibilidade e bioacessibilidade do elemento no ambiente que, no caso dos metais, é influenciada pela especiação química e propriedades biológicas (IUPAC, 2009), além do compartimento e fração em que se encontra.

Um constituinte adsorvido a uma partícula suspensa pode afundar na coluna de água por causa da gravidade, ao contrário da sua contraparte dissolvida (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002). Um constituinte depositado na superfície de uma partícula de sedimento no fundo não sente o efeito do escoamento, enquanto as espécies químicas dissolvidas são movidas passivamente pelas correntes (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002).

A distinção entre as espécies dissolvida e adsorvida de metais assume uma relação de equilíbrio linear reversível entre a concentração dissolvida,  $C_w$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ), e as espécies adsorvidas,  $C_s$  ( $\text{mol kg}_s^{-1}$ ). As unidades  $\text{m}_w$  e  $\text{kg}_s$  referem-se ao volume de água e massa sólida, respectivamente. A razão de distribuição  $K_d$  ( $\text{m}_w^3 \text{kg}_s^{-1}$ ) nas fases água-sólida é definida por (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002):

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

As concentrações dissolvida ( $C_d$ ,  $\text{mol m}^{-3}$ ) e adsorvida (particulada,  $C_p$ ,  $\text{mol m}^{-3}$ ) por volume total (em massa) são:

$$C_d = \frac{V_w}{V_t} C_w = \phi C_w \quad (2)$$

$$C_p = C_s \frac{M_s}{V_t} \quad (3)$$

onde  $\phi = V_w/V_t$  é a fração volumétrica ocupada pela água (em ambientes com muitas partículas,  $\phi$  é chamado de porosidade) e  $M_s/V_t$  é a massa de sólidos por

volume total. Em termos de concentração total ( $C_t$ ):  $C_t = C_d + C_p$ .

As partículas que entram em um estuário sofrem repetidos ciclos de ressuspensão e deposição antes da acumulação permanente ou transporte para o mar (MEHTA, 1986). A ressuspensão ocorre em resposta à flutuação da energia em uma ampla gama de escalas de tempo e sua variação temporal herda, portanto, uma hierarquia de escalas seguindo as escalas do movimento (MEHTA, 1986). A ressuspensão é um processo chave na ciclagem de sedimentos finos em estuários, pois enriquece a carga em suspensão e estratifica os gradientes verticais, aumentando o tempo médio de residência do material em suspensão na coluna de água. Assim, o tempo de interação, com sequestro ou liberação de substâncias, é aumentado (MEHTA, 1986).

A erosão das partículas de sedimentos do fundo ocorre apenas quando a tensão de cisalhamento de fundo se eleva acima de algum valor crítico, com a taxa de erosão dependendo do excesso de tensão acima desse valor. A deposição de sedimentos no fundo ocorre somente quando a tensão de cisalhamento de fundo cai abaixo de algum valor crítico, com a taxa de deposição proporcional ao déficit de tensão de cisalhamento abaixo desse valor crítico. A tensão crítica para a erosão é maior ou igual à tensão crítica para deposição, de tal modo que uma faixa intermediária de tensão de cisalhamento de fundo pode existir para a qual nem erosão nem deposição ocorrem.

O fracionamento das partículas por tamanho pode ocorrer devido ao ciclo de erosão-deposição e assimetria das correntes de maré, juntamente com uma gama de velocidades de sedimentação presentes no estuário (ACKROYD, 1983). A dinâmica dos metais associados a estas partículas nos estuários está sujeita, portanto, ao seu ciclo de erosão-deposição e também às variáveis biogeoquímicas que regem os processos de sorção e precipitação, e.g., oxigênio dissolvido, pH, salinidade e matéria orgânica.

A determinação do comportamento dos metais traço nos estuários depende, portanto, da consideração de inúmeros processos físicos e biogeoquímicos que regem o transporte, especiação e destino dos metais nos compartimentos água e sedimento, em um ambiente de alta complexidade dinâmica e caracterizado por fortes gradientes físico-químicos, que tornam a ciclo de metais consideravelmente mais complexo em relação a outros sistemas aquáticos (MILLWARD; TURNER, 1995).

### 3 HIPÓTESES

A hipótese norteadora dessa tese é que as condições de deposição atmosférica de metais traço no SEIV provocam acúmulo progressivo de metais na camada de sedimentos e que estas condições têm potencial para causar efeitos adversos à biota aquática em longa escala de tempo.

Como questões relevantes a serem respondidas ao longo do desenvolvimento do estudo, estão incluídas:

- A deposição atmosférica contribui para o aumento de metais traço na camada de sedimentos do SEIV?
- Quais são as regiões críticas para deposição de metais traço no SEIV?
- Como as condições hidrológicas e hidrodinâmicas afetam as fases dissolvida e particulada de metais traço no SEIV?

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência da deposição atmosférica de metais traço no Sistema Estuarino da Ilha de Vitória e o seu potencial de geração de efeitos adversos na biota aquática.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a distribuição de parâmetros de processo do equilíbrio de partição dos metais no estuário: salinidade e oxigênio dissolvido;
- Avaliar a distribuição dos coeficientes de partição dos metais entre sedimento suspenso-água;
- Avaliar os processos de sorção, sedimentação e ressuspensão dos metais e identificar áreas críticas para deposição de metais traço;
- Avaliar a influência da deposição atmosférica para as concentrações de metais traço no sedimento superficial;
- Avaliar a distribuição da concentração dos metais na coluna de água e na camada de sedimentos;
- Avaliar os resultados de concentração dos metais na camada superficial de sedimentos segundo os níveis de efeitos adversos à biota aquática estabelecidos na literatura;
- Avaliar as concentrações dos metais nas fases dissolvida e particulada e o processo de ressuspensão, segundo as condições hidrodinâmicas e em evento de vazões extremamente altas.

## 5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 5.1 BIOGEOQUÍMICA DE METAIS NOS ESTUÁRIOS

As principais fontes de metais nos estuários são fluviais, atmosféricas e antropogênicas (BIANCHI, 2007). Embora esses elementos traço normalmente ocorram em concentrações inferiores a 1 ppb (parte por bilhão) (ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ , também reportado em unidades molares), alguns são importantes devido a seus efeitos tóxicos ou por serem micronutrientes para muitos organismos (BIANCHI, 2007). O destino e o transporte dos metais em estuários são controlados por uma variedade de fatores como redox, força iônica, salinidade, abundância de superfícies adsorventes e pH (BIANCHI, 2007). A natureza altamente dinâmica de sistemas estuarinos, caracterizados por fortes gradientes físicos e químicos, tornam o ciclo de metais consideravelmente mais complexa em estuários em comparação com outros sistemas aquáticos (MILLWARD; TURNER, 1995). A partição de metais entre as frações dissolvida e particulada em estuários pode ser afetada pela variabilidade de processos *in situ* como eventos de ressuspensão (de sedimentos e água intersticial) e sedimentação (SANTSCHI; LENHART; HONEYMAN, 1997). Esses processos contribuem para a complexidade da especiação de metais em estuários. Processos internos e externos de maior escala, como eventos de tempestades, marés, efeitos do vento e aportes de rios também contribuem para o particionamento nos estuários (BIANCHI, 2007).

Metais comumente existem em múltiplos estados de oxidação e geralmente têm um estado de oxidação particular quando ligados a outros elementos devido ao seu caráter eletrofílico (BENJAMIN; HONEYMAN, 2000). Os átomos comuns que normalmente possuem pares de elétrons livres para doar aos metais são O, N e S, e as ligações covalentes entre esses elementos e os metais são mais fortes do que as ligações eletrostáticas que os metais formam com as moléculas de água (BIANCHI, 2007). A forma termodinamicamente estável de um íon metálico no ambiente natural é também controlada, portanto, pelo potencial de oxidação ambiental, que é essencial para determinar seu destino e papel nos processos biológicos (BIANCHI, 2007). Sob condições anóxicas, determinado metal pode se dissolver na água, entretanto, se esta água for exposta ao oxigênio, poderá oxidar e precipitar da solução, diminuindo drasticamente a concentração do metal dissolvido (BIANCHI,

2007). Da mesma forma, a toxicidade dos metais pode mudar com o potencial redox (BENJAMIN; HONEYMAN, 2000; SANTSCH; LENHART; HONEYMAN, 1997).

A complexação de íons metálicos com moléculas de água interferem nas ligações de hidrogênio ou eletrostática entre moléculas de água (BIANCHI, 2007). Os metais catiônicos formam fortes ligações com o átomo de oxigênio da água, com esta atuando como um ligante inorgânico, onde os átomos de oxigênio estão doando elétrons para o íon metálico em um complexo ligante único (BIANCHI, 2007). A complexação também pode ocorrer com ligantes orgânicos (BIANCHI, 2007). Embora compostos inorgânicos dissolvidos e particulados sejam claramente importantes na complexação de metais livres (MILLWARD; TURNER, 1995), a complexação orgânica de metais também é um processo chave em águas estuarinas (BIANCHI, 2007). No geral, a distribuição e especiação de metais em estuários dependerá de suas concentrações, bem como das concentrações de ligantes complexantes dissolvidos e sítios em partículas e coloides (KOZELKA; BRULAND, 1998). Os coloides, tanto de natureza inorgânica quanto orgânica, são produzidos biologicamente ou abioticamente e incluem pequenos organismos, como vírus e algumas bactérias pequenas, e são frequentemente definidos operacionalmente como a fração  $>0,02$  e  $<0,4$   $\mu\text{m}$ , sendo considerados dentro da fração dissolvida no equilíbrio de partição (MASON, 2013).

Na fase dissolvida, o metal pode ocorrer em três diferentes formas, como íon livre hidratado, complexo inorgânico e complexo orgânico. Nessa fase, a complexação por ligantes orgânicos pode ocorrer com a matéria orgânica dissolvida e a complexação por ligantes inorgânicos pode ocorrer com hidroxilas e sulfetos. A complexação é importante no controle da toxicidade dos metais, que é mais dependente da atividade iônica do que da concentração geral (WIJAYAWARDENA; MEGHARAJ; NAIDU, 2016).

A especiação do metal é um fator significativo na avaliação da biodisponibilidade e toxicidade do metal. Em muitos casos, a forma aquosa livre do metal traço é a espécie 'ativa', ou seja, biodisponível; em outros casos, complexos metal-orgânicos de baixo peso molecular e lipofílicos também são formas biodisponíveis (SANTSCH; LENHART; HONEYMAN, 1997).

As interações entre partículas e metais traço também são importantes no controle das concentrações de metais traço em estuários. Por exemplo, processos como adsorção, dessorção, floculação, coagulação, ressuspensão e bioturbação são

particularmente importantes no controle das interações entre metais traço dissolvidos (livre) e particulados em estuários (BENJAMIN; HONEYMAN, 2000; SANTSCI; LENHART; HONEYMAN, 1997). Em particular, existem sítios de ligação importantes em oxihidróxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn), carbonatos, argilas e POC/DOC (carbono orgânico particulado/carbono orgânico dissolvido), que são essenciais no controle da adsorção/dessorção de metais traço. Forças físicas (isto é, interações coulômbicas) e químicas (ligação covalente com elétrons) são críticas no controle da ligação de metais traço às superfícies das partículas (SANTSCI; LENHART; HONEYMAN, 1997). Segundo Bianchi (2007), em muitos casos, as reações sólido-solução foram descritas usando óxidos ou hidróxidos metálicos como fase sólida ou absorvente. Por exemplo, ao considerar a competição entre íons metálicos e íons hidrogênio na ligação a uma superfície de óxido, o pH será uma importante variável de controle. Em geral, a adsorção de íons metálicos é aumentada em um pH mais alto e diminui em um pH mais baixo. No caso de metaloides (ou semimetais) aniônicos como o As, o comportamento é inverso, porque esses metaloides aniônicos estão competindo com OH<sup>-</sup> por sítios de ligação, tornando sua ligação mais efetiva em pH mais baixo.

Na Figura 1 são apresentados os caminhos dos principais processos que controlam a especiação de metais traço em sistemas aquáticos, no que se refere ao intercâmbio de metais entre água e sedimento.

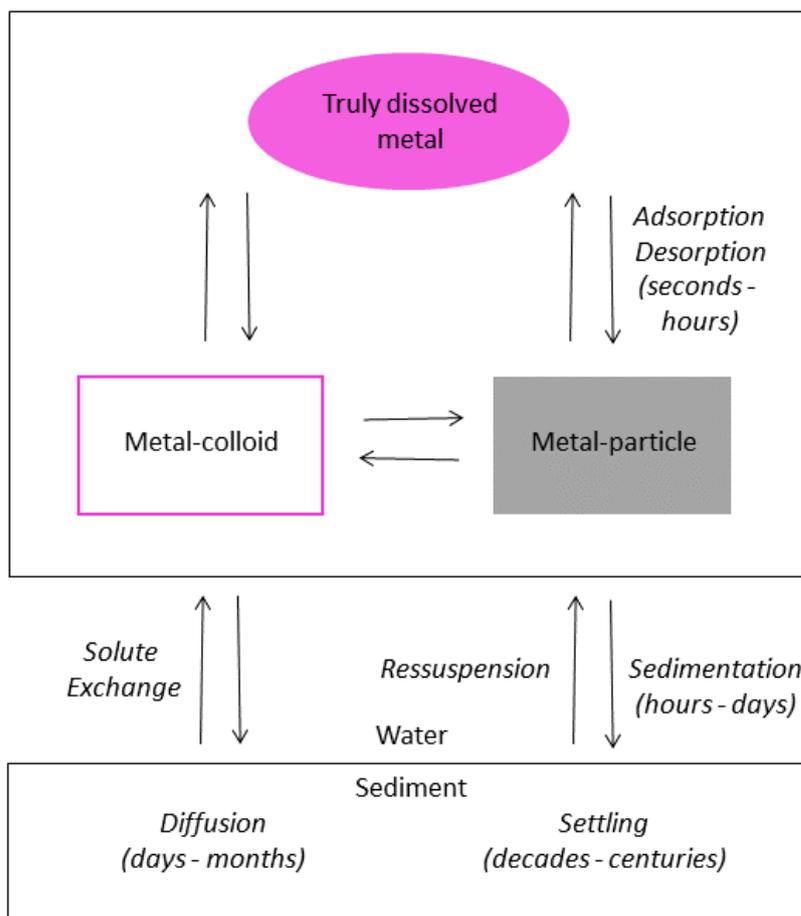


Figura 1 - Caminhos dos principais processos que controlam a especiação de metais traço em sistemas aquáticos, no que se refere ao intercâmbio de metais entre água e sedimentos. Adaptado de Santschi et al. (1997).

Os metais normalmente se acumulam nos sedimentos em ambientes aquáticos (LEE et al., 2000). A acumulação na fase particulada causa uma retenção no transporte para os oceanos, podendo ocorrer aumento de metais nos sistemas estuarinos, em que os sedimentos atuam como reservatório (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). O tempo de residência dos metais nos vários reservatórios pode variar entre dias (e.g. atmosfera), anos (e.g. rios e estuários) e vários milhares de anos (e.g. oceanos) (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Para analisar a migração e transformação de metais no estuário, o coeficiente de partição ( $K_D$ ) entre água e sedimento ou água e material particulado em suspensão tem sido extensivamente estudado e a salinidade tem sido apontada como um dos fatores que mais influenciam esses valores (HARMESA et al., 2022).

Os processos de adsorção, complexação e precipitação de metais são rápidos (FRENCH; TURNER; FRENCH, 2008) em relação ao longo tempo de residência

desses elementos no sistema estuarino. Nesse sentido, o estabelecimento de escalas relevantes ecotoxicológicas e eco-hidrológicas constitui um tópico adicional de pesquisa a ser abordado (MACHADO et al., 2016), uma vez que esses processos podem definir a biodisponibilidade dos metais em função das variáveis biogeoquímicas e variáveis dinâmicas do ambiente estuarino em determinado momento.

## 5.2 GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS PARA METAIS

Existem inúmeros guias de qualidade de sedimentos (Sediment Quality Guidelines - SQGs) desenvolvidos (BURTON, 2002). Os SQGs incorporam efeitos biológicos no seu método de desenvolvimento. Esses métodos podem ser categorizados como empíricos, baseados em frequência para estabelecer a relação entre contaminação do sedimento e resposta tóxica, e métodos baseados na teoria que tentam considerar as diferenças na biodisponibilidade através do equilíbrio de partição (EqP) (BURTON, 2002). Algumas dessas diretrizes são adotadas por várias agências reguladoras em vários países.

Na Tabela 1 a Tabela 3 são apresentados os SQGs para metais (BURTON, 2002). Estes são baseados na co-ocorrência de efeitos em macroinvertebrados bentônicos e concentrações totais de metais nos sedimentos. Ao invés de serem baseados na teoria, como a abordagem EpQ, estes são baseados em dados reais de campo e laboratório que mostram efeitos adversos aos organismos bentônicos quando expostos a sedimentos de ambientes contaminados (BURTON, 2002). Incluem métodos de faixa de efeitos (INGERSOLL et al., 1996; LONG; MORGAN, 1991), nível de efeitos (INGERSOLL et al., 1996; SMITH et al., 1996), limiar de efeitos aparentes (CUBBAGE; BATTIS; BREIDENBACH, 1997) e *screening level concentration* (PERSAUD; JAAGUMAGI; HAYTON, 1993). Esses métodos geralmente estabelecem dois níveis limiares, um abaixo do qual raramente ocorrem efeitos, e.g., o nível de efeito mais baixo (*lowest effect level* - LEL), nível de efeito limiar (*threshold effect level* - TEL), intervalo de efeitos baixo (*effects range low* - ERL), limiar de efeito mínimo (*minimal effect threshold* - MET) e concentração de efeito limiar (*threshold effect concentration* - TEC), e um acima do qual os efeitos são prováveis de ocorrer, e.g., o nível de efeito severo (*severe effect level* - SEL), nível de efeitos prováveis (*probable effects level* - PEL), intervalo de efeitos médio (*effects*

range median - ERM), limiar de efeito tóxico (*toxic effect threshold* -TET) e concentração de efeito provável (*probable effect concentration* - PEC).

Tabela 1 – Limiares de efeito baixo dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002).

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Ref.
TEL <sup>1</sup>	5,9	0,6	37,3	35,7	35	0,17	18	123	a
ERL	33	5	80	70	35	0,15	30	120	a
LEL <sup>2</sup>	6	0,6	26	16	31	0,2	16	120	a
MET <sup>3</sup>	7	0,9	55	28	42	0,2	35	150	a
CB TEC	9,79	0,99	43,4	31,6	35,8	0,18	22,7	121	a
EC-TEL <sup>4</sup>	7,24	0,68	52,3	18,7	30,2	0,13	15,9	124	b
NOAA ERL <sup>5</sup>	8,2	1,2	81	34	46,7	0,15	20,9	150	c
ANZECC ISQG-low <sup>5</sup>	20	1,5	80	65	50	0,15	21	200	d
SQAV TEL-HA28 <sup>6</sup>	11	0,58	36	28	37	-	20	98	e
Hong Kong ISQV-high	70	9,6	370	270	218	1	-	410	f
Hong Kong ISQV-low	8,2	1,5	80	65	75	0,28	40	200	f
Flanders RV X <sup>7</sup>	28	1	43	20	0,1	35	28	168	g
Slightly Elevated Stream Sediments <sup>8</sup>	8	0,5	16	38	28	0,07	-	80	h
ERL Marine, Estuarine Sediments	8,2	1,3	81	34	46,7	0,15	20,9	150	i

SQG, Sediment quality guideline; TEL, threshold effect level; ERL, effects range low; LEL, lowest effect level; MET, minimal effect threshold; CB, Consensus Based; TEC, threshold effect concentration; EC, Environment Canada; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines; SQAV, Sediment Quality Advisory Value; ISQV, Interim Sediment Quality Value; RV, Reference Value; MEL, Median Effect Level; FDEP, Florida Department of Environmental Protection

<sup>1</sup>Mesmo que Canadian Freshwater Sediment Guidelines<sup>d</sup>

<sup>2</sup>Mesmo que Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines<sup>d</sup>

<sup>3</sup>Mesmo que MEL em SQAVs<sup>e</sup>

<sup>4</sup>Mesmo para FDEP Guidelines<sup>d</sup> e Canadian Marine Sediment Quality Guidelines<sup>d</sup>

<sup>5</sup>Alguns valores em NOAA e ANZECC são os mesmos

<sup>6</sup>Todos menos SQAVs são os mesmos que SQGs<sup>a</sup>

<sup>7</sup>Valores de referência e limites de classe para rios em Flanders

<sup>8</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>a</sup>MacDonald et al. (2000)

<sup>b</sup>Smith et al. (1996)

<sup>c</sup>NOAA (2018)

<sup>d</sup>ANZECC (2013)

<sup>e</sup>Swartz (1999)

<sup>f</sup>Chapman et al. (1999)

<sup>g</sup>De Cooman et al. 1999 apud Burton (2002)

<sup>h</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>i</sup>Long et al. (1995)

Tabela 2 – Limiares de efeito médio dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002).

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Referência
PEL <sup>1</sup>	17	3,53	90	197	91,3	0,486	36	315	a
ERM	85	9	145	390	110	1,3	50	270	a
EC-PEL	41,6	4,21	160	108	112	0,7	42,8	271	b
NOAA ERM <sup>3</sup>	70	9,6	370	270	218	0,71	51,6	410	c
SQAV PEL-HA28 <sup>4</sup>	48	3,2	120	100	82	-	33	540	d
SQO Netherlands Limit Hong	55	2	-	36	530	0,5	-	480	e
Hong Kong ISQV-high <sup>5</sup>	70	9,6	370	270	218	1	-	410	f
Norwegian Moderate	80	1	300	150	120	0,6	130	700	g
Flanders RV Y <sup>6</sup>	69	2	107	50	0,3	88	69	422	h
Elevated Stream Sediments <sup>7</sup>	11	1	23	60	38	0,1	-	100	i
Highly Elevated Stream sediments <sup>7</sup>	17	2	38	100	60	0,17	-	170	i
ERM Marine, Estuarine Sediments	70	9,6	370	270	218	0,71	51,6	410	j

SQG, Sediment quality guideline; PEL, probable effects level; ERM, effect range median; EC, Environment Canada; NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration; SQAV, Sediment Quality Advisory Value; SQO, Sediment Quality Objective; ISQV, Interim Sediment Quality Value; RV, Reference Value; FDEP, Florida Department of Environmental Protection; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council; ISQG, Interim Sediment Quality Guidelines

<sup>1</sup>Mesmo de Canadian Freshwater Sediment Guidelines<sup>e</sup>

<sup>2</sup>Mesmo de FDEP Guidelines<sup>e</sup> and Canadian Marine Sediment Quality Guidelines<sup>e</sup>

<sup>3</sup>Mesmo de ANZECC ERM<sup>e</sup>, ANZECC ISQG-high<sup>e</sup>, ERM<sup>i</sup>, e ERM/PEL<sup>j</sup>

<sup>4</sup>Todos os outros SQAVs são os mesmos que SQGs<sup>a</sup>

<sup>5</sup>Mesmo de Hong Kong ISQG-high values<sup>e</sup>

<sup>6</sup>Valores de referência e limites de classe para rios em Flanders; <X classe 1, <Y classe 2, <Z classe 4, >Z classe 5

<sup>7</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>a</sup>MacDonald et al. (2000)

<sup>b</sup>Smith et al. (1996)

<sup>c</sup>NOAA (2018)

<sup>d</sup>Swartz (1999)

<sup>e</sup>ANZECC (2013)

<sup>f</sup>Chapman et al. (1999)

<sup>g</sup>Holland et al. 1996 apud Burton (2002)

<sup>h</sup>De Cooman et al. 1999 apud Burton (2002)

<sup>i</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>j</sup>Hyland et al. (1999)

<sup>l</sup>Long et al. (1995)

Tabela 3 – Limiares de efeito extremo dos SQGs para metais no sedimento (mg/kg). Adaptado de Burton (2002).

SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn	Referência
TET	17	3	100	86	170	1	61	540	a
SEL <sup>1</sup>	33	10	110	110	250	2	75	820	a
CB PEC	33	4,98	111	149	128	1,06	48,6	459	a
SQO Netherlands Intervention	55	12		190	530	10	-	720	b
Flanders RV Z <sup>2</sup>	174	6	267	126	0,8	221	174	1057	c
Extreme Elevated Stream Sediments <sup>3</sup>	28	20	60	200	100	0,3	-	300	d

SQG, Sediment quality guideline; TET, toxic effect threshold; SEL, severe effect level; CB, Consensus Based; PEC, probable effect concentration; SQO, Sediment Quality Objective; RV, Reference Value; SQAL, Sediment Quality Advisory Level; ANZECC, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council

<sup>1</sup>Mesmo de Ontario Ministry of Environment Screening Level Guidelines<sup>b</sup>

<sup>2</sup>Valores de referência e limites de classe para rios em Flanders; <X classe 1, <Y classe 2, <Z classe 4, >Z classe 5

<sup>3</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>a</sup>MacDonald et al. (2000)

<sup>b</sup>ANZECC (2013)

<sup>c</sup>De Cooman et al. 1999 apud Burton (2002)

<sup>d</sup>Classificação de Illinois Stream Sediments

<sup>e</sup>Swartz (1999)

Na Tabela 4 são apresentados os valores de referência para As e Cr no sedimento de Água Salina/Salobra na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) n. 454/2012 (BRASIL, 2012).

Tabela 4 - Valores de referência para concentrações de As e Cr no sedimento (BRASIL, 2012). Valores expressos em peso seco.

Metal	Concentração (mg/kg) para sedimento de Água Salina/Salobra (Resolução CONAMA n. 454/2012)	
	Nível 1 <sup>a</sup>	Nível 2 <sup>b</sup>
As	19	70
Cr	81	370

<sup>a</sup>Limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; <sup>b</sup>Limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Os níveis de efeitos para concentrações de As e Cr no sedimento expressos na Resolução do CONAMA n. 454/2012 para águas doces refletem os valores da TEL e PEL dos SQGs (MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000). Para águas salobras, os valores são mais altos, sendo o nível 2 equivalente às concentrações de efeito médio em Chapman et al. (1999) (Tabela 2), no entanto, se encontram acima de SQGs indicados como limiar de efeito extremo na literatura para sedimento superficial de água doce (Tabela 3), sendo até quatro vezes maior para As e até seis vezes maior para Cr.

Choueri et al. (2009) desenvolveram SQGs específicos locais para diferentes zonas, incluindo duas zonas estuarinas e portuárias no sudeste do Brasil (Sistema Estuarino de Santos e Sistema Estuarino de Paranaguá). Os SQGs específicos locais foram derivados com base em dados físico-químicos, toxicológicos e da comunidade bentônica de sedimentos, integrados por meio de análise multivariada. Esta técnica permitiu a identificação de substâncias químicas de interesse e o estabelecimento de faixas de efeitos correlativamente às concentrações individuais de contaminantes para cada local de estudo. Os SQGs específicos locais obtidos foram mais restritivos do que os SQGs aplicados no Brasil, assim como algumas diretrizes internacionais (CHOUERI et al., 2009). Os SQGs obtidos para metais no Sistema Estuarino de Santos e no Sistema Estuarino de Paranaguá são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6, respectivamente.

Tabela 5 - SQGs para metais no Sistema Estuarino de Santos obtidos por Choueri et al. (2009). Todas as concentrações são expressas em mg/kg de sedimento seco. Adaptado de Choueri et al. (2009).

Metais	Valores de qualidade do sedimento		
	Não poluído	Moderadamente poluído	Altamente poluído
Cd (a)	-	-	-
Cd (b)	-	-	≥0,75
Co (a)	-	-	-
Co (b)	≤0,41	>0,41 e <10,3	≥10,3
Cr (a)	-	-	-
Cr (b)	-	-	≥65,8
Cu (a)	-	-	≥69,0
Cu (b)	-	-	-
Ni (a)	≤3,89	>3,89 e <6,2	≥6,02
Ni (b)	≤5,9	>5,9 e <21,2	≥21,2
Pb (a)	≤17,4	>17,4 e <22,1	≥22,01
Pb (b)	≤10,3	>10,3 e <19,2	≥19,2
V (a)	≤36,0	>36,0 e <87,8	≥87,8
V (b)	-	-	-
Hg (a)	-	-	-
Hg (b)	≤0,08	>0,08 e <0,32	≥0,32
Zn (a)	≤73,3	>73,3 e <110,4	≥110,4
Zn (b)	≤37,9	>37,9 e <61,7	≥61,7

(-)Não foi possível o cálculo pelos autores. (a) matriz de dados 'a'; (b) matriz de dados 'b'.

Tabela 6 - SQGs para metais no Sistema Estuarino de Paranaguá obtidos por Choueri et al. (2009). Todas as concentrações são expressas em mg/kg de sedimento seco. Adaptado de Choueri et al. (2009).

Metais	Valores de qualidade do sedimento		
	Não poluído	Moderadamente poluído	Altamente poluído
As	$\leq 3,40$	$>3,40$ e $<5,45$	$\geq 5,45$
Cr	$\leq 27,85$	$>27,85$ e $<48,80$	$\geq 48,80$
Cu	-	-	$\geq 6,55$
Ni	$\leq 10,98$	$>10,98$ e $<19,10$	$\geq 19,10$
Pb	-	-	$\geq 17,63$
Zn	$\leq 26,95$	$>26,95$ e $<41,33$	$\geq 41,33$
Hg	$\leq 0,013$	$>0,013$ e $<0,051$	$\geq 0,051$

(-)Não foi possível o cálculo pelos autores.

Os SQGs obtidos neste estudo geraram dois limites, denominados “SQG-low” (baixo) e “SQG-high” (alto). As concentrações inferiores a SQG-low são consideradas não prejudiciais à biota aquática; assim, sedimentos com concentrações do constituinte abaixo desse nível são considerados não poluídos (CHOUERI et al., 2009). Por outro lado, as concentrações de contaminantes acima do SQG-high são potencialmente prejudiciais ao ecossistema; se os sedimentos apresentam níveis químicos superiores a este nível, então é considerado poluído por esses contaminantes (CHOUERI et al., 2009). Por fim, as respostas biológicas não são previsíveis na faixa de concentração entre esses dois limites (“área de incerteza”) e sedimentos contendo níveis de contaminantes que se enquadram nesse intervalo são considerados moderadamente poluídos (CHOUERI et al., 2009).

### 5.3 METAIS TRAÇO NOS AMBIENTES AQUÁTICOS

Estudos tem sido realizados para o entendimento do comportamento e efeitos dos metais em ambientes aquáticos, incluindo estuários. Entre publicações de 2018 a 2022, diversos trabalhos tiveram como foco a identificação da origem, distribuição segundo condições hidrossedimentares, particionamento, biodisponibilidade e toxicidade de metais em sistemas aquáticos e estuarinos.

Harmesa et al. (2022) realizaram uma revisão com objetivo de fornecer uma visão geral da variabilidade relacionada à distribuição de metais traço em sistemas costeiros e estuários. O objetivo foi descrever especificamente a distribuição, perfil e fatores que afetam a variabilidade de metais traço, especificamente a distribuição na

água e sedimentos suspensos e superficiais. Como motivação da pesquisa, são citadas as mudanças globais contínuas, como o aumento da temperatura da superfície do mar, a alteração dos níveis de acidez e a expansão da zona de oxigênio mínimo que podem impactar os ciclos biogeoquímicos de metais traço em sistemas aquáticos. É destacado que as correlações com os condutores de variabilidade em metais traço são tópicos interessantes para investigação, uma vez que os metais traço tem um padrão de distribuição controlado por processos químicos, biológicos e físicos. Os autores reportam que as diferenças na distribuição desses metais em sistemas marinhos específicos podem ser afetadas especificamente por diversas variáveis como salinidade, temperatura, pH da água, oxigênio dissolvido, nutrientes, matéria orgânica, circulação física e fontes de metais traço. A disponibilidade de metais traço dissolvidos em sistemas aquáticos provavelmente aumentará no futuro devido ao aumento da temperatura da superfície do mar, diminuição do pH da água do mar ou diminuição do oxigênio dissolvido (HARMESA et al., 2022). Em estuários e áreas costeiras, as variações de salinidade são influenciadas por entradas de água doce e processos de marés, onde a salinidade e a solubilidade de metais traço geralmente apresentam uma alta correlação negativa e a remobilização do metal também é afetada pela circulação física (HARMESA et al., 2022). Além disso, Harmesa et al. (2022) destacam que a matéria orgânica como material em suspensão, que geralmente deriva de insumos terrestres, desempenha um papel na determinação do destino dos metais traço nos estuários, sejam eles na forma dissolvida, suspensos ou depositados. A distribuição de metais traço no sedimento superficial é afetada por condições hidrodinâmicas, distribuição das partículas, óxidos/hidróxidos de Fe-Mn e matéria orgânica. Enquanto isso, os metais traço em forma suspensa são fortemente influenciados por fatores como insumos orgânicos e pelo processo de ressuspensão de sedimentos de fundo por correntes de maré, sendo esses importantes fatores para a distribuição de metais traço em regiões que recebem grandes cargas orgânicas terrestres. As partículas orgânicas transportadas pelos rios irão ligar metais traços ao longo do escoamento e estes serão liberados na forma dissolvida na água do mar ou, com o tempo, serão depositados em sedimentos (HARMESA et al., 2022).

Hu et al. (2022) investigaram sistematicamente a distribuição sazonal de Cu, Pb, Cd, As, Zn e propriedades da água na superfície e no fundo do estuário do rio Yangtze, Mar da China Oriental, para verificação dos padrões espaço-temporais e fatores que

influenciam os metais dissolvidos. Os resultados mostraram um padrão de distribuição espaço-temporal que permitiu identificar três zonas: estuário, *nearshore* e *offshore*. Espacialmente, a distribuição da concentração foi relacionada a fontes de poluentes oriundos de descargas continentais, ressuspensão de sedimentos ou deposição atmosférica. Temporalmente, diferenças significativas nas concentrações de metais dissolvidos foram relacionadas a flutuações hidrodinâmicas. Foram encontradas concentrações de metais dissolvidos significativamente diferentes (por exemplo, Cd, As, Zn) entre as estações sazonais, sugerindo mudanças temporais óbvias de metais dissolvidos devido a flutuações hidrodinâmicas sazonais da descarga do rio. Os autores observaram que o aumento da vazão do rio aumentou o material particulado suspenso (SPM), fazendo com que os metais dissolvidos fossem mais fáceis de serem eliminados através da partição em partículas sólidas e, portanto, os metais dissolvidos diminuíram em direção à zona *offshore*. A análise de componentes principais e as análises de correlação mostraram que as três zonas foram afetadas por diferentes fatores ambientais como oxigênio dissolvido, temperatura e pH. As mudanças físico-químicas como hipóxia, acidificação dos oceanos e aquecimento global ao longo das zonas estuário-*nearshore-offshore* podem influenciar o transporte, o comportamento e a biodisponibilidade dos metais dissolvidos no ambiente marinho e precisam de mais investigações (HU et al., 2022). Gao et al. (2019) analisaram a influência de estágios consecutivos da flutuação do nível da água do Three Gorges Reservoir (TGR) na poluição por metais traço (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) usando múltiplas abordagens analíticas. As concentrações dos metais nos sedimentos foram comparadas com os valores de background e SQGs (LONG; MORGAN, 1991; MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000; SMITH et al., 1996). As distribuições espaço-temporais de metais traço foram investigadas, sendo estimados quantitativamente as contribuições antropogênicas e os estoques de metais traço usando uma combinação entre a linha de base geoquímica regional (*regional geochemical baseline* – RGB) e a carga anual de sedimentos. Os resultados mostraram que metais traço foram acumulados após a construção e o confinamento do TGR. Contribuições antropogênicas de metais traço variaram de 8,51 a 24,86% e foram mais altas para Hg e Cd. A carga de sedimentos depositados foi o principal fator que influenciou o estoque de metais traço nos sedimentos do TGR. Embora tenham encontrado uma quantidade total de estoque de Cd relativamente baixa, seus efeitos ecológicos potenciais foram de grande

preocupação, devido a seus altos percentuais de frações móveis e toxicidade.

Li et al. (2019) avaliaram as concentrações de elementos principais e traço, incluindo metais, em sedimentos marinhos costeiros a partir de matriz de fatoração positiva (PMF) para identificar fontes potenciais e fontes de contribuição. Foi investigada a tendência de sedimentação (STA) e os padrões de distribuição espacial dos elementos acoplados a tamanhos de grãos de sedimentos. As fontes naturais e antropogênicas dos elementos foram distinguidas por seus fatores de enriquecimento médio (EFs). Os padrões espaciais das concentrações dos elementos derivados da terra e as contribuições das fontes foram consistentes com as vias de transporte de sedimentos inferidas da STA. Este resultado revelou que a exportação dos elementos derivados do continente foi determinada pelo escoamento e pelos processos de transporte de sedimentos associados.

Islam et al. (2018) realizaram análise do perfil de acumulação, fontes e níveis de poluição de metais em amostras de sedimentos superficiais ao longo do estuário do rio Feni. Os resultados revelaram que o conteúdo médio de oito metais selecionados seguia a ordem de  $Mn > Cr > Ni > Co > Pb > Ag > As > Hg$ , e as concentrações variaram espacial e sazonalmente com níveis relativamente mais elevados em estações à montante e durante a estação chuvosa. De acordo com os SQGs, as amostras de sedimento estavam fortemente contaminadas com Ag e Hg, e moderadamente com Co. A concentração de efeito limiar TEC, de MacDonald et al. (2000), e a concentração de efeito provável PEC, de MacDonald et al. (2000), indicaram que Ni e Cr poderiam ocasionalmente exibir efeitos adversos no ecossistema. A matriz de correlação combinada com a análise multivariada de componentes principais e análises de agrupamento sugeriram que Ag, Co, Ni e Hg se originaram de fontes antropogênicas, enquanto As, Cr, Pb e Mn se originaram principalmente de fontes naturais (*background* geológico).

Sun et al. (2018) realizaram análise de amostras de sedimentos superficiais e testemunhos coletados em estações do Estuário do Rio Yangtze (YRE). Os intervalos de predição linear de 95% (LPI) e análise de componentes principais (PCA) foram conduzidos para avaliar as fontes de metal e o efeito granulométrico (GSE). As propriedades físico-químicas *in situ* do pH, Eh, oxigênio dissolvido, salinidade, temperatura e turbidez foram combinadas para elucidar as relações entre fatores ambientais e o destino dos metais no sistema rio-estuário-plataforma. O estudo indicou uma tendência decrescente de metais em sedimentos do estuário em

direção à plataforma adjacente e ao canal do rio e que Zn, Cu e Cr são principalmente derivados de processos naturais ao longo da bacia, enquanto Pb parece ter insumos antrópicos via deposição atmosférica. A variação do tamanho dos grãos nos sedimentos explicou quase inteiramente os padrões de distribuição de toxicidade dos sedimentos no YRE, enquanto o enriquecimento de Pb em sedimentos estuarinos pode ser atribuído às suas espécies químicas e propriedades físico-químicas. Os resultados sugeriram que a relação entre tamanho de grão e o comportamento espacial dos poluentes sedimentares deve ter prioridade sobre a avaliação da contaminação e discriminação de proveniência em ambientes estuarinos ou similares com composições complexas de sedimentos. Sun et al. (2018) destacam que infelizmente tem sido realizada pouca pesquisa sobre a interação de metais com fatores ambientais no rio, estuário e plataforma como um sistema integrado.

Thanh-Nho et al. (2018) caracterizaram o destino e particionamento de metais traço em um estuário a jusante de uma megacidade densamente povoada (Ho Chi Minh, Vietnã) a partir de amostras de água superficial e sólidos suspensos totais (TSS). O TSS foi o principal transportador de metais traço durante seu trânsito no estuário. No entanto, as variações do TSS não explicaram toda a variabilidade da distribuição de metais. Mn, Cr e As foram metais altamente reativos, enquanto os outros metais (Fe, Ni, Cu, Co e Pb) apresentaram valores de  $\log K_d$  estáveis ao longo do estuário. A dinâmica da matéria orgânica pareceu desempenhar um papel fundamental no fracionamento de metais. Sua decomposição no estuário induziu a dessorção de metais, especialmente para Cr e As. Por outro lado, as concentrações de Mn dissolvido diminuíram ao longo do estuário, o que foi sugerido como resultado da precipitação oxidativa de Mn na fase sólida devido a mudanças na oxidação e no pH. Fontes extras como liberação de água intersticial, escoamento superficial de solos adjacentes ou efluentes foram sugeridos como envolvidos na dinâmica do metal traço neste estuário. Além disso, as monções, associadas a chuvas intensas, aumentaram as cargas de metal, notavelmente para as partículas dissolvidas e particuladas de Fe, Cr, Ni e Pb, segundo os autores, devido ao elevado *runoff* e lixiviação do solo. O estudo não considerou a deposição atmosférica de metais.

Representando uma lacuna de conhecimento de relevante interesse científico, ambiental e de saúde pública (BROOKS et al., 2013; FURLEY et al., 2018; GAO et al., 2019; SUN et al., 2018), ainda poucos trabalhos sobre metais nos ambientes

aquáticos estuarinos tem abordado de forma integrada o comportamento hidrossedimentar combinado com processos aos quais estão sujeitos no ambiente e diversos tipos de entradas nos sistemas. Esses trabalhos podem auxiliar na obtenção de aproximações acerca da variabilidade da biodisponibilidade e potencial toxicidade desses elementos segundo características particulares do corpo hídrico e ao longo do tempo.

### **5.3.1 Metais Traço no Sistema Estuarino da Ilha de Vitória**

Diversos estudos avaliaram níveis de metais na água, nos sedimentos ou em organismos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV), e discutiram sua associação com fontes antrópicas (DE JESUS et al., 2004; GIACOMETTI; PERIN; BONARDI, 2018; JOYEUX; CAMPANHA FILHO; DE JESUS, 2004; MARTINS et al., 2019).

Martins et al. (2019) avaliaram parâmetros de qualidade do sedimento no canal principal da Baía de Vitória em 21 estações de amostragem, incluindo análises de (semi)metais traço. Os autores encontraram concentrações de As no sedimento de até 33,22 mg/kg em estação próxima ao Canal da Costa (Terceira Ponte), com a maior parte das estações de amostragem com concentrações de As superiores ao nível 1 da CONAMA n. 454/2012, águas salobras (acima de 19 mg/kg).

Giacometti et al. (2018) investigaram concentrações de metais no sedimento no SEIV, na Baía do Espírito Santo, e compararam os resultados com valores de referência para qualidade do sedimento. Os autores encontraram valores críticos para As, Mn e Vanádio (V), sendo observado para estes metais um gradiente de concentração entre os pontos de amostragem, com valores crescentes no sentido da costa, região marinha interna. Para os autores, os elementos As e Bário (Ba) mostraram concentrações surpreendentemente altas difíceis de explicar, especialmente quando levaram em consideração possíveis origens e descartaram as hipóteses de proveniência a partir dos canais da Baía de Vitória e Canal da Passagem, ou a partir da atividade industrial do processamento de metal (GIACOMETTI; PERIN; BONARDI, 2018). No entanto, o trabalho não tinha como foco identificação de fontes. Nesse sentido, não foi discutido o aporte atmosférico como possível fonte e não foi observada a caracterização particular das atividades antrópicas na região como fontes potenciais de metais. No estudo, o grupamento de

pontos de amostragem que compreenderam a região marinha interna (Praia de Camburi) apresentou todas as concentrações de As no sedimento acima dos valores de referência TEL e ERL, e 83% acima do *apparent effects thresholds* – AET (10 amostras do total de 12). AET é definido como a concentração de um determinado elemento no sedimento acima da qual efeitos estatisticamente significativos (por exemplo, toxicidade do sedimento) são sempre observados, e podem ser mais sensíveis do que PEL e ERM (GIACOMETTI; PERIN; BONARDI, 2018). Os níveis críticos de As e Cr no sedimento encontrados nos pontos de amostragem da Baía do Espírito Santo tiveram concentrações máximas de As de até 160 µg/g e concentrações máximas de Cr em torno de 80 µg/g (GIACOMETTI; PERIN; BONARDI, 2018).

Joyeux et al. (2004) analisaram tecidos musculares de tainhas (*Mugil sp.*) e robalos (*Centropomus sp.*) capturados no SEIV, na região da Baía de Vitória, para determinar as concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, e avaliar os riscos à saúde humana resultante do consumo do pescado. Cr apresentou concentrações consistentemente acima dos teores admissíveis pela legislação brasileira em frutos do mar, entretanto os autores destacam que consequências do consumo para saúde humana não são esperadas, uma vez que o Cr é especialmente tóxico sob sua forma iônica 6+ (hexavalente), enquanto a maior parte do Cr fixado na biota está sob a forma 3+ (JOYEUX; CAMPANHA FILHO; DE JESUS, 2004).

De Jesus et al. (2004) demonstraram que os sedimentos de alguns pontos do SEIV podem ser considerados antropizados em relação aos metais Cu, Pb, Zn, Mn e Hg, recomendando estudos adicionais para verificação da extensão da contaminação. Segundo os autores não foi possível associar as concentrações dos metais com as fontes de poluição natural, associada à geologia local, e antrópica, a partir de descarte de efluentes domésticos e industriais. O estudo não abordou a contribuição atmosférica. No estudo, foram encontradas concentrações máximas de Cr no sedimento do SEIV acima de 200 µg/g na região superior estuarina (porção noroeste da Baía de Vitória, na região do rio Santa Maria e rio Bubu), sendo também observados altos valores nas regiões do Canal do Porto e Baía do Espírito Santo, com concentrações máximas em torno de 100 µg/g, para frações de sedimento <63 µm.

#### 5.4 METAIS TRAÇO POTENCIALMENTE TÓXICOS NA ATMOSFERA

O material particulado atmosférico (PM) é considerado o componente da poluição atmosférica com maior grau de toxicidade (WHO, 2006). O PM pode ser definido como qualquer substância, exceto água pura, que existe como um líquido ou sólido na atmosfera em condições normais, podendo ser microscópico, mas com tamanho maior do que as dimensões moleculares (SEINFELD; PANDIS, 2006). Estas partículas ocorrem em vários tamanhos e formas e podem ser compostas por centenas de diferentes elementos químicos, de acordo com as fontes de emissão que as geram (WHO, 2013).

Alguns metais potencialmente tóxicos estão comumente presentes no PM, emitidos principalmente por atividades industriais (WHO, 2007). Fontes naturais de metais são os processos de intemperismo e erosão e a atividade vulcânica (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984), entretanto, atividades antrópicas tem provocado aumento de emissão de metais para o ambiente e este é especialmente o caso de alguns metais encontrados na atmosfera (WHO, 2007).

Treze metais foram reconhecidos como potencialmente perigosos para a saúde humana e a biota aquática e foram incluídos na Lista de Poluentes Prioritários da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) e por agências de controle ambiental em todo o mundo (Salomons et al., 1995; USEPA, 2014). Estão presentes metais como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Uma vez na atmosfera, os elementos podem chegar a diversos organismos e compartimentos ambientais. Desses metais, quatro (As, Cd, Pb e Hg) são reconhecidos pela *World Health Organization* (WHO) como elementos de grande interesse de saúde pública, considerados altamente perigosos e que podem afetar a saúde humana e meio ambiente (WHO, 2010). Como primeiro grupo dessa lista também é citada a poluição atmosférica.

Na Tabela 7 são apresentadas as principais fontes desses metais para a atmosfera na Região da Grande Vitória (RGV), determinadas pelo estudo de composição química de fontes de emissão atmosférica da RGV (SANTOS; REIS JR., 2011). Para o elemento Cd, não contemplado na avaliação de fontes, foi realizada identificação generalista de possíveis fontes reportadas na literatura (WHO, 2007).

Tabela 7 - Fontes de emissão de metais para a atmosfera na RGV (SANTOS; REIS JR., 2011): As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn; e fontes gerais de Cd para atmosfera (WHO, 2007).

Metal	Fonte						
	Solos	Queimadas	Veículos	Pedreiras	Construção Civil	Ressuspensão	Indústrias
As			x			x	x
Cd	x		x			x	x
Cr	x	x	x		x	x	x
Cu	x	x	x	x	x	x	x
Hg							x
Ni			x		x		x
Pb	x		x	x	x		x
Zn	x		x	x	x	x	x

## 5.5 DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DE METAIS TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO DA ILHA DE VITÓRIA

No estudo de partículas sedimentáveis da Região Metropolitana de Vitória (SANTOS et al., 2017; SANTOS; REIS JR., 2011), em que está situado o Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV), foi realizada a caracterização da composição química das partículas sedimentadas e calculada a taxa de deposição mensal em 11 estações de monitoramento durante 22 meses (abril/2009 – janeiro/2011). A partir do cruzamento dos resultados analíticos de partículas sedimentadas com os dados de composição provável de fontes, Santos et al. (2017) e Santos and Reis Jr. (2011) mostraram a grande influência de atividades industriais na composição das partículas. Na estação localizada no SEIV ao sul de um complexo industrial, foi reportado que a deposição é dirigida primariamente por fontes industriais (SANTOS et al., 2017). Nessa estação, a atividade de siderurgia foi responsável por 79% da deposição seca (SANTOS; REIS JR., 2011).

O SEIV está situado, portanto, em região que sofre grande influência da antropização e de emissões atmosféricas associadas às atividades industriais (SANTOS et al., 2017), sujeito à deposição atmosférica de (semi)metais traço. No estudo de caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na RMV, Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011) analisaram a composição do material atmosférico depositado, sendo detectados, entre outros elementos, (semi)metais como arsênio (As), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn), que estão entre metais reconhecidos como potencialmente perigosos para a saúde humana e a biota aquática devido ao potencial de bioacumulação e toxicidade (USEPA, 2014; WHO,

2010). Desses elementos, o As é identificado pela World Health Organization (WHO), junto a outros nove constituintes incluindo a poluição atmosférica, como de grande interesse de saúde pública, considerados altamente perigosos e que podem afetar a saúde humana e o meio ambiente (WHO, 2010).

Souza et al. (2021) analisaram partículas atmosféricas de uma área industrial na região do SEIV para investigação da composição, estabilidade, tamanho e dispersão do material particulado atmosférico sedimentável (SePM) em um sistema aquoso. O objetivo foi investigar as propriedades físicas e características do SePM que podem contribuir para o aumento da absorção de metal pela biota aquática após deposição atmosférica. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as frações de SePM são formadas por uma aglomeração de nanopartículas. O espalhamento dinâmico de luz, potencial zeta e análise de rastreamento de nanopartículas demonstraram que o material particulado sedimentável foi dissociado em água (experimento em solução concentrada em água ultrapura), formando nanopartículas menores que 200 nm. Assim, a contaminação do SePM pode ser substancialmente maior do que a esperada, de acordo com o permitido nas normas regulatórias atmosféricas (SOUZA et al., 2021). O trabalho aponta para a necessidade de regulação das emissões atmosféricas de material particulado quanto ao sistema aquático, que pode ser receptor direto ou indireto de maiores ou menores partículas de SePM. As nanopartículas presentes podem ser incorporadas à biota aquática, causando efeitos deletérios, e transferidas para o homem pelo consumo alimentar (SOUZA et al., 2021, 2019; XING et al., 2017). Mais estudos podem ser explorados quanto ao comportamento das nanopartículas em experimentos com águas naturais.

Xing et al. (2017) analisaram os fluxos, variações sazonais, fontes e potenciais efeitos ecológicos de elementos traço dissolvidos (TEs) na deposição atmosférica úmida em amostras na Baía de Jiaozhou (Al > Mn > Zn > Fe > Pb > Se > Cr > Cd > Co). A maioria dos TEs na deposição atmosférica úmida foram originados principalmente de atividades antrópicas, exceto para Al e Fe, derivados de poeira de solo ressuspensa. Os autores reportam que as entradas de TEs local por meio de chuvas fortes de curto prazo aumentariam distintamente as concentrações de TEs da água do mar superficial e, em seguida, poluiriam o ambiente marinho. A deposição atmosférica úmida teria impactos profundos nos ciclos biogeoquímicos dos TEs e efeitos ecológicos duplos (nutrientes e toxicidade) nos organismos aquáticos (XING et al., 2017).

A literatura mostra que são necessárias mais pesquisas correlacionando a poluição atmosférica e poluição aquática, uma vez que apenas alguns estudos abordam essa via de contaminação. Além disso, existem ainda incertezas sobre a quantificação do possível impacto dos metais traço que entram no ambiente aquático por deposição atmosférica, especialmente em torno das escalas de tempo, uma vez que esses elementos podem apresentar grandes tempos de residência em determinados ambientes como estuários (décadas a séculos), e sua entrada pela atmosfera, ainda que minoritária, é contínua. Assim, métodos que permitam a quantificação ou estimativa dos efeitos da deposição atmosférica de metais nos sistemas aquáticos podem ser um ponto de partida para previsão da qualidade ambiental segundo as condições recentes dos níveis de metais no material atmosférico depositado. Nesse estudo, a perspectiva indicada deve ser atingida com auxílio da modelagem matemática.

## 6 METODOLOGIA

### 6.1 AREA DE ESTUDO

O Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV) está localizado na costa central do Brasil (20°15' S e 40°20' W) no entorno da cidade de Vitória, Espírito Santo (Figura 2).

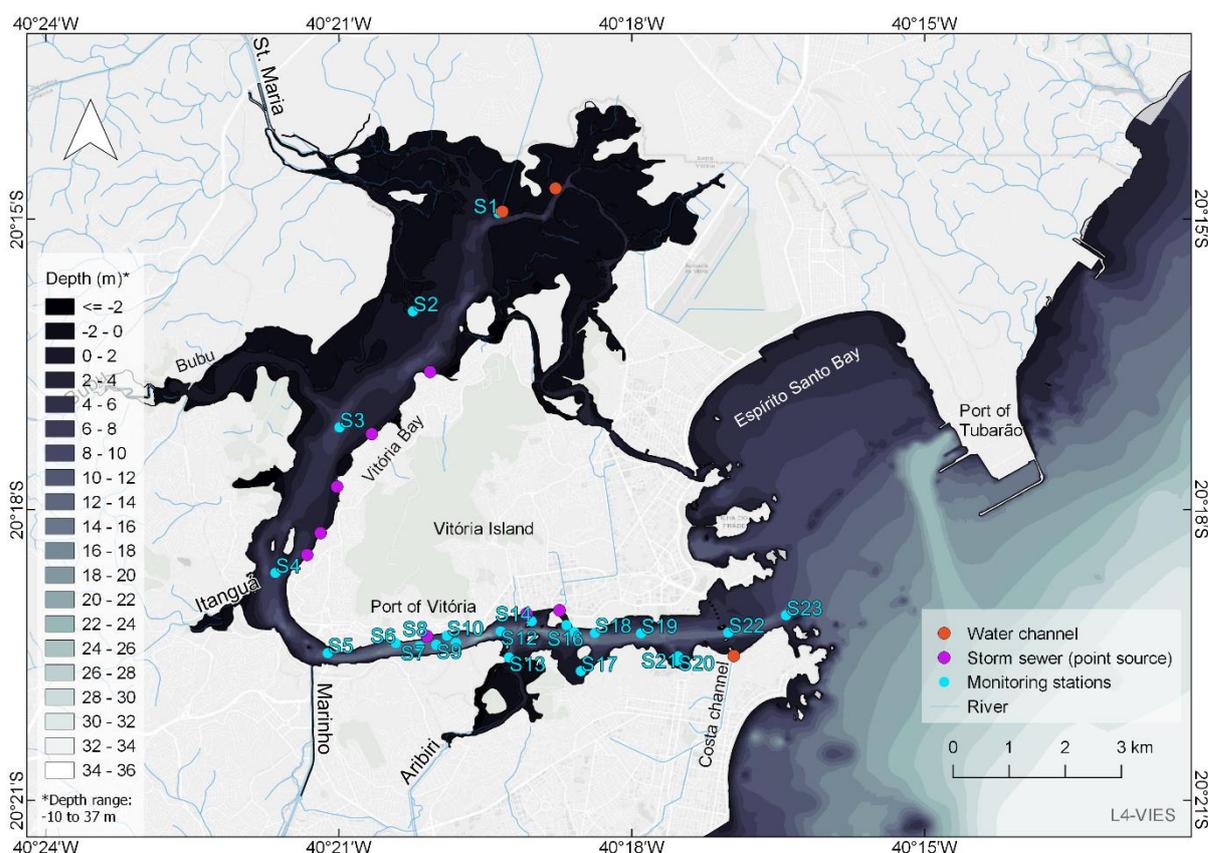


Figura 2 - Área de estudo: Sistema Estuarino da Ilha de Vitória (SEIV). Water channel: canais; storm sewer (point source): galerias de água pluvial e canais (fontes pontuais); monitoring stations (estações de monitoramento); river (rio). L4-VIES: domínio relativo ao Vitória Island Estuarine System (VIES)

Os principais contribuintes de água doce são os rios Santa Maria da Vitória, Bubu, Itanguá, Aribiri e Marinho (Fig. 1). A maior descarga fluvial de água é do rio Santa Maria da Vitória, com uma vazão média anual de 14,8 m<sup>3</sup>/s, obtida a partir de dados medidos entre 1959-2014 na estação 57130000 da Agência Nacional de Águas, localizada no município de Santa Leopoldina. O somatório da vazão estimada dos demais afluentes pode não ultrapassar 3 m<sup>3</sup>/s (RIGO, 2004).

A hidrodinâmica local é regida principalmente pela maré astronômica, seguida da maré meteorológica e dos ventos. O regime de maré é classificado como de micromarés (amplitude inferior a 2m), semidiurnas com desigualdades diurnas entre duas baixamars e preamars, sendo M2 a principal componente lunar de maré com período de 12,42h (NASCIMENTO, 2013).

A circulação atmosférica é dominada pelos anticiclones subtropicais do Atlântico Sul, que causam os ventos predominantes norte e nordeste durante os meses de primavera/verão (setembro-março) e sudoeste e sul durante o outono/inverno (abril-agosto) (SANTOS et al., 2017).

A baía está localizada em uma região metropolitana que sofre grande influência da antropização associada às instalações industriais, à presença de complexos portuários e à pressão referente à grande densidade demográfica nas adjacências, que geram inúmeros impactos sobre a qualidade ambiental da região.

A região possui um complexo industrial que inclui indústrias de processamento de minério pesado, como indústria de pelotização de minério de ferro e indústria siderúrgica, e outras atividades industriais como pedreiras, cerâmicas, eletrodos, têxteis e fábricas/indústrias de cimento (SANTOS et al., 2017).

## 6.2 CONFIGURAÇÃO DO MODELO

### 6.2.1 *Modelo hidrodinâmico*

Foi utilizado o modelo numérico hidrodinâmico Delft3D-FLOW (DELTARES, 2018a), validado para a área de estudo por Curbani (2016) e Lacerda (2016).

#### 6.2.1.1 Modelo Matemático do Movimento da Água e do Transporte de Substância e Temperatura

O modelo matemático do modelo Delft3D-FLOW resolve as equações de águas rasas integradas na vertical, derivadas das equações de Navier-Stokes tridimensionais para um fluido incompressível, com a consideração de hidrostática e aproximação de Boussinesq (DELTARES, 2019a). O transporte de substância e temperatura é modelado pela equação de advecção-difusão (DELTARES, 2019a).

As equações tridimensionais que descrevem o escoamento turbulento médio podem

ser obtidas a partir das equações instantâneas de Navier-Stokes após realizar uma média ao longo das escalas de tempo (*Reynolds-averaged Navier-Stokes equations*). Tais equações expressam o princípio físico da conservação da massa e do *momentum* (GERRITSEN et al., 2008). Nesta seção serão descritas as equações de águas rasas, para a qual a profundidade é considerada como sendo bem menor que as escalas de comprimento horizontal do fenômeno a ser estudado. Sob a consideração de que as acelerações verticais devido aos efeitos de empuxo e devido às variações abruptas da batimetria são pequenas quando comparadas com a aceleração gravitacional, a componente vertical da equação do *momentum* é reduzida à relação da pressão hidrostática, conforme a equação (4) (DELTARES, 2019a):

$$\frac{\partial P}{\partial \sigma} = -g\rho H \quad (4)$$

Na equação (5) é dada a pressão hidrostática após integração:

$$P = P_{atm} + gH \int_{\sigma}^0 \rho(x, y, \sigma', t) d\sigma' \quad (5)$$

As componentes horizontais do gradiente de pressão ( $P_u$  e  $P_v$ ), considerando as variações de densidade no meio, são equacionadas conforme a regra de Leibnitz, como mostrado por Gerritsen et al. (2008); onde cada componente é representada por dois termos: (i) representa o efeito barotrópico (função de  $\xi$  e  $g$ ); e (ii) representa o efeito baroclínico (função de  $\sigma$  e  $\rho$ ). Nesta formulação, as variações de densidade são negligenciadas, exceto no termo de empuxo, o que é conhecido como aproximação de Boussinesq. Portanto, variações na quantidade de movimento devido à variação de massa não são consideradas, o que é responsável por apenas 3-4% da variação de quantidade de movimento em corpos d'água naturais (GERRITSEN et al., 2008). As equações de águas rasas tridimensionais hidrostáticas, mostradas em coordenadas cartesianas retangulares na horizontal e em coordenadas  $\sigma$  na vertical, são apresentadas nas equações (6), (7) e (8)

(GERRITSEN et al., 2008):

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\omega}{d + \zeta} \frac{\partial u}{\partial \sigma} - f v = -\frac{1}{\rho} P_u + F_u + \frac{1}{(d + \zeta)^2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( \nu_v \frac{\partial u}{\partial \sigma} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\omega}{d + \zeta} \frac{\partial v}{\partial \sigma} + f u = -\frac{1}{\rho} P_v + F_v + \frac{1}{(d + \zeta)^2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( \nu_v \frac{\partial v}{\partial \sigma} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \sigma} = -\frac{\partial \zeta}{\partial t} - \frac{\partial [(d + \zeta)u]}{\partial x} - \frac{\partial [(d + \zeta)v]}{\partial y} + H(q_{in} - q_{out}) + Pr - E \quad (8)$$

onde  $d$  é a profundidade da água abaixo de uma plano de referência (m);  $f$  é o parâmetro de Coriolis (1/s);  $F_{u,v}$  são as componentes x e y das forças externas (N/m<sup>2</sup>);  $u, v, w$  são as componentes  $x, y, z$  da velocidade (m/s);  $\rho$  é a massa específica da água (kg/m<sup>3</sup>);  $\nu_v$  é a viscosidade turbulenta (m<sup>2</sup>/s);  $\zeta$  é a elevação da superfície livre acima do nível de referência (m);  $H$  é a profundidade total (m);  $q_{in}$  representa fonte local por unidade de volume (1/s);  $q_{out}$  representa sumidouro local por unidade de volume (1/s);  $Pr$  é a precipitação (m/s);  $E$  é a evaporação (m/s);  $P_u$  é a componente x do gradiente de pressão (m/s); e  $P_v$  é a componente y do gradiente de pressão (m/s).

As velocidades verticais  $\omega$ , no sistema de coordenadas  $\sigma$ , são computadas a partir da equação da continuidade, apresentada na equação (9)

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{\partial [(d + \zeta)u]}{\partial x} + \frac{\partial [(d + \zeta)v]}{\partial y} + \frac{\partial \omega}{\partial \sigma} = Q \quad (9)$$

pela integração na vertical do fundo até um nível  $\sigma$  ( $-1 \leq \sigma \leq 0$ ) (GERRITSEN et al., 2008). A variável  $\omega$  é a velocidade vertical relativa ao plano  $\sigma$  em movimento, podendo ser interpretada como a velocidade associada aos movimentos de subida e descida.

A velocidade vertical  $w$  no sistema de coordenadas cartesianas  $x - y - z$  pode ser expressa em termos de velocidades horizontais, profundidade, nível da água e

velocidade vertical  $\sigma$  de acordo com a equação (10) (GERRITSEN et al., 2008):

$$w = \omega + u \left( \sigma \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) + v \left( \sigma \frac{\partial H}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \right) + \left( \sigma \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right) \quad (10)$$

Na equação 10,  $Q$  representa as contribuições por unidade de área devido à descarga ou à captação de água, precipitação e evaporação apresentadas na equação (11) (GERRITSEN et al., 2008):

$$Q = H \int_{-1}^0 (q_{in} - q_{out}) d\sigma + P - E. \quad (11)$$

O transporte de substância e temperatura é modelado pela equação de advecção-difusão, apresentada na equação (12) na forma conservativa em coordenadas cartesianas na horizontal e coordenadas  $\sigma$  na vertical (DELTARES, 2019a). São incluídos termos de fonte e sumidouro e processos de decaimento de primeira ordem, já os processos mais complexos (bioquímicos) envolvidos na modelagem da qualidade da água são resolvidos pela equação de advecção-difusão-reação (DELTARES, 2019a), apresentada na seção 6.2.2.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial[(d + \zeta)c]}{\partial t} + \frac{\partial[(d + \zeta)uc]}{\partial x} + \frac{\partial[(d + \zeta)vc]}{\partial y} + \frac{\partial(\omega c)}{\partial \sigma} \\ &= \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( D_H(d + \zeta) \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_H(d + \zeta) \frac{\partial c}{\partial y} \right) \right] + \frac{1}{d + \zeta} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[ D_V \frac{\partial c}{\partial \sigma} \right] \\ &+ -\lambda_d(d + \zeta)c + S \end{aligned} \quad (12)$$

Na equação (12),  $\lambda_d$  representa os processos de decaimento de primeira ordem;  $S$  representa os termos de fonte e sumidouro;  $c$  é a concentração da massa; e  $D_H$  e  $D_V$  representam respectivamente a difusividade horizontal e a difusividade vertical. Para solucionar essas equações a viscosidade vertical ( $\nu_V$ ), viscosidade horizontal ( $\nu_H$ ),  $D_H$  e  $D_V$  precisam ser prescritas, sendo isto explicado no item 6.2.1.2.

São resolvidas também outras duas equações de estado para a massa específica

(UNESCO, 1981) e para a energia interna (em função da temperatura e calor específico a volume constante) (DELTARES, 2019a).

#### 6.2.1.2 Modelo de Turbulência

O modelo de turbulência é utilizado na determinação de  $\nu$  e  $D$  (coeficiente de viscosidade turbulenta e coeficiente de difusividade turbulenta, respectivamente). Contudo para escoamentos de águas rasas tridimensionais os coeficientes de viscosidade turbulenta e de difusividade turbulenta horizontais ( $\nu_H$ ,  $D_H$ ) são muito maiores que as suas contrapartes verticais ( $\nu_V$ ,  $D_V$ ). Os coeficientes horizontais são considerados como uma superposição de três partes: uma parte devido à viscosidade molecular, uma devido à “turbulência 2D” e uma parte devido à “turbulência 3D” (DELTARES, 2019a).

O modelo Delft3D dispõe de diferentes formas de computar esses coeficientes (GERRITSEN et al., 2008). A parte 2D está associada com a contribuição dos movimentos horizontais e com as forçantes que não podem ser resolvidas (“escala de turbulência em sub-grade”) pela malha horizontal. A parte 3D é referida com uma turbulência tridimensional e os coeficientes verticais de viscosidade turbulenta e de difusividade turbulenta são computados de acordo com um dos seguintes modelos de turbulência:  $k-\varepsilon$ ,  $k-L$ , algébrico, e constante.

Os coeficientes horizontais podem ser impostos pelo usuário como constantes ou variando no espaço ou serem computados por um modelo de escala de sub-grade que resolve a turbulência 2D, o HLES (*Horizontal Large Eddy Simulation*). Para mais informações consultar Uittenbogaard e Van Vossen (2003). Neste estudo foram utilizados os valores de 12,5 e 10 m<sup>2</sup>/s para  $\nu_H$  e  $D_H$ , respectivamente, uniformes para todo domínio, não sendo aplicado, portanto, o modelo para “turbulência 2D” e, uma vez que o modelo foi implantado de forma 2D-H, também não se aplica a consideração da “turbulência 3D”.

#### 6.2.1.3 Modelo de Fluxo de Calor

Para calcular o fluxo de calor através da superfície o modelo *Ocean Heat Flux* é aplicado, considerando a umidade relativa, a temperatura do ar e a cobertura de nuvens, podendo computar a radiação e a perda de calor devido à evaporação e à

convecção (DELTARES, 2019a).

O modelo foi utilizado adotando valores diários uniformes para a temperatura, umidade relativa e cobertura de nuvens, com profundidade de Secchi de 1,18 m, média local estimada com base nos dados medidos (IEMA, 2011), e os números de Stanton ( $c_h$ ) e de Dalton ( $c_e$ ) fornecidos conforme valores revisados na literatura. O número de Stanton está associado ao coeficiente de transferência que controla o fluxo de calor convectivo, já o número de Dalton está relacionado com o coeficiente de transferência que controla o fluxo de calor evaporativo.

Twigt (2006) realizou uma revisão sobre os números de Stanton e Dalton encontrados na literatura, que apresentam uma larga faixa de ocorrência, o que, segundo o autor, pode ser explicado pela maneira como esses coeficientes são determinados, comparando experimentos empíricos com dados de referência. Na Tabela 8 é apresentada a lista obtida por Twigt (2006), em que deve ser notado que a maioria das fontes descreve estudos realizados em altas latitudes no Hemisfério Norte (América do Norte, Mar do Norte), com exceção dos valores reportados por Kernkamp e Smits (2000) para a modelagem da temperatura do lago Malawi. Estes valores foram os mais próximos dos encontrados por Twigt (2006) em testes de sensibilidade para a temperatura com o modelo Ocean Heat Flux, de  $2,1 \times 10^{-3}$ , para ambos os números no Mar do Sul da China.

Tabela 8: Números de Stanton e de Dalton encontrados na literatura por Twigt (2006).

Fonte	Número de Stanton	Número de Dalton
Gill (1982)	$0,83 \times 10^{-3}$ (estável); $1,1 \times 10^{-3}$ (instável)	$1,5 \times 10^{-3}$
Millar <i>et al.</i> (1999)	$0,79 \times 10^{-3*}$	$1,5 \times 10^{-3}$
Smith <i>et al.</i> (1996)	$1,1 \times 10^{-3*}$	$1,32 \times 10^{-3*}$
Simon <i>et al.</i> (1999)	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Emery <i>et al.</i> (2006)	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Lane (1989)	Não analisado	$1,33 \times 10^{-3*}$
De Goede <i>et al.</i> (2000)	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Kernkamp e Smits (2000)	$2,255 \times 10^{-3}$	$1,885 \times 10^{-3}$

\*Valores encontrados com base em dados atmosféricos anuais médios climatológicos.

Twigt (2006) realizou análises de sensibilidade da temperatura modelada em relação aos números de Stanton e Dalton utilizando o modelo de fluxo de calor *Ocean* do Delft3D-FLOW. Com análise conjunta do desajuste resultante para uma variação de ambos os números entre  $1,5$  e  $2,5 \times 10^{-3}$ , foi identificado o valor ótimo de  $2,1 \times 10^{-3}$

para o número de Stanton e Dalton.

No presente estudo, foram realizadas simulações com os números de Stanton e Dalton baseados na análise de Twigt (2006) de  $2,1 \times 10^{-3}$  e de  $2,5 \times 10^{-3}$  (extremo superior) e comparado o erro entre os dados de temperatura da água medidos nas 23 estações ao longo da Baía de Vitória e os resultados do modelo numérico de cada simulação, para a seleção dos coeficientes que melhor representaram a temperatura da água medida.

#### 6.2.1.4 Condições de Contorno

A fim de se resolver o sistema de equações, as seguintes condições de contorno são requeridas: condição de contorno para o fundo e para a superfície livre.

No sistema de coordenadas  $\sigma$ , o fundo e a superfície livre correspondem a planos  $\sigma$ ; portanto, para todo instante de tempo, as velocidades verticais nessas superfícies são dadas conforme a equação (13) (VAN RIJN; WALSTRA, 2003):

$$\omega|_{\sigma=-1} = 0 \quad e \quad \omega|_{\sigma=0} = 0 \quad (13)$$

A fricção é aplicada no fundo segundo a equação (14) (VAN RIJN; WALSTRA, 2003):

$$\frac{v_V}{H} \frac{\partial u}{\partial \sigma} \Big|_{\sigma=-1} = \frac{\tau_{bx}}{\rho} \quad e \quad \frac{v_V}{H} \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Big|_{\sigma=-1} = \frac{\tau_{by}}{\rho} \quad (14)$$

Onde  $\tau_{bx}$  e  $\tau_{by}$  são as componentes da tensão de cisalhamento de fundo. Estas incluem os efeitos da interação onda-corrente.

A fricção devido ao cisalhamento do vento na superfície da água são incluídas de maneira similar.

Para as condições de contorno de transporte de massa, os fluxos verticais através da superfície livre e do fundo são nulos (VAN RIJN; WALSTRA, 2003). Ao longo dos contornos fechados (e.g., ao longo da costa) a velocidade é nula (condição de impenetrabilidade e não-deslizamento). Nas fronteiras abertas, um dos seguintes

tipos de condições de contorno devem ser especificados: nível da água, velocidade (na direção perpendicular ao contorno), vazão ou Riemann (condição de contorno fracamente reflexiva). As condições do tipo Riemann relacionam as velocidades normais ao contorno e elevações (VERBOOM; SLOB, 1984).

#### 6.2.1.5 Método Numérico

Os termos das derivadas são discretizadas a partir do método numérico de diferenças finitas atrasadas de terceira ordem para as derivadas horizontais e derivadas centradas de segunda ordem para as derivadas verticais. As derivadas espaciais são solucionadas em uma malha computacional do tipo Arakawa-C, onde as componentes da velocidade são calculadas nas faces das células e as variáveis escalares (como elevação da superfície, salinidade, temperatura) são calculadas no centro da grade numérica. Sendo que, todas as derivadas espaciais na direção vertical do fluido são resolvidas nos centros das células. As derivadas temporais são solucionadas a partir do método implícito de direção alternada (ADI). Para a discretização espacial dos termos advectivos horizontais o Delft3D-FLOW permite o uso de três métodos: cíclico (STELLING; LEENDERTSE, 1992), WAQUA (STELLING, 1984) e Flooding (STELLING; LEENDERTSE, 1992). No presente trabalho foi utilizado o método cíclico, por ser apropriado para ambientes costeiros (DELTARES, 2019a), além de ser considerado computacionalmente eficiente, acurado ao menos até segunda ordem e estável para valores de número de Courant até cerca de 10 (LESSER et al., 2004).

#### 6.2.1.6 Implantação do modelo hidrodinâmico

Foi implantado um sistema de grades aninhadas realizando um incremento da resolução espacial de três vezes a cada domínio: L1 -  $1/12^\circ$ , L2 -  $1/36^\circ$ , L3 -  $1/108^\circ$ ; e SEIV - resolução variável entre 4 e 270 m com malha curvilínea ortogonal (Figura 3, Figura 4 e Tabela 9). Na vertical é utilizada uma malha em coordenadas  $\sigma$  com uma camada, em um modelo bidimensional integrado na vertical (2DH).

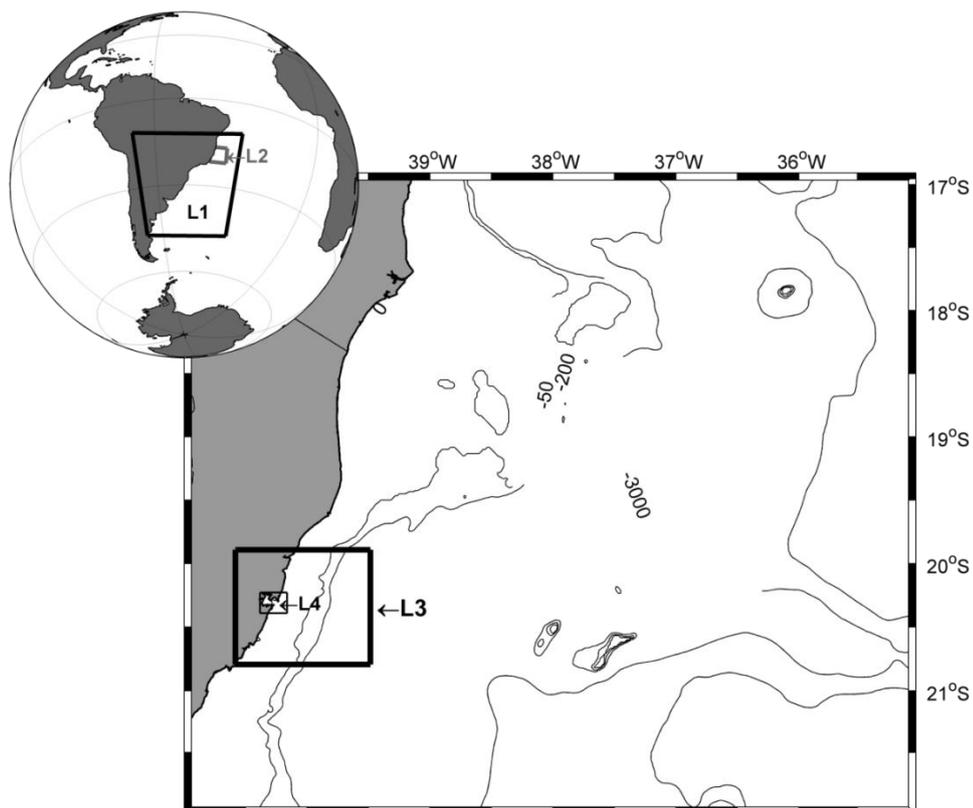


Figura 3 - Sistema de grades aninhadas da modelagem hidrodinâmica (L1, L2, L3 e L4 – SEIV).

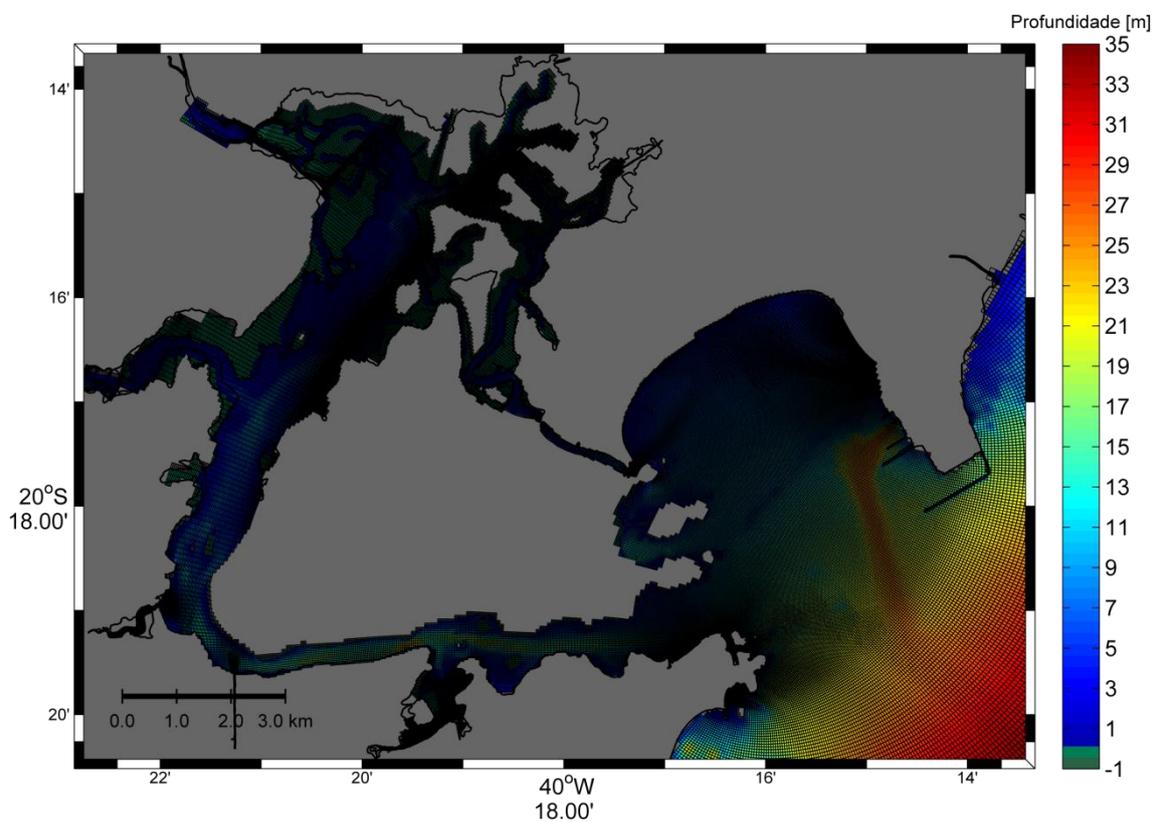


Figura 4 - Grade computacional do domínio L4-SEIV sobreposta à batimetria.

Tabela 9 - Características do sistema de grades aninhadas.

Domínio	Coordenadas Geográficas (graus decimais)		Resolução horizontal da grade
	Latitude	Longitude	
L1	-46,00499	-67,68343	1/12°
	-11,10705	-17,98813	
L2	-21,96606	-40,99827	1/36°
	-16,90646	-35,04907	
L3	-20,79369	-40,58203	1/108°
	-19,89159	-39,48463	
SEIV	-20,39133	-40,24939	Variável (4 – 270m)
	-20,21714	-40,20300	

Nos contornos abertos foram utilizadas condições de contorno de Riemann (VERBOOM; SLOB, 1984), sendo essas baseadas no método das características. Nas condições de Riemann os dados de elevação e velocidade são utilizados no cálculo das chamadas invariantes de Riemann, Equação (15), sendo essas impostas ao longo de cada seção do contorno aberto, para cada camada vertical.

$$R = U \pm \eta \sqrt{\frac{g}{h}} \quad (15)$$

onde  $U$  corresponde à velocidade normal ao contorno,  $\eta$  à elevação da superfície,  $g$  à aceleração da gravidade, e  $h$  é a profundidade medida a partir do nível médio.

No domínio L1, os dados de entrada de elevação foram calculados com base em harmônicos de maré provenientes do modelo TPXO (EGBERT; EROFEEVA, 2002). As séries de elevação e correntes dos demais domínios (L2, L3 e SEIV) foram resultantes da maré astronômica e de forçantes atmosféricas. Foram definidas condições iniciais do tipo partida a frio para elevação da superfície e velocidade, sendo o modelo inicializado com elevação máxima (SEIV) ou elevação zero (L1-L3) e velocidade nula.

O fluxo da quantidade de movimento entre oceano e atmosfera foi parametrizado através da lei quadrática para a velocidade do vento, com o coeficiente de fricção calculado a partir da formulação de Large e Pond (1981) (L1, L2 e L3) e da formulação de Smith e Banke (1975) (SEIV). Para esses cálculos foram utilizados dados das componentes  $x$  e  $y$  da velocidade do vento e da pressão atmosférica das

reanálises-II do National Centers for Environmental Prediction (NCEP).

Para a malha computacional foram interpolados dados de batimetria global GEBCO08, dados de cartas náuticas (n. 1400, 1402 e 1403) da Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha do Brasil (DHN) e dados locais do SEIV provenientes do modelo digital de terreno do Laboratório de Simulação de Escoamentos com Superfície Livre (LABESUL) e IEMA.

A inserção dos valores das profundidades e das altimetrias do SEIV foi realizada pelo uso do modelo digital de terreno do Laboratório de Simulação de Escoamento com Superfície Livre (LABESUL), gerado através da compilação de uma série de dados, dentre os quais podemos citar digitalização de Cartas Náuticas (1401 da 8ª edição da Marinha do Brasil), levantamento batimétrico dos canais (RIGO, 2004) e levantamento altimétrico na região de manguezal. Além disso, nesse modelo foram utilizadas ortofotos para confecção e atualização da linha de costa (NASCIMENTO, 2013). Os canais de acesso ao Porto de Vitória e ao Porto de Tubarão foram representados utilizando dados cedidos pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), de levantamentos realizados em 2011.

Foram utilizados os valores de 12,5 e 10 m<sup>2</sup>/s para o coeficiente de viscosidade turbulenta ( $\nu_H$ ) e coeficiente de difusividade turbulenta ( $D_H$ ), respectivamente, uniformes para todo domínio.

Para calcular o fluxo de calor através da superfície, o modelo *Ocean Heat Flux* foi aplicado, considerando a umidade relativa, a temperatura do ar e a cobertura de nuvens, computando a radiação e a perda de calor devido à evaporação e à convecção (DELTARES, 2019a). Foram adotados valores diários uniformes para a temperatura, umidade relativa e cobertura de nuvens, com profundidade de Secchi de 1,18 m (valor médio da base dados do SEIV) e números de Stanton ( $c_h$ ) e Dalton ( $c_e$ ) iguais a  $2,5 \times 10^{-3}$ , fornecidos com base na análise de Twigt (2006).

No domínio SEIV foi utilizado um preditor de rugosidade baseado em van Rijn (2007). A distribuição da mediana do diâmetro do sedimento de fundo na área de estudo foi definida por Brant (2012) e Veronez et al. (2009). Nesse domínio, as condições iniciais de velocidade e a elevação foram consideradas nulas. Para as condições iniciais de temperatura e salinidade, foram adotados os valores uniformes de 24°C e 36, respectivamente, baseados em (OLIVEIRA, 2006). Os dados de temperatura e salinidade foram impostos no contorno oceânico do SEIV, provenientes das reanálises HYCOM/NCODA (*HYbrid Coordinate Ocean Model/*

*Navy Coupled Ocean Data Assimilation*).

Na região semifechada do SEIV, as condições de contorno para hidrodinâmica foram a vazão, temperatura e salinidade dos tributários: rios Santa Maria da Vitória, Bubu, Itanguá, Aribiri e Marinho; e dados atmosféricos (vento, temperatura, umidade relativa, pressão e cobertura de nuvens) da estação meteorológica de Vitória (ES, OMM: 83648) do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), disponibilizados em um intervalo de 12h, considerados uniformes para todo o domínio.

As vazões do rio Santa Maria foram obtidas no HidroWeb, a partir de dados medidos na estação 57130000 da Agência Nacional de Águas, localizada no município de Santa Leopoldina. Para os demais tributários, foram utilizados dados disponibilizados pelo IEMA, adotando valores constantes ao longo da simulação. Estes valores estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Vazões médias dos pequenos tributários da Baía de Vitória. Os valores foram obtidos ao longo de um ciclo de maré de sizígia.

Tributário	Data	Vazão média (m <sup>3</sup> /s)
Bubu	26/02/2013	0,609
Marinho	27/02/2013	0,07
Aribiri	01/03/2013	0,416

Os dados de temperatura e salinidade dos tributários foram provenientes da Agência Estadual de Recursos Hídricos (AGERH, 2010).

#### 6.2.1.7 Validação do modelo hidrodinâmico

Os resultados do modelo foram comparados com dados de correntes medidos na região da Terceira Ponte, próximo à desembocadura da Baía de Vitória, e dados de elevação medidos no Porto de Tubarão, adquiridos nas campanhas realizadas no canal de acesso ao porto no mês de abril de 1999, sendo os mesmos dados utilizados por RIGO (2004) e Nascimento (2013). O registro de elevação da água foi realizado através de um marégrafo, modelo Global Water WL 300 e as correntes foram medidas através do correntógrafo Sensordata SD 600 (precisão de  $\pm 0,5$  cm/s), fundeado a 60% da profundidade (NASCIMENTO, 2013).

As comparações entre as séries medidas e modeladas foram realizadas com base no cálculo dos seguintes parâmetros estatísticos: coeficiente de correlação de

Pearson ( $r$ ) apresentado na Equação (16); erro absoluto médio (MAE – *Mean Absolut Error*) apresentado na Equação (17); Erro Quadrático Médio ou Root Mean Square Error – RMSE ou RMS apresentado na equação (18); e índice de concordância de Wilmott ( $Id$ ) apresentado na equação (19) (WILLMOTT, 1981).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})(O_i - \bar{O})}{(n-1)S_P S_O} \quad (16)$$

$$MAE = \left[ n^{-1} \sum_{i=1}^n |P_i - O_i| \right] \quad (17)$$

$$RMS = \left[ n^{-1} \sum_{i=1}^n [P_i - O_i]^2 \right]^{1/2} \quad (18)$$

$$Id = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n |P_i - O_i|^2}{\sum_{i=1}^n (|P_i - \bar{O}_i|^2 + \sum_{i=1}^n |O_i - \bar{O}_i|^2)} \quad (19)$$

Onde  $P_i$  é o valor modelado para cada tempo  $i$ ;  $O_i$  é o valor medido para cada tempo  $i$ ;  $n$  é a quantidade de dados;  $S_P$  é o desvio padrão dos valores modelados  $P_i$ ;  $S_O$  é o desvio padrão dos valores medidos  $O_i$ .

O coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) mede o grau da correlação (e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa) entre duas variáveis. O erro absoluto médio (MAE) permite a identificação da diferença média entre o dado estimado e o que se considera como referência. O RMS fornece um resultado sempre maior que o MAE, em função da própria formulação do RMS. O  $Id$  mede a capacidade do modelo de reproduzir os dados medidos em campo. Seus valores podem variar de 0 a 1, de modo que quando igual a 1, os dados estão em perfeita concordância.

Após a validação, a hidrodinâmica foi simulada para o ano 2010, sendo este ano selecionado pela ocorrência simultânea de dados de deposição atmosférica e dados de água e sedimento no SEIV (Seção 6.2.2.9 e Seção 6.2.2.10). O ano selecionado também é representativo da média histórica de vazão do rio Santa Maria da Vitória para os dados medidos entre os anos 1949 e 2014 disponíveis no HidroWeb (média

histórica de 1959-2014 = 14,8 m<sup>3</sup>/s; média de 2010 = 14,5 m<sup>3</sup>/s).

É importante ressaltar que os trechos do rio Santa Maria da Vitória a jusante das Pequenas Centrais Hidrelétricas (PCHs) Rio Bonito e Suíça sofrem oscilações diárias de vazão devido aos procedimentos operacionais conjugados destas usinas. Assim, as vazões na estação Santa Leopoldina, localizada a jusante das PCHs, incorporam essas oscilações.

### 6.2.2 Modelo de qualidade da água e do sedimento

O módulo D-Water Quality do modelo Delft3D (D-WAQ) (DELTARES, 2019b) foi utilizado na modelagem da qualidade da água e do sedimento para metais.

O módulo D-WAQ resolve o transporte dos constituintes e as reações através do método de volumes finitos. A discretização no tempo é explícita, implícita ou semi-implícita. O modelo permite o uso de diferentes esquemas numéricos nas direções horizontal e vertical. A discretização no tempo dos termos de reação e termos fonte é sempre tratada de forma explícita no modelo, o que permite o tratamento de equações que representem reações complexas e não-lineares (DELTARES, 2019b). O modelo de conservação da massa computa o balanço de massa para as variáveis de estado em cada célula computacional, resolvendo a equação de advecção-difusão-reação (DELTARES, 2019b):

$$M_i^{t+\Delta t} = M_i^t + \Delta t \times \left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{Tr} + \Delta t \times \left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{PF} + \Delta t \times \left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_S \quad (20)$$

onde  $M_i^t$  é a massa no início do passo de tempo;  $M_i^{t+\Delta t}$  é a massa no final do passo de tempo;  $\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{Tr}$  é a variação de massa no tempo devido ao transporte;  $\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_{PF}$  é a variação de massa no tempo devido aos processos; e  $\left(\frac{\Delta M}{\Delta t}\right)_S$  é a variação de massa devido às fontes. As variações devido ao transporte incluem tanto o transporte advectivo quanto o dispersivo, este considerado como o transporte resultante das diferenças de concentração; as variações devido aos processos incluem processos físicos, bioquímicos e biológicos; e as variações devido às fontes incluem a adição de massa por cargas de resíduos e extração de massa por consumo (DELTARES,

2019b).

No modelo de metais e sedimentos foram consideradas variáveis de estado e selecionados os processos relevantes da dinâmica de metais nos ambientes aquáticos e estuarinos conforme mostrado na literatura (ADAMS; CHAPMAN, 2007; GAO et al., 2019; LI et al., 2019; RÜGNER et al., 2019; SUN et al., 2018). Foram considerados processos de interação de metais com sedimentos e matéria orgânica, com sorção, sedimentação e ressuspensão, e a variabilidade das características físico-químicas da água no equilíbrio de partição.

Foi modelado o metal cromo (Cr) e o semimetal arsênio (As) na água e na camada superficial de sedimento de fundo. No grupo sedimentos, foi considerada a fração silte + argila na água e camada de sedimento de fundo. A descrição da seleção das classes granulométricas é apresentada na seção 6.2.2.9.

Na Figura 5 é apresentado um resumo gráfico dos modelos numéricos hidrodinâmico e da qualidade da água e do sedimento, incluindo as variáveis de estado e principais processos considerados.

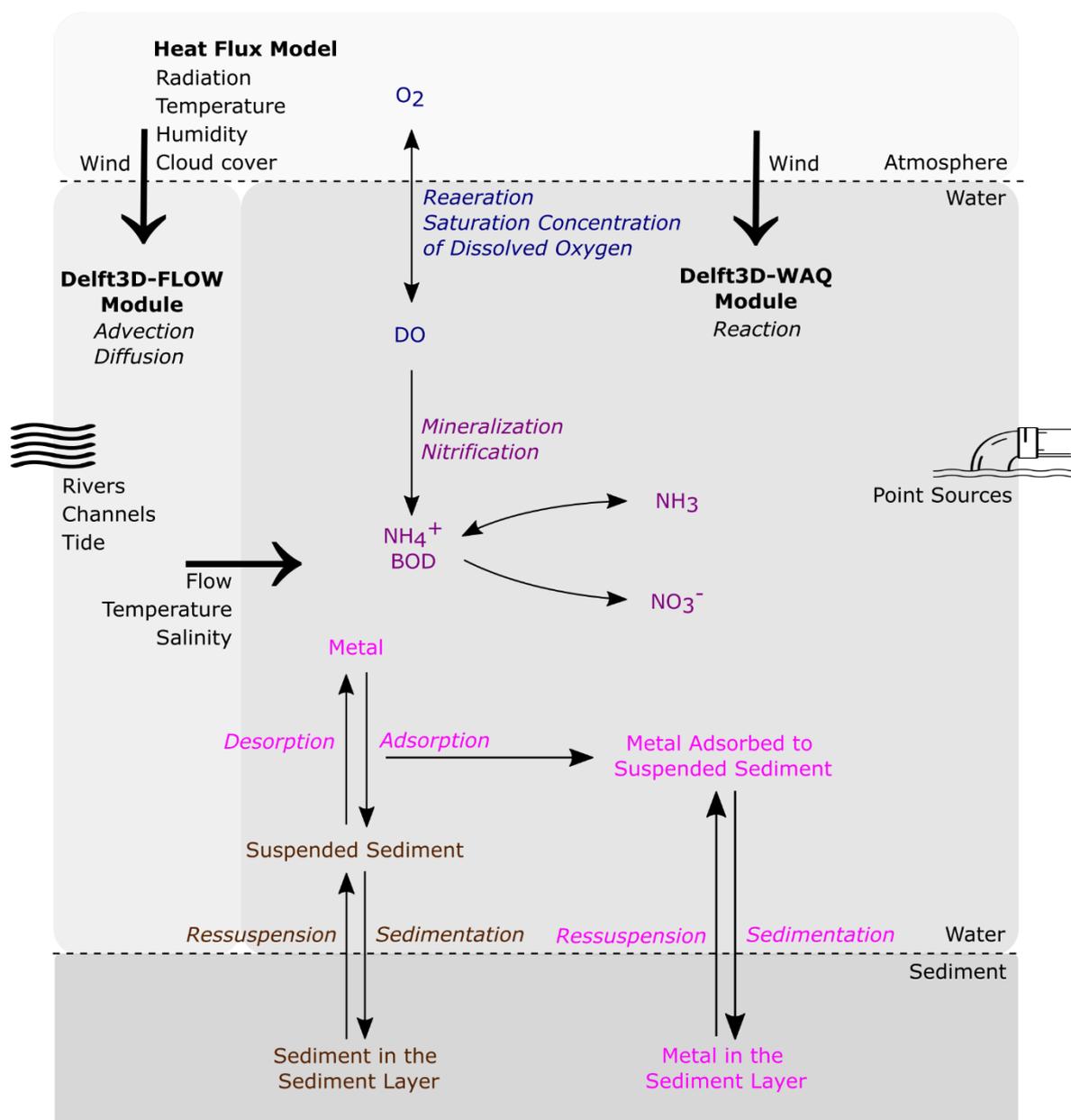


Figura 5 - Variáveis de estado e processos considerados nos modelos numéricos hidrodinâmico e da qualidade da água e do sedimento para a modelagem dos (semi)metais traço.

### 6.2.2.1 Variáveis de estado e processos

Foram modelados os (semi)metais As e Cr na coluna de água e camada superficial de sedimento de fundo. Esses elementos são modelados nos subgrupos metais formadores de hidróxidos (Cr) e metais que ocorrem como ânions (As) (Tabela 11).

Tabela 11 - Subgrupos de modelagem de metais no módulo D-WAQ (DELTARES, 2019b).

Subgrupo	Substância
1: Formadores de sulfetos	Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Zn
2: Formadores de hidróxidos	Cr
3: Ocorrem como ânions	As

O subgrupo 1 engloba os metais que tendem a formar sulfetos fracamente solúveis em condições quimicamente redutoras (DELTARES, 2019b). O Cr e o As não formam precipitados de sulfeto em condições normais em sedimentos, no entanto, o Cr pode formar (hidr)óxidos (DELTARES, 2019b). O semimetal As está presente como ânion, enquanto os outros metais formam cátions livres ou complexos na solução (DELTARES, 2019b).

As diferenças entre os grupos de metais têm importantes consequências para o particionamento entre fases dissolvida e particulada. Metais são conservativos e seu destino em um sistema aquático é determinado principalmente pelo particionamento entre água e material particulado e pelo transporte (DELTARES, 2019b).

O particionamento é o processo em que os metais são distribuídos entre várias espécies dissolvida, adsorvida e precipitada. Os metais podem adsorver a componentes de matéria inorgânica e componentes de matéria orgânica. A partição de metais no modelo Delft3D é descrita de forma geral por: sorção em particulados; precipitação em minerais; e complexação em solução.

O particionamento dos metais é usualmente descrito como um processo de equilíbrio por meio de um coeficiente de partição linear, sendo atribuídos diferentes coeficientes de partição para sorção entre metais e os componentes de matéria inorgânica ou orgânica. O modelo Delft3D-WAQ simula a concentração total de um metal e no processo de particionamento calcula as espécies dissolvidas, adsorvidas e precipitadas como frações da concentração total.

A precipitação depende da concentração de oxigênio dissolvido, ocorrendo em condições redutoras. Dessa maneira, a condição oxidante ou redutora do ambiente é determinante para as formulações utilizadas pelo modelo na dinâmica de metais que sofrem precipitação como o Cr (DELTARES, 2014). Portanto, para descrever o destino do Cr em ambientes redutores, tais como camadas de sedimentos, a formação de (hidr)óxidos é considerada. A concentração de metal solúvel é determinada com base no produto de solubilidade, e o excesso de metal é armazenado em uma fração de metal precipitada (DELTARES, 2019b).

Ambas as frações adsorvidas e dissolvidas aumentam com o aumento da concentração total, desde que nenhum produto de solubilidade seja excedido (DELTARES, 2019b). A concentração dissolvida é limitada pela precipitação quando o produto de solubilidade é excedido (DELTARES, 2019b).

A complexação com ligantes inorgânicos e orgânicos é considerada implicitamente no particionamento no coeficiente de partição (DELTARES, 2019b). A complexação em solução é específica do metal e depende da abundância de ligantes como hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), bicarbonato, cloreto, sulfeto e sulfato. Os efeitos da complexação na sorção podem ser levados em consideração ao usar as reperfuições para o coeficiente de partição (DELTARES, 2019b).

A capacidade de adsorção de matéria inorgânica depende principalmente dos teores de oxi-hidróxidos de ferro, hidróxidos de alumínio, óxido de manganês e argilas. Além disso, a adsorção é dependente do pH, do potencial redox e da complexação, e fracamente dependente da temperatura (DELTARES, 2019b). A dependência do potencial redox está ligada à redução de ferro e manganês em baixo potencial redox, implicando na perda da capacidade de adsorção principalmente em sedimentos.

As frações adsorvidas de um metal são influenciadas pelos processos que afetam o material particulado, como transporte, sedimentação e ressuspensão.

A ressuspensão e sedimentação são baseadas no método de Krone-Partheniades (DELTARES, 2019b). A tensão de cisalhamento de fundo é uma função do escoamento, da rugosidade de fundo e da profundidade da água. Uma distinção é feita entre três estágios de escoamento e transporte (DELTARES, 2010): (i) sedimentação, que ocorre quando a tensão de cisalhamento de fundo é menor do que a tensão cisalhamento crítica para a sedimentação; (ii) ressuspensão, que ocorre quando a tensão de cisalhamento de fundo excede a tensão de cisalhamento crítica para a ressuspensão; (iii) transporte, em que a partícula é completamente transportada com o escoamento quando a tensão de cisalhamento de fundo for maior do que a tensão de cisalhamento crítica para a sedimentação e menor do que a tensão de cisalhamento crítica para a ressuspensão.

O processo de seleção dos coeficientes e taxas para as variáveis de estado foi realizado com base na literatura. Na Tabela 12 são apresentados os processos e variáveis considerados para a modelagem dos (semi)metais As e Cr, incluindo a entrada por deposição atmosférica.

O modelo de sedimentos utilizou um grupo de partículas de sedimentos finos (silte + argila). Foi atribuída a essa fração de sedimentos uma velocidade de sedimentação vertical das partículas e tensão crítica de cisalhamento para sedimentação e ressuspensão. Esses dois parâmetros refletem a distinção entre partículas menores e partículas maiores. A velocidade de ressuspensão e a tensão de cisalhamento crítica para a ressuspensão se aplicam ao fundo. O fluxo de ressuspensão da fração de sedimento é também dependente da quantidade relativa dessa fração específica na camada de sedimento.

O processo de sorção dos metais traço aos sedimentos suspensos foi considerado para incluir a interação com os metais e os processos de transporte aos quais estão sujeitos no ambiente aquático. A adsorção é linearmente proporcional à concentração de metal dissolvido para determinadas condições químicas e proporcional ao coeficiente de partição. A afinidade dos metais para a fração de sedimento na água foi especificada no modelo por meio de redefinições para o coeficiente de partição para sedimento suspenso-água e por meio do coeficiente de partição para sedimento superficial-água.

Tabela 12 - Variáveis de estado e coeficientes dos processos no módulo D-Water Quality.

Variável	Descrição	Unidade
fAtmDepAs	Fluxo de deposição atmosférica de As	g/m <sup>2</sup> /d
fAtmDepCr	Fluxo de deposição atmosférica de Cr	g/m <sup>2</sup> /d
IM1	Fração de sedimento	g/m <sup>3</sup>
ZSedIM1	Fluxo de sedimentação de ordem zero para IM1	g/m <sup>2</sup> /d
VSedIM1	Velocidade de sedimentação para IM1	m/d
TaucSIM1	Tensão de cisalhamento crítica para sedimentação de IM1	N/m <sup>2</sup>
PORS1	Porosidade da camada de sedimento S1	-
RHOIM1	Densidade do sedimento IM1	g/m <sup>3</sup>
ZResDM	Fluxo de ressuspensão de ordem zero	g/m <sup>2</sup> /d
VResDM	Velocidade de ressuspensão de primeira ordem	1/d
TaucRS1DM	Tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão	N/m <sup>2</sup>
MinDepth	Profundidade mínima para sedimentação/ressuspensão	m
IM1S1	Fração de sedimento na camada de sedimento S1	g/m <sup>2</sup>
Rough	Rugosidade de fundo	m
Manncoef	Coefficiente de Manning	m
KdAsIM1S1	Coefficiente de partição As-IM1 na camada de sedimento S1	m <sup>3</sup> /kg
KdCrIM1S1	Coefficiente de partição Cr-IM1 na camada de sedimento S1	m <sup>3</sup> /kg
KdAsIM1	Coefficiente de partição As-IM1 na água	m <sup>3</sup> /kg
KdCrIM1	Coefficiente de partição As-IM1 na água	m <sup>3</sup> /kg
Temp	Temperatura da água	°C
Salinity	Salinidade	-
TauFlow	Tensão de cisalhamento de fundo	N/m <sup>2</sup>

### 6.2.2.2 Formulações do processo de particionamento

As formulações do processo de particionamento no modelo Delft3D-WAQ dependem do grupo ao qual o metal pertence, e os valores das propriedades são específicos da substância, além de serem diferentes em condições oxidantes e condições redutoras.

Nas condições oxidantes, sem precipitação, as frações resultantes do equilíbrio de partição para o grupo 2 (Cr) e 3 (As) são apresentadas na Equação (21) a Equação (25) (DELTARES, 2014).

$$f_{df} = \frac{\phi}{\phi + \sum_{i=1}^3 (Kpim'_i + Cim_i) + Kppoc' \times (Cpoc + Xdoc \times Cdoc) + Kpalg' + Calg} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
& fim_i \\
& = (1 \\
& - df) \times \frac{Kpim'_i \times Cim_i}{\sum_{i=1}^3 (Kpim'_i + Cim_i) + Kppoc' \times (Cpoc + Xdoc \times Cdoc) + Kpalg' + Calg}
\end{aligned} \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
& fdoc \\
& = (1 \\
& - df) \times \frac{Kppoc' \times Xdoc \times Cdoc}{\sum_{i=1}^3 (Kpim'_i + Cim_i) + Kppoc' \times (Cpoc + Xdoc \times Cdoc) + Kpalg' + Calg}
\end{aligned} \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
& fpoc \\
& = (1 \\
& - df) \times \frac{Kppoc' \times Cdoc}{\sum_{i=1}^3 (Kpim'_i + Cim_i) + Kppoc' \times (Cpoc + Xdoc \times Cdoc) + Kpalg' + Calg}
\end{aligned} \tag{24}$$

$$falg = (1 - df - fim_i - fdoc - fpoc) \tag{25}$$

onde  $Calg/poc/doc$  são as concentrações de biomassa de algas, detritos de matéria orgânica particulada e matéria orgânica dissolvida ( $g\ m^{-3}$ );  $Cim_i$  é a concentração de sedimentos ( $g\ m^{-3}$ );  $falg/poc/doc$  são as frações de metais adsorvidos a algas, matéria orgânica particulada morta e matéria orgânica dissolvida;  $fim_i$  é a fração de metais adsorvidos à fração de sedimento  $i$ ;  $df$  é a fração de metal dissolvida livre;  $Kpalg/poc'$  são os coeficientes de partição para algas e matéria orgânica particulada morta ( $m^3\ g^{-1}$ );  $Kpim'_i$  é o coeficiente de partição para a fração de sedimento  $i$  ( $m^3\ g^{-1}$ );  $Xdoc$  é a eficiência de adsorção do DOC em relação ao POC; e  $\phi$  é a porosidade (= 1 para coluna de água).

Os coeficientes de partição são derivados dos parâmetros de entrada expressos em  $m^3\ kg^{-1}$  ou calculados simultaneamente pelo modelo ao longo da simulação a partir das reprofunções, como adotado no presente estudo (Seção 6.2.2.3).

A taxa de sorção é dada na Equação (26):

$$R_{sorp} = \frac{fp \times Chmt' - Chmp'}{\Delta t} \quad (26)$$

onde  $R_{sorp}$  é a taxa de sorção ( $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$ );  $\Delta t$  é o passo de tempo do modelo;  $Chmt'$  é a concentração de metal total; e  $Chmp'$  é a concentração de metal particulado. As concentrações de metal particulado e dissolvido e a qualidade das frações de partículas são calculadas conforme a Equação (27) a Equação (33):

$$Chmdf = \frac{fdf \times Chmt'}{\phi} \quad (27)$$

$$Chmdoc = \frac{fdoc \times Chmt'}{\phi} \quad (28)$$

$$Chmd = Chmdf + Chmdoc \quad (29)$$

$$Chmp = (fim_i + fpoc + falg) \times Chmt' \quad (30)$$

$$Chmim_i = \frac{fim_i \times Chmt'}{Cim_i} \quad (31)$$

$$Chmpoc = \frac{fpoc \times Chmt'}{Cpoc} \quad (32)$$

$$Chmalg = \frac{falg \times Chmt'}{Calg} \quad (33)$$

onde  $Chmdf$  é a concentração de metal dissolvido livre;  $Chmdoc$  é a concentração de metal adsorvida ao DOC;  $Chmd$  é a concentração total de metal dissolvido;  $Chmp$  é a concentração de metal particulado;  $Chmim_i$  é a concentração de metal adsorvido ao sedimento;  $Chmpoc$  é a concentração de metal adsorvido ao POC; e  $Chmalg$  é a concentração de metal adsorvido a algas.

Nas condições redutoras, quando as concentrações de oxigênio dissolvido estão

abaixo da concentração crítica, em que ocorre precipitação, as equações são modificadas para metais do grupo 2 (Cr). As frações do metal são corrigidas para uma fração precipitada, quando o produto de atividade iônica molar calculado, usando as formulações anteriores, excede o produto de solubilidade. Um fator de correção para a precipitação é aplicado nas várias frações de metal adsorvido, derivado da razão entre a concentração dissolvida em equilíbrio com o hidróxido de metal e a concentração dissolvida estimada com base na sorção unicamente. A estimativa inicial da concentração de cromo dissolvido livre resultante das equações é indicada como  $Crdf'$ . A concentração molar dissolvida livre é dada conforme a Equação (34) e Equação (35) (DELTARES, 2014):

$$Crdf' = Chmdf \quad (34)$$

$$Crdf'_m = \frac{Crdf'}{M_w \times 10^{+3}} \quad (35)$$

onde  $Crdf'$  é a concentração molar de cromo dissolvido livre ( $\text{mol l}^{-1}$ ) e  $M_w$  é o peso molecular do cromo ( $\text{g mol l}^{-1}$ ).

A solubilidade do hidróxido de metal é proporcional a concentração de íon livre de metal, que é derivada das equações de equilíbrio para os três complexos hidroxila que são formados pelo metal. A concentração molar de equilíbrio de íon de cromo livre em caso de apenas sorção é calculada conforme a Equação (36) e Equação (37):

$$OH = 10^{-(14-pH)} \quad (36)$$

$$Crfr'_m = \frac{Crdf'_m}{1 + 10^{\log KCr_1} \times OH + 10^{\log KCr_2} \times OH^2 + 10^{\log KCr_3} \times OH^3} \quad (37)$$

onde  $Crfr'_m$  é a concentração molar de íon livre de cromo ( $\text{mol l}^{-1}$ );  $\log KCr_{1,2,3}$  são as três constantes de equilíbrio para a complexação hidroxila do cromo ( $^{10}\log((1 \text{ mol}^{-1})^{1,2,3})$ ); e  $OH$  é a concentração de hidroxila ( $\text{mol l}^{-1}$ ).

O produto de atividade iônica com base nesta concentração e o produto de solubilidade são obtidos a partir da Equação (38) e Equação (39):

$$IAP = Crfr'_m \times OH^3 \quad (38)$$

$$SOL = 10^{\log KCrS} \quad (39)$$

onde  $\log KCrS$  é a constante de equilíbrio de solubilidade para hidróxido de cromo ( $^{10}\log (1 \text{ mol}^{-1})^4$ ).

A precipitação ocorre apenas quando  $IAP > SOL$ . Consequentemente, uma correção para as várias frações é realizada apenas quando essa condição é atingida. O fator de correção para precipitação é derivado da concentração de equilíbrio de íon de cromo livre, conforme a Equação (40) a Equação (43):

$$Crfr'_m = \frac{10^{\log KCrS}}{OH^3} \quad (40)$$

$$Crdf_m = Crfr'_m \times 1 + 10^{\log KCr_1} \times OH + 10^{\log KCr_2} \times OH^2 + 10^{\log KCr_3} \times OH^3 \quad (41)$$

$$Crdf = Crdf_m \times Mw \times 10^{+3} \quad (42)$$

$$fcor = \frac{Crdf}{Crdf'} \quad (43)$$

Multiplicando este fator de correção (<1) pelas frações adsorvidas inicialmente estimadas, são obtidas as frações reais. Todas as frações somam um, portanto a fração precipitada  $fpr$  é calculada a partir da Equação (44):

$$fpr = 1 - fcor \quad (44)$$

As frações adsorvidas e as concentrações de cromo corrigidas são dadas segundo a

Equação (45) a Equação (56):

$$fdf = fdf' \times (1 - fpr) \quad (45)$$

$$fdoc = fdoc' \times (1 - fpr) \quad (46)$$

$$fim_i = fim_i' \times (1 - fpr) \quad (47)$$

$$fpoc = fpoc' \times (1 - fpr) \quad (48)$$

$$falg = falg' \times (1 - fpr) \quad (49)$$

$$Chmdf = Crdf \times (1 - fpr) \quad (50)$$

$$Chmdoc = Chmdoc' \times (1 - fpr) \quad (51)$$

$$Chmd = Chmd' \times (1 - fpr) \quad (52)$$

$$Chmp = (fim_i + fpoc + falg + fpr) \times Chmt' \quad (53)$$

$$Chmim_i = Chmim_i' \times (1 - fpr) \quad (54)$$

$$Chmpoc = Chmpoc' \times (1 - fpr) \quad (55)$$

$$Chmalg = Chmalg' \times (1 - fpr) \quad (56)$$

### 6.2.2.3 Reprofunções para os coeficientes de partição

Foram utilizadas reprofunções para os coeficientes de partição implementadas no modelo Delft3D-WAQ (DELTARES, 2014). O coeficiente de partição para metais traço é uma função da composição do material particulado e, portanto, varia substancialmente entre os sistemas de águas superficiais. Os componentes fortemente adsorventes do sedimento em suspensão são (oxi)hidróxidos de

Fe/Al/Mn, sedimentos finos e matéria orgânica. A capacidade total de adsorção pode ser quantificada usando a chamada capacidade de troca catiônica (CEC) ou capacidade de troca aniônica (AEC) (DELTARES, 2014).

O coeficiente de partição é uma função do pH, da alcalinidade, da clorinidade (ou salinidade) e das concentrações de vários ânions e íons metálicos macroquímicos (DELTARES, 2014).

A concentração do íon metálico livre varia conforme a complexação deste íon por um número de ligantes como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$  (em condições de oxidação), dependente do pH. O pH também influencia diretamente a adsorção através da competição de um íon metálico livre com  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou um ânion metálico com  $\text{OH}^-$  nos sítios de sorção do material particulado.

A competição de metais traço e metais macroquímicos ( $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc.) em relação à sorção também desempenha um papel, mas as concentrações desses metais nas águas superficiais são bastante constantes ao longo do tempo (DELTARES, 2014).

Para permitir a variação ao longo do tempo devido à variação de salinidade e pH no estuário e levar em conta a dependência da composição do material particulado, foram utilizadas as reperfuições para o coeficiente de partição, desenvolvidas com base na regressão (log)linear multivariada (DELTARES, 2014). Estas funções quantificam o coeficiente de partição em função da composição química das águas superficiais e/ou CEC/AEC dos sedimentos em suspensão nestas águas superficiais.

Os coeficientes de partição água-sedimento suspenso para As e Cr foram calculados usando as reperfuições, conforme apresentado na Equação 57 e 58.

$$K_{p_0} = 10^a \times 10^{(b \times \text{pH})} \times 10^{c \times \text{pH}^2} \times \text{ALK}^d \times \text{Ccl}^g \times \text{DOC}^l \times \text{ALK}^{m \times \text{pH}} \\ \times \text{ALK}^{n \times \text{pH} \times \log(\text{ALK})} \times \text{ALK}^{o \times \text{pH}^2} \quad (57)$$

$$K_{pim_i} = K_{p_0} \times \frac{10^3 \times \text{CE}_i}{0,2} \quad (58)$$

onde  $K_{p_0}$  é o coeficiente de partição de referência ( $\text{m}^3/\text{kg}$ );  $K_{pim_i}$  é o coeficiente de

partição relativo à fração de sedimento  $i$  ( $m^3/kg$ );  $ALK$  é a alcalinidade ( $mol\ HCO_3^-/m^3$ );  $Ccl$  é a concentração de cloreto ( $g/m^3$ );  $CE_i$  é a capacidade de troca catiônica ou aniônica ( $eq/g$ );  $DOC$  é a concentração de carbono orgânico dissolvido ( $g/m^3$ );  $pH$  é o pH;  $a, b, c, d, e$  e  $f$  são coeficientes específicos de cada metal.

Por razões pragmáticas nenhuma distinção foi feita nas formulações entre metais formadores de cátions e ânions (Cr e As) porque a CEC (capacidade de troca catiônica) é aproximadamente proporcional à AEC (capacidade de troca aniônica) (DELTARES, 2014).

A  $CEC$  do sedimento suspenso pode ser estimada por (DELTARES, 2014):

$$CEC = CEC_{poc} \times foc + CEC_{silte} + f_{silte} \quad (59)$$

A  $CEC_{poc}$  e  $CEC_{silte}$  correspondem respectivamente a capacidade de troca da matéria orgânica particulada e do silte, sendo ambas em torno de  $0,01\ eq/kg$  (DELTARES, 2014). As variáveis  $foc$  e  $f_{silte}$  se referem ao percentual de matéria orgânica e de silte, respectivamente.

Nessa abordagem assume-se a contribuição da matéria inorgânica e da matéria orgânica particulada e dissolvida para o coeficiente de partição água – sedimento suspenso.

O percentual de carbono orgânico considerado nos sedimentos suspensos foi de 47%, calculado conforme Deltares (2014), a partir do percentual médio de matéria orgânica no material particulado em suspensão no SEIV obtido por Garonce (2012) em campanhas realizadas no ano 2010. O valor estimado para a  $CEC$  do sedimento suspenso no SEIV foi de  $0,4\ eq/kg$ . Esse valor está dentro da faixa observada na literatura para sedimentos estuarinos, como reportado por Madadi et al. (2021), que encontraram o valor de  $0,35\ eq/kg$  para sedimento estuarino composto por silte (100%) com 27% de matéria orgânica. O alto valor de  $CEC$  do sedimento no estuário pode ser relacionado com o alto teor orgânico e com o tamanho das partículas de sedimentos (finos, com diâmetro entre 2 e  $75\ \mu m$ ) (MADADI; KARBASSI; SAEEDI, 2021). Miranda et al. (2020) encontraram uma faixa de valores de  $CEC$  entre  $0,4$  e  $0,8\ eq/kg$  para pontos na região estuarina de Bulimba Creek em Brisbane (Austrália). Em condições estuarinas, o aumento da  $CEC$  geralmente favorece a transferência

de metais da água para os sedimentos (adsorção), sendo isso atribuído às concentrações consideravelmente maiores de argilas, óxidos minerais e matéria orgânica, resultando em maior área superficial específica dos sedimentos e CEC nos locais estuarinos (MIRANDA et al., 2021).

Como parâmetro de processo das reprofunções para o coeficiente de partição, foram consideradas no modelo as variáveis *DOC*, *ALK* e *pH*. Foram estabelecidos valores característicos ao longo do domínio SEIV variando entre 2 - 6 mg/l para carbono orgânico (MARTINS et al., 2019), entre 6,8 - 7,4 para *pH* (DE JESUS et al., 2004) e entre 1,54 - 2,12 mol m<sup>-3</sup> para *ALK* (AGERH, 2010).

#### 6.2.2.4 Cálculo do status redox

A partição de metais depende da presença de condições oxidantes ou redutoras. No modelo Delft3D-WAQ, a concentração de oxigênio dissolvido é indicadora para as condições predominantes. Como as condições nas partículas (suspensas) podem ser diferentes daquelas na água circundante, a redução anaeróbica dos componentes adsorventes e a degradação anaeróbica já podem ocorrer nessas partículas em uma concentração de oxigênio dissolvido ambiente pequena, mas positiva (DELTARES, 2014).

É determinado um status (*SWOXY*) para condições oxidantes ou redutoras, dependendo da concentração local de oxigênio dissolvido modelada, tanto no compartimento de água quanto no sedimento, afetando os processos de particionamento. A formulação para o status redox é apresentada a seguir.

$$SWOXY = 1 \text{ se } \frac{C_{ox}}{\phi} > C_{oxc} \quad (60)$$

$$SWOXY = 0 \text{ se } \frac{C_{ox}}{\phi} \leq C_{oxc} \quad (61)$$

onde *C<sub>ox</sub>* é a concentração atual de oxigênio dissolvido (g m<sup>-3<sub>b</sub></sup>) e *C<sub>oxc</sub>* é a concentração crítica de oxigênio dissolvido (g m<sup>-3<sub>w</sub></sup>) e  $\phi$  é a porosidade, sendo *b* o volume no compartimento e *w* volume na água.

A concentração de oxigênio dissolvido (DO) foi simulada para o ano 2010 de forma

acoplada ao modelo de metais e sedimentos, conforme modelo de oxigênio dissolvido validado para o SEIV em Curbani et al. (2021) e Curbani (2016).

A concentração de DO variar até um limiar de saturação em águas não poluídas como resultado do equilíbrio dinâmico entre componentes físicos, químicos e biológicos do ambiente. A descarga de resíduos muitas vezes resulta no aumento da matéria orgânica na água, que promove um maior consumo de DO devido a processos de oxidação. A concentração de DO pode ser afetada antes de um novo equilíbrio ser alcançado com a atmosfera. Em alguns períodos, sob certas condições de mistura física da coluna de água, o DO pode diminuir até zero (DIAZ; ROSENBERG, 2008; RABALAIS et al., 2010).

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (BOD) na água é resultado de dois mecanismos contrários: entrada de cargas de poluentes e autodepuração (WEN; SCHOUPS; GIESEN, 2017). Os processos de oxidação de resíduos mediados por bactérias como a mineralização e a nitrificação consomem oxigênio. A mineralização promove a reciclagem da matéria orgânica a partir da degradação da matéria orgânica morta em matéria inorgânica (EHRlich; NEWMAN, 2009) e a nitrificação atua sobre a matéria inorgânica, sendo a conversão do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e este a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), representando um importante processo no ciclo de nitrogênio em estuários e sistemas costeiros (BEROUNSKY; NIXON, 1993). A reaeração, absorção física de oxigênio a partir da atmosfera, é o mecanismo primário em que o corpo de água repõe o oxigênio consumido pelos processos de degradação de resíduos.

O balanço entre oxigênio dissolvido ( $O_2$ ) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (BOD) foi calculado a partir das Equações (62) e (63) (DELTARES, 2019b):

$$\frac{\Delta O_2}{\Delta t} = \text{cargas} + \text{transporte} + \text{reaeração} - \text{mineralização} - \text{nitrificação} \quad (62)$$

$$\frac{\Delta BOD}{\Delta t} = \text{cargas} + \text{transporte} - \text{mineralização}. \quad (63)$$

O fluxo de mineralização ( $\text{Mineralization}_{flux}$ ) é calculado como um processo de decaimento linear oxigênio-temperatura dependente, dado pela Equação (64) (DELTARES, 2019b):

$$Mineralization_{flux} = -R_{C_{BOD}} \times (c_{BOD5}) \times \vartheta_{BOD}^{(T-20)} \times \frac{(O_2) - DO_{BOD}^{Cr}}{DO_{BOD}^{Ot} - DO_{BOD}^{Cr}} \quad (64)$$

onde  $R_{C_{BOD}}$  é a constante da taxa de primeira ordem para mineralização a 20°C [d<sup>-1</sup>];  $c_{BOD5}$  é a concentração da BOD5 carbonácea [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>];  $\vartheta_{BOD}$  é o coeficiente de temperatura para mineralização;  $T$  é a temperatura da água [°C];  $O_2$  é a concentração de oxigênio dissolvido (DO) [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>];  $DO_{BOD}^{Cr}$  é a concentração crítica de oxigênio dissolvido (DO) para mineralização [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>]; e  $DO_{BOD}^{Ot}$  é a concentração ótima de DO para mineralização [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>].

O fluxo de nitrificação ( $Nitrification_{flux}$ ) é uma formulação linear dependente da temperatura e DO, como mostrado na Equação (65) (DELTARES, 2019b):

$$Nitrification_{flux} = -R_{c_{nit}} \times (NH_4) \times \vartheta_{nit}^{(T-20)} \times \frac{(O_2) - DO_{nit}^{Cr}}{DO_{nit}^{Ot} - DO_{nit}^{Cr}} \quad (65)$$

onde  $R_{c_{nit}}$  é a constante da taxa de primeira ordem para nitrificação a 20°C [d<sup>-1</sup>];  $NH_4$  é a concentração de amônio [gN m<sup>-3</sup>];  $\vartheta_{nit}$  é o coeficiente de temperatura para nitrificação;  $DO_{nit}^{Cr}$  é a concentração crítica de DO para nitrificação [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>]; e  $DO_{nit}^{Ot}$  é a concentração ótima de DO para nitrificação [gO<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>].

O cálculo do fluxo de reaeração ( $Reaeration_{flux}$ ) de DO é mostrado na Equação (66) (DELTARES, 2019b):

$$Reaeration_{flux} = R_{c_{rear}} \times (DO_{sat} - (O_2)) \times \vartheta_{rear}^{(T-20)} \quad (66)$$

onde  $R_{c_{rear}}$  é a constante da taxa de primeira ordem para reaeração ( $R_{c_{rear}} = f(\text{velocidade do vento, velocidade do escoamento, profundidade})$ );  $DO_{sat}$  é a concentração de saturação de DO ( $DO_{sat} = f(T, \text{salinidade})$ );  $\vartheta_{rear}$  é o coeficiente de temperatura para reaeração.

A taxa de reaeração ( $R_{c_{rear}}$ ) é formulada como uma função linear em que o

coeficiente de transferência de massa depende da temperatura e da diferença entre a concentração de saturação de DO e a concentração atual de DO, como mostrado nas Equações (67), (68), (69), (70) e (71) (DELTARES, 2019b):

$$Rc_{rear} = kl_{rear} \times (C_{oxs} - \max(C_{ox}, 0.0))/H \quad (67)$$

$$kl_{rear} = kl_{rear}^{20} \times kt_{rear}^{(T-20)} \quad (68)$$

$$kl_{rear}^{20} = \left( \frac{a \times V^b}{H^c} \right) + (d \times W^2) \quad (69)$$

$$C_{oxs} = f(T, \text{salinity}) \quad (70)$$

$$f_{sat} = 100 \times \frac{\max(C_{ox}, 0.0)}{C_{oxs}} \quad (71)$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são os coeficientes para a formulação de reaeração;  $C_{ox}$  é a concentração atual de DO [ $\text{gO}_2 \text{ m}^{-3}$ ];  $C_{oxs}$  é a concentração de saturação de DO [ $\text{gO}_2 \text{ m}^{-3}$ ];  $f_{sat}$  é o percentual de saturação [%];  $H$  é a profundidade da coluna de água [m];  $kl_{rear}$  é o coeficiente de transferência de reaeração [ $\text{m d}^{-1}$ ];  $kl_{rear}^{20}$  coeficiente de transferência de reaeração na temperatura de referência  $20^\circ\text{C}$  [ $\text{m d}^{-1}$ ];  $kt_{rear}$  é o coeficiente de temperatura para o coeficiente de transferência;  $Rc_{rear}$  é a taxa de reaeração [ $\text{gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ];  $V$  é a magnitude da velocidade do escoamento [ $\text{m s}^{-1}$ ];  $W$  é a magnitude da velocidade do vento a 10 metros [ $\text{m s}^{-1}$ ].

A taxa de reaeração ( $Rc_{rear}$ ) é também uma função da formulação para reaeração. Foi utilizada a formulação de acordo O'Connor e Dobbins (O'CONNOR; DOBBINS, 1956) e Banks e Herrera (BANKS; HERRERA, 1977) com os coeficientes:  $a = 3.863$ ;  $b = 0.5$ ;  $c = 0.5$ ; e  $d = 0.065 \times kl_{rear}^{20}$  (DELTARES, 2019b).

A amônia livre  $\text{NH}_3$  é o produto da dissociação  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ . A constante de dissociação foi calculada como uma função da salinidade, temperatura e pH (MILLERO, 1995), como implementado no módulo Delft3D-WAQ (DELTARES, 2019b). Uma análise dos resultados de modelagem da amônia livre, bem como dos

demais parâmetros do modelo de oxigênio dissolvido no SEIV, pode ser vista em Curbani et al. (2021), não explorados no presente estudo, em que o oxigênio dissolvido foi modelado de forma acoplada ao modelo de metais, com o objetivo de fornecimento do status redox para as formulações do processo de particionamento dos metais.

O processo de seleção de coeficientes e taxas para as variáveis de estado foi realizado com base na literatura (Tabela 13).

As condições iniciais e condições de contorno para a simulação de oxigênio dissolvido são mostradas na Tabela 14 e Tabela 7, respectivamente. As fontes pontuais (canais e galerias, Figura 2) foram consideradas como cargas de massa a uma taxa constante (Tabela 16).

Tabela 13 - Variáveis de estado e coeficientes de processos utilizados (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021).

Parâmetro de processo	Descrição	Valor	Unit
RcBOD	Taxa de decaimento de BOD	0,14	1/d
RcNit	Taxa de nitrificação de primeira ordem	0,025	1/d
KLRear	Coeficiente de transferência de reaeração	1,5	m/d
TCRear	Coeficiente de temperatura para reaeração	1,016	-

Tabela 14 - Condições iniciais para a modelagem de oxigênio dissolvido (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021).

Constituinte	Condição inicial (mg/L)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,39 <sup>a</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00 <sup>a</sup>
BOD5	2,50 <sup>a</sup>
DO	6,00 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> IEMA (2011)

Tabela 15 - Condições de contorno para a modelagem de oxigênio dissolvido (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021).

Contorno	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	BOD5 (mg/L)	DO (mg/L)
Santa Maria da Vitória <sup>a</sup>	0,01	0,65	3	8,0
Bubu <sup>a</sup>	1,66	0,42	3	6,5
Itanguá <sup>a</sup>	10,51	0,41	36	2,5
Marinho <sup>a</sup>	9,18	0,30	23	1,8
Aribiri <sup>a</sup>	23,89	23,89	35	0,4
Baía do Espírito Santo <sup>b</sup>	0,05	0,01	1	8,0

<sup>a</sup>AGERH (2010)<sup>b</sup>Oliveira (2006)

Tabela 16 - Estimativas de cargas de BOD e amônia a partir das fontes pontuais, canais e galerias.

Descarga	Descrição	BOD (kg/d)	Ammonia-N (kg/d)
Galeria pluvial	EBAP-CESAN	652,2 <sup>a</sup>	54,3 <sup>a</sup>
Galeria pluvial	Ave. Paulino Muller	353,5 <sup>a</sup>	29,5 <sup>a</sup>
Galeria pluvial	Rua Duarte Ferreira	196,1 <sup>a</sup>	16,3 <sup>a</sup>
Canal	Canal na Baía de Vitória	990,4 <sup>a</sup>	82,5 <sup>a</sup>
Canal	Canal dos Escravos	1.080,6 <sup>a</sup>	90,0 <sup>a</sup>
Canal	Canal da Costa	4.034,7 <sup>a</sup>	336,2 <sup>a</sup>
Galeria pluvial	Galerias da região interna	1.310,5 <sup>b</sup>	109,2 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Morais (2008); <sup>b</sup>Cassini (2011).

### 6.2.2.5 Cálculo da sedimentação e erosão

O comportamento sedimentação-ressuspensão de sedimentos no modelo se baseia na comparação da tensão de cisalhamento de fundo com tensões de cisalhamento críticas para sedimentação e ressuspensão. A tensão de cisalhamento de fundo é calculada de acordo com a Equação 72:

$$\tau = \frac{\rho g V^2}{C^2} \quad (72)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento de fundo [Pa] (kg/m/s<sup>2</sup>),  $\rho$  é a densidade da água (kg/m<sup>3</sup>),  $g$  é a aceleração da gravidade (m/s<sup>2</sup>),  $V$  é a velocidade do escoamento (m/s) e  $C$  é o coeficiente de Chezy (m<sup>0,5</sup>/s).

O coeficiente de Chezy é uma medida da rugosidade de fundo, proveniente do modelo hidrodinâmico. A sedimentação ( $S$ ) ocorre quando a tensão de cisalhamento fica abaixo da tensão de cisalhamento crítica para sedimentação, de acordo com:

$$S = V_{sed} \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_{cr,s}} \right) \text{ para } \tau < \tau_{cr,s},$$

(73)

onde  $V_{sed}$  é a velocidade de sedimentação e  $\tau_{cr,s}$  é a tensão de cisalhamento crítica para sedimentação.

A erosão ( $E$ ) do material do leito ocorre de acordo com uma equação semelhante:

$$E = V_{res} \left( \frac{\tau}{\tau_{cr,r}} - 1 \right) \text{ para } \tau > \tau_{cr,r},$$

(74)

onde  $V_{res}$  é a velocidade de ressuspensão e  $\tau_{cr,r}$  é a tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão.

Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros de processos utilizados no cálculo da sedimentação e erosão, obtidos com base na literatura (VAN RIJN, 1993).

Tabela 17 - Parâmetros de processos do cálculo da sedimentação e erosão.

Parâmetro de processo	Descrição	Valor	Unit
RHOIM1	Densidade do sedimento	2600	kg/m <sup>3</sup>
PORS1	Porosidade da camada de sedimento	0,8	-
VResDM	Velocidade de ressuspensão	0,1	m/d
TaucRS1DM	Tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão	0,3	N/m <sup>2</sup>
VSedIM1	Velocidade de sedimentação	0,25	m/d
TaucSIM1	Tensão de cisalhamento crítica para sedimentação	0,03	N/m <sup>2</sup>

#### 6.2.2.6 Formulação para deposição atmosférica

A alocação de cargas atmosféricas é calculada como fluxos difusivos (DELTAIRES, 2014). Os processos convertem o valor de em (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) para (g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>). A formulação para a carga de resíduos difusos é mostrada na Equação (75):

$$dAtmDep_i = \frac{fAtmDep_i}{depth} \quad (75)$$

onde  $dAtmDep_i$  é a carga de resíduos difusa (g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>);  $fAtmDep_i$  é a carga de resíduos atmosférica (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>); e  $depth$  é a profundidade do segmento (m).

#### 6.2.2.7 Fluxo de deposição atmosférica de metais

Os fluxos de deposição atmosférica dos metais no SEIV foram obtidos a partir dos dados de percentual de massa de As e Cr nas partículas sedimentadas e de taxa de deposição atmosférica média mensal medidos por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011), disponibilizados para o desenvolvimento desta tese.

No estudo do material particulado sedimentável (SPM) (SANTOS et al., 2017; SANTOS; REIS JR., 2011) foi realizada a caracterização da composição química das partículas sedimentadas e calculada a taxa de deposição mensal em 11 estações de monitoramento na RMV durante 22 meses (abril/2009 – janeiro/2011).

Santos et al. (2017) identificaram baixa variabilidade na taxa de deposição média

entre as estações monitoradas. Foram utilizados aqui os dados referentes às estações M4 - Enseada e M3 - SENAC, localizadas na região mais interna e mais externa do SEIV, respectivamente.

O SPM foi coletado em quatro frascos coletores em cada local receptor. Os frascos coletores foram projetados de acordo com a ASTM D1739 (SANTOS et al., 2017). A amostragem foi realizada em períodos de 30 dias durante 2 anos completos, de abril de 2009 a março de 2011, para quantificar a taxa de deposição das partículas (SANTOS et al., 2017).

Segundo Santos et al. (2017), para o primeiro ano de amostragem, de abril de 2009 a março de 2010, também foram utilizadas amostras para caracterização da composição química em todas as estações. Além disso, para a localização do receptor mais crítica em que se esperava que a contribuição industrial fosse mais significativa (estação M3), a caracterização química também foi realizada de novembro de 2010 a janeiro de 2011. Foram usados quatro frascos coletores para testes de repetibilidade e para coletar massa suficiente para análise química. As amostras coletadas foram analisadas pela técnica *General Ionex Corporation Particle-Induced X-ray emission* (PIXE) pela Elemental Analysis Inc. nos EUA para estabelecer a composição química do SPM. Vinte elementos foram determinados, incluindo os metais traço As e Cr.

Os metais traço As e Cr foram selecionados para o presente estudo a partir da avaliação conjunta do percentual de massa no SPM e da concentração no sedimento superficial do SEIV, com foco na busca de metais traço no SPM com percentual de massa acima do limite de detecção e concentrações de metais traço críticas no sedimento superficial do SEIV, acima dos limiares de efeito não observado de toxicidade (DE JESUS et al., 2004; GIACOMETTI; PERIN; BONARDI, 2018; MARTINS et al., 2019), sendo obtidos As e Cr a partir do cruzamento dessas informações.

#### 6.2.2.8 Cenários de simulação

A avaliação dos níveis de metais no sedimento foi realizada com base nos SGQs presentes na literatura (Seção 5.2) em dois cenários de simulação numérica: simulação com deposição atmosférica de metais (AtmDep); e simulação sem deposição atmosférica de metais (AtmDep0). Os cenários AtmDep e AtmDep0

contemplaram o ano de 2010, que apresentou uma vazão média do rio Santa Maria da Vitória de 14,8 m<sup>3</sup>/s.

Para a avaliação da concentração dos metais nas fases dissolvida e particulada e a taxa de ressuspensão segundo as condições hidrodinâmicas em evento de vazões extremamente altas, foram avaliados os resultados referentes ao período de 28/12/2010 a 31/12/2010, relativos a um evento de elevadas vazões do rio Santa Maria da Vitória, entre 175 - 283,5 m<sup>3</sup>/s. Segundo o Boletim de Monitoramento e Análise Climática (volume 25, n. 12) do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC/INPE), a atuação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) no final de dezembro/2010 contribuiu para a ocorrência de chuvas intensas e contínuas na região sudeste do Brasil, em que os totais mensais excederam os correspondentes valores climatológicos. Os valores extremos de vazões do rio Santa Maria da Vitória ocorreram associados a esse evento.

#### 6.2.2.9 Condições iniciais

As condições iniciais estabelecem as concentrações de sedimentos e as concentrações de metais no início da simulação, bem como das demais variáveis modeladas. O modelo foi inicializado com condições iniciais uniformes ou variáveis, que refletem a distribuição das variáveis segundo a localização de pontos de amostragem no SEIV, para concentrações de metais no sedimento e granulometria dos sedimentos superficiais, sendo, portanto, considerada a variação espacial dessas variáveis na malha computacional.

Durante a simulação os constituintes estão sujeitos ao transporte. As partículas que sedimentam formam uma camada de fundo suscetível a ressuspensão. No ambiente, com o tempo, a água é expelida entre os poros e o material se consolida, podendo ser formadas novas camadas no topo. Esse processo de consolidação faz com que a tensão de cisalhamento crítica para ressuspensão geralmente aumente com a profundidade do sedimento. Não há conhecimento sobre a espessura da camada de fundo que é suscetível à ressuspensão na área de interesse. É assumida então uma espessura de camada uniforme neste estudo. A massa inicial de sedimento no fundo corresponde a uma espessura do sedimento de 10 cm, densidade do sedimento seco de 2600 kg/m<sup>3</sup> e uma porosidade de 0,80 (VAN RIJN,

1993). As condições iniciais das concentrações de sedimentos e metais na coluna de água e camada de sedimento de fundo foram calculadas de acordo com essas premissas.

Uma visão geral das substâncias e tipos de condições iniciais adotadas são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Tipos de condições iniciais adotadas para o modelo de metais e sedimentos.

Constituinte	Tipo de Condição inicial	Unidade
Sedimentos suspensos	Variável	g/m <sup>3</sup>
Fração de sedimento de fundo	Variável	g/m <sup>2</sup>
As na água	Uniforme	g/m <sup>3</sup>
Cr na água	Uniforme	g/m <sup>3</sup>
As no sedimento	Variável	g/m <sup>2</sup>
Cr no sedimento	Variável	g/m <sup>2</sup>

A seguir são apresentados os valores utilizados para inicialização do modelo numérico de metais e sedimentos, e as respectivas bases de dados (Tabela 19 e Tabela 20). Para a caracterização das frações relevantes de sedimento suspenso que possuem maior interação com os metais, foram avaliados os dados de granulometria do sedimento e obtidas as concentrações para a classe de granulometria de interesse: silte + argila. A localização das estações S1 a S23 (IEMA, 2011) está apresentada na Figura 2 (Seção 6.1).

Tabela 19 - Dados utilizados para confecção das condições iniciais das variáveis na água. Base de Dados: IEMA (2011)

Estação	Sedimentos Suspensos (mg/l)	Arsênio (mg/l)	Cromo (mg/l)
S1	26	-	-
S2	13	-	-
S3	14	-	-
S4	13	-	-
S5	14	-	-
S6	24	-	-
S7	17	-	-
S8	28	-	-
S9	16	-	-
S10	38	-	-
S11	15	-	-
S12	31	-	-
S13	19	-	-
S14	9	-	-
S15	11	-	-
S16	8	-	-
S17	22	-	-
S18	29	-	-
S19	19	-	-
S20	10	-	-
S21	19	-	-
S22	10	-	-
S23	17	-	-
Uniforme	-	0,0023	0,006

Tabela 20 - Dados utilizados para confecção das condições iniciais das variáveis no sedimento superficial. Concentrações expressas em peso seco. Base de Dados: IEMA (2011).

Estação	Arsênio (mg/kg)	Cromo (mg/kg)	Silte (g/kg)	Argila (g/kg)
S1	10,05	36,30	79,64	0,01
S2	26,78	57,33	87,48	85,04
S3	22,94	51,62	87,48	58,07
S4	66,26	39,46	10,02	0,02
S5	15,38	27,14	4,89	2,22
S6	26,58	58,55	42,73	2,07
S7	27,57	62,44	77,59	21,75
S8	22,78	63,02	47,83	15,27
S9	27,24	66,32	19,47	0,76
S10	31,55	68,15	4,27	16,60
S11	28,38	65,14	5,40	1,26
S12	27,8	46,47	35,92	0,68
S13	32,72	65,90	84,63	3,88
S14	27,68	74,06	52,23	15,72
S15	21,27	64,05	87,48	85,07
S16	28,41	55,94	4,17	0,37
S17	26,3	41,05	87,48	85,07
S18	14,04	23,46	12,39	7,67
S19	15,59	21,21	54,34	25,83
S20	27,33	49,07	39,51	1,01
S21	8,27	16,62	15,66	1,29
S22	20,83	31,68	63,84	38,15
S23	47,08	58,05	55,58	14,45

Para as condições iniciais na região marinha, foram utilizados os dados de concentração de metais no sedimento superficial obtidos por Giacometti et al. (2018).

Na Figura 6 é apresentado o mapa do percentual de silte no sedimento superficial utilizado na confecção das condições iniciais da fração de sedimento superficial.

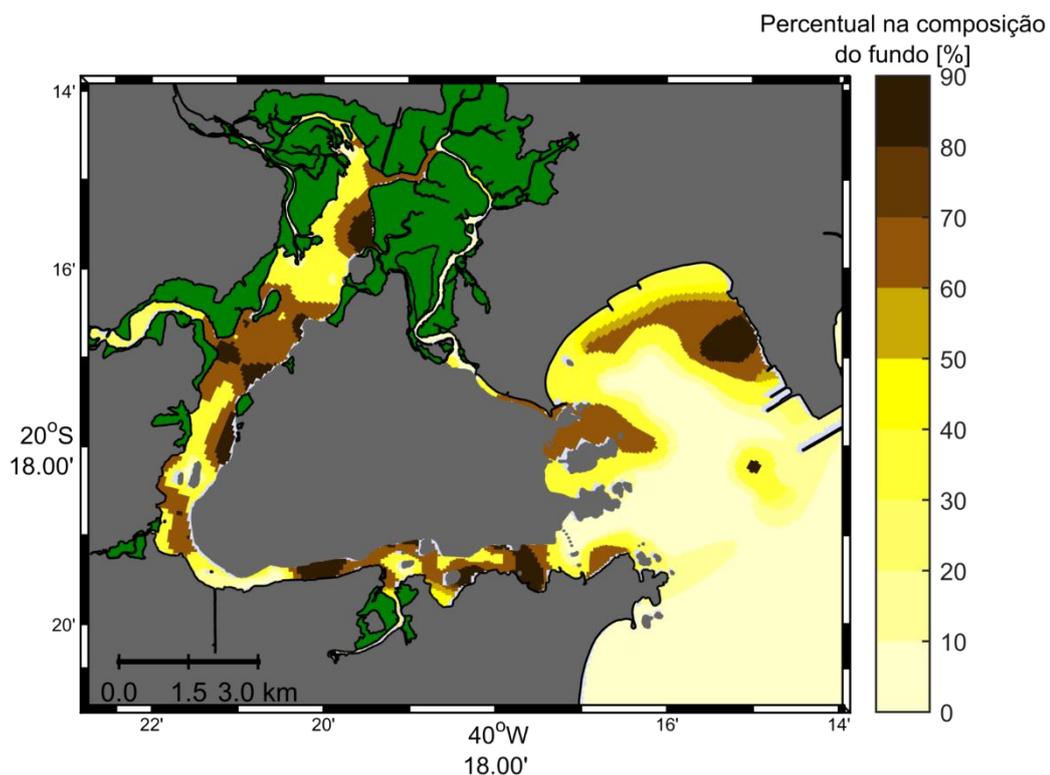


Figura 6 - Percentual de silte no sedimento superficial considerado na confecção das condições iniciais.

#### 6.2.2.10 Condições de contorno

Na Tabela 21 é apresentada uma síntese das condições de contorno para a modelagem de metais e sedimentos e as respectivas bases de dados.

Tabela 21 - Condições de contorno no modelo de metais e sedimentos (Delft3D-WAQ). Substâncias em D-WAQ: fAtmDep(As,Cr) - fluxo de deposição atmosférica de As e Cr em g/m<sup>2</sup>/d; IM(i) - fração de sedimento suspenso (i) em g/m<sup>3</sup>.

Contorno	fAtmDep(As,Cr) (g/m <sup>2</sup> /d)	IM(i) (mg/l)	Arsênio (mg/l)	Cromo (mg/l)
Interface ar-água	Série temporal <sup>a</sup>	-	Série temporal <sup>a</sup>	Série temporal <sup>a</sup>
Santa Maria da Vitória	-	Série temporal <sup>b</sup>	0,000144 <sup>c</sup>	0,002007 <sup>c</sup>
Bubu	-	Série temporal <sup>d</sup>	0,001 <sup>d</sup>	0,01 <sup>d</sup>
Itanguá	-	Série temporal <sup>d</sup>	0,001 <sup>d</sup>	0,01 <sup>d</sup>
Marinho	-	Série temporal <sup>d</sup>	0,001 <sup>d</sup>	0,01 <sup>d</sup>
Aribiri	-	Série temporal <sup>d</sup>	0,001 <sup>d</sup>	0,01 <sup>d</sup>
Baía do Espírito Santo	-	6	0	0

<sup>a</sup>Fluxo de deposição atmosférica diário de arsênio e cromo obtidos a partir dos dados disponibilizados para esta tese por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011). Valores originais expressos em deposição média mensal de material particulado atmosférico sedimentável (SePM) e percentual de massa para As e Cr medidos nas estações M3 - Senac e M4 - Enseada.

<sup>b</sup>Série temporal obtida a partir da correlação entre sedimentos suspensos (AGERH, 2010) e vazão do rio (Hidroweb).

<sup>c</sup>Valores referentes ao ponto EA6 de Duarte (2017).

<sup>d</sup>EMA (2015)

Foi imposta série temporal de concentração de sedimentos suspensos no contorno do rio Santa Maria da Vitória, principal afluente do SEIV. Os valores de SST (AGERH, 2010) foram ajustados para a fração de sedimentos finos considerando a média do percentual de silte nos sedimentos suspensos totais do rio Santa Maria da Vitória, obtida por Rampinelli (2013) (65%), sendo aplicada a equação de Rampinelli (2013) para estimativa dos sedimentos suspensos segundo as vazões. Na Tabela 22 são apresentados os valores mensais de fluxo de deposição atmosférica de As e Cr utilizados no contorno água-atmosfera, calculados a partir dos dados disponibilizados por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011).

Tabela 22 - Dados mensais de fluxo de deposição atmosférica de Arsênio e Cromo impostos no contorno água-atmosfera. Valores obtidos a partir dos dados de %massa e deposição atmosférica mensal das estações M4 – Enseada e M3 – Senac, disponibilizados por Santos et al. (2017) e Santos e Reis Jr. (2011).

Mês – 2010	Fluxo de deposição atmosférica	
	As (g/m <sup>2</sup> /d)	Cr (g/m <sup>2</sup> /d)
Janeiro	0,00000017	0,00000035
Fevereiro	0,00000020	0,00000041
Março	0,00000017	0,00000035
Abril	0,00000019	0,00000039
Maiο	0,00000019	0,00000038
Junho	0,00000016	0,00000032
Julho	0,00000014	0,00000028
Agosto	0,00000017	0,00000035
Setembro	0,00000019	0,00000038
Outubro	0,00000018	0,00000036
Novembro	0,00000020	0,00000041
Dezembro	0,00000019	0,00000039

## 7 RESULTADOS

### 7.1 VERIFICAÇÃO DA MODELAGEM HIDRODINÂMICA

#### 7.1.1 Elevação e Correntes

Na Figura 7 estão apresentadas as séries temporais de elevação e de magnitude das correntes medidas e modeladas.

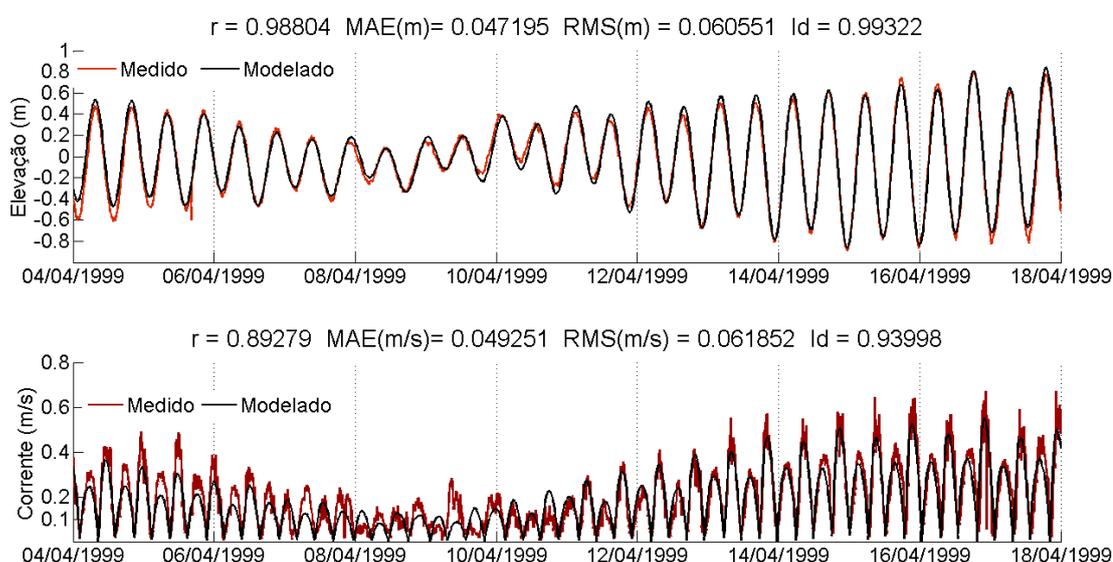


Figura 7: Séries temporais de elevação e de magnitude das correntes medidas (vermelho) e modeladas (preto).

A análise do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) mostra uma correlação positiva muito forte entre os resultados obtidos e os dados observados tanto para elevação (0,99) quanto para a magnitude das correntes (0,89). O erro absoluto médio (MAE) demonstra uma diferença média entre os valores modelados e medidos de 0,047 m para elevação e 0,049 m/s para a magnitude das correntes. O Erro Médio Quadrático (RMS) obtido para a elevação foi de 0,06 m e para magnitude das correntes foi de 0,06 m/s.

Hekstra (2013) apresentou o desempenho do modelo Delft3D-FLOW na representação da elevação e da velocidade em um sistema estuarino através da análise do coeficiente de correlação ( $r$ ) e RMSE (ou RMS) para duas representações de rugosidade de fundo, obtendo os seguintes valores: 0,9766 para o coeficiente de

correlação em ambas as representações; 0,2159 e 0,2163 para o RMSE.

Os valores apresentados por Hekstra (2013) demonstram que os resultados do presente estudo estão satisfatórios, com a ocorrência dos parâmetros estatísticos dentro da faixa reportada na literatura ou com desempenho superior.

O índice de concordância de Wilmott (Id) obtido para a elevação foi de 0,99 e para a magnitude das correntes de 0,94. Para as duas variáveis em análise, os valores do Id se encontram na faixa de ocorrência reportada por Nascimento (2013), que realizou verificação da modelagem hidrodinâmica da Baía de Vitória através dos mesmos dados medidos utilizados no presente estudo, testando diferentes tipos de dados de marés para o fornecimento das condições de contorno. O autor apresenta valores de Id entre 0,842 e 0,981 para elevação, e valores entre 0,791 e 0,949 para a magnitude das correntes.

### 7.1.2 Salinidade e Temperatura

Na Figura 8 e Figura 9 estão apresentados os valores de salinidade e temperatura, respectivamente, medidos em superfície e fundo, média de valores medidos em superfície-fundo e resultados obtidos na modelagem 2DH para cada ponto de amostragem na Baía de Vitória (P1 a P23).

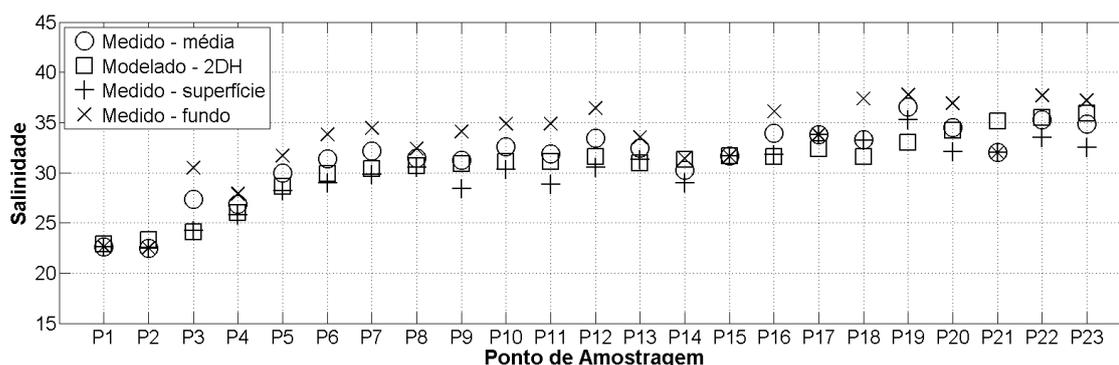


Figura 8: Salinidade medida (superfície, fundo e média de superfície-fundo) e modelada para os pontos de amostragem na Baía de Vitória P1 (S1) a P23 (S23). MAE entre média de superfície-fundo e salinidade modelada 2DH = 1,366. MAPE = 4,35%.

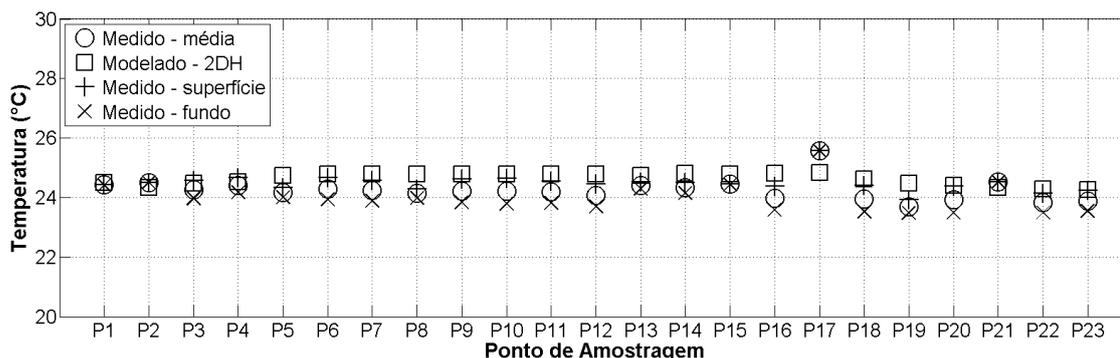


Figura 9: Temperatura medida (superfície, fundo e média de superfície-fundo) e modelada para os pontos de amostragem na Baía de Vitória P1 (S1) a P23 (S23). MAE entre média de superfície-fundo e temperatura modelada 2DH = 0,476° C. MAPE = 1,96%.

O modelo reproduziu, de forma satisfatória, os valores de salinidade e temperatura. Garção e Chacaltana (2009) realizaram o estudo da hidrodinâmica e salinidade na Baía de Vitória através do modelo DIVAST (*Depth Integrated Velocity and Solute Transport*). O erro médio absoluto (MAE) calculado com base nos resultados dos autores para a média da salinidade modelada em 18 estações, considerando os dados observados, foi de 1,858, o que demonstra uma discreta melhora no desempenho do modelo implantado no presente estudo na representação da salinidade, em que foi encontrado um MAE de 1,366. O MAPE para a salinidade foi de 4,35%.

A temperatura também foi bem representada, sendo encontrado um MAE de 0,476°C e MAPE de 1,96% em relação aos valores observados.

## 7.2 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO SEDIMENTO SUSPENSO/ÁGUA

Nesta seção são apresentados os resultados da modelagem numérica obtidos ao longo do SEIV em instantes de maré de sizígia de máxima elevação e de mínima elevação da superfície da água para coeficiente de partição  $K_D$  (semi)metal-sedimentos suspensos na água (As-SS e Cr-SS, Figura 10 e Figura 11), e variáveis físico-químicas da água: salinidade (Figura 12), oxigênio dissolvido (Figura 13) e sedimentos suspensos (Figura 14). Os instantes de maré de sizígia máxima e mínima, associados à maior amplitude da elevação da maré, foram selecionados para observação dos parâmetros do processo de partição de equilíbrio de metais em elevados gradientes longitudinais na mistura estuarina entre água fluvial e marinha, e.g., de salinidade.

Os valores de  $K_D$  encontrados, entre 55,02 – 75,46  $m^3/kg$  para As-SS e entre 109,60 – 146,80  $m^3/kg$  para Cr-SS na maior elevação, e entre 55,07 – 97,37  $m^3/kg$  para As-SS e entre 109,60 e 160,90  $m^3/kg$  para Cr-SS na menor elevação, estão dentro da faixa observada em ambientes estuarinos, com semelhante distribuição em relação à variação da salinidade. Turner (1996) determinou a partir experimentos laboratoriais e observações de campo o particionamento de metais traço em estuários e avaliou a influência da salinidade e da concentração de material particulado. O autor também investigou se as distribuições de  $K_D$  em ambientes energéticos influenciados por marés como os estuários são controladas principalmente por variações na salinidade e concentração de partículas, incorporando esses efeitos em um modelo de partição, que incluiu as concentrações adsorvidas do constituinte em partículas permanentemente suspensas, partículas submetidas a ressuspensão e a magnitude da ressuspensão, sendo capaz de reproduzir os valores de  $K_D$  em vários estuários com razoável sucesso. Os valores medidos por Turner (1996) para  $K_D$  Cr-SS variaram até 135  $m^3/kg$ , em ordem semelhante e padrão de distribuição espacial gradiente semelhante ao encontrado no estudo atual (Figura 11 e Figura 12), com os maiores valores na região estuarina de menor salinidade mais próxima ao rio Santa Maria (região superior) e os menores valores na região estuarina de maior salinidade mais próxima ao mar (região inferior). Esse gradiente também pode ser explicado pela maior concentração de sedimentos suspensos nas regiões próximas à desembocadura de rios, como mostram os mapas de distribuição do  $K_D$  (Figura 10 e Figura 11) e sedimentos suspensos (Figura 14), com maiores concentrações na região do rio Santa Maria da Vitória. Valores de  $K_D$  da mesma ordem também foram medidos em um estuário tropical por Thanh-Nho et al. (2018), de  $K_D$  Cr-SS até 154  $m^3/kg$  e As-SS até 48  $m^3/kg$ .

As distribuições dos parâmetros físico-químicos no instante de maior elevação da maré no domínio variaram entre 0,65 – 36,30 para salinidade e 0,81 – 7,99 mg/l para OD. No instante de menor elevação os valores variaram entre 0,20 – 36,23 para salinidade e 0,49 – 7,87 mg/l para OD. Os menores valores de OD modelado foram encontrados nas regiões dos rios Itanguá e Marinho.

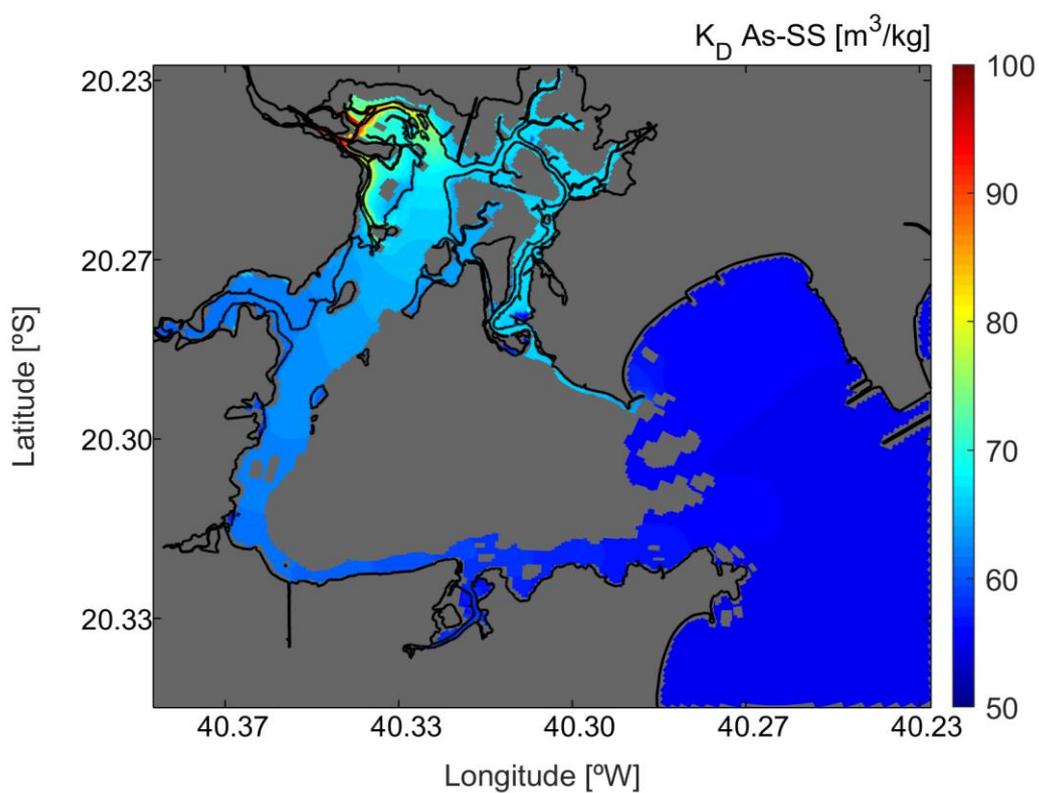
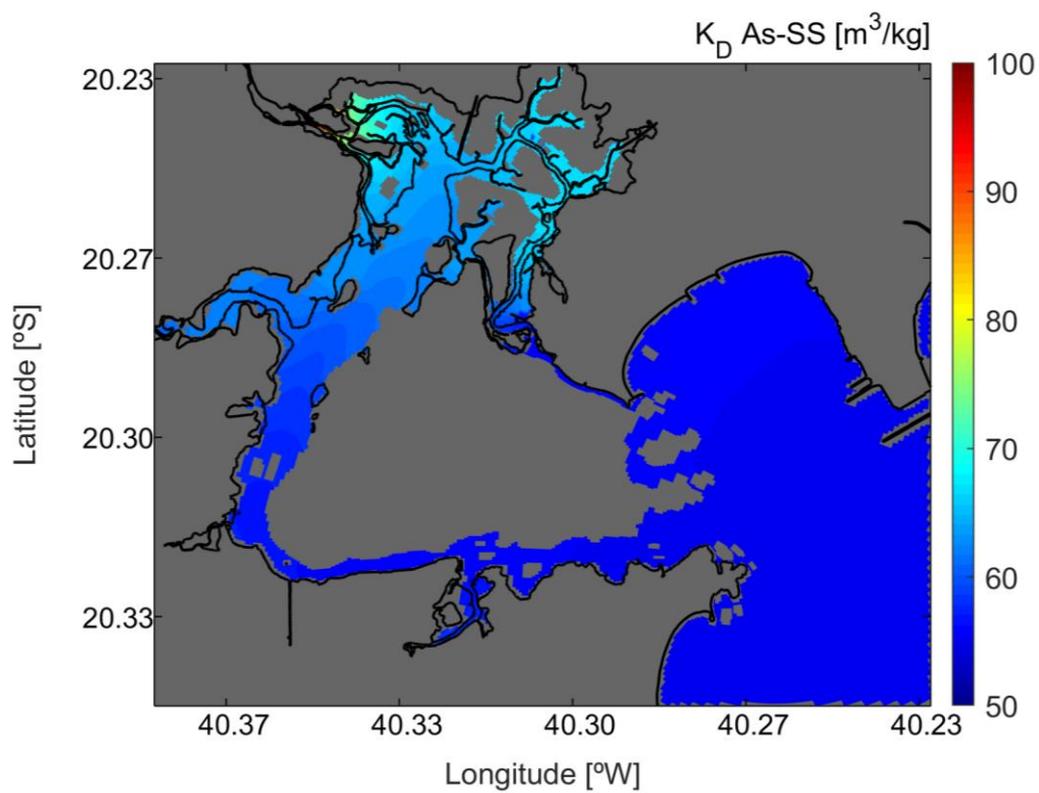


Figura 10 -  $K_D$  As-SS ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior).

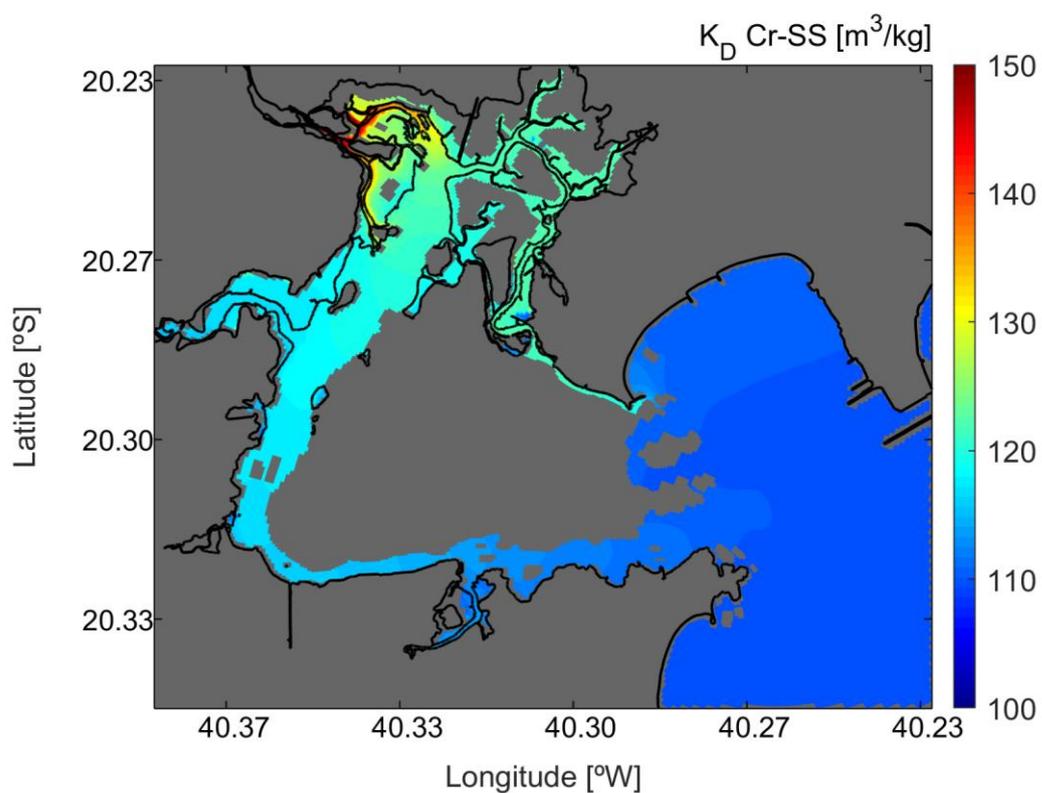
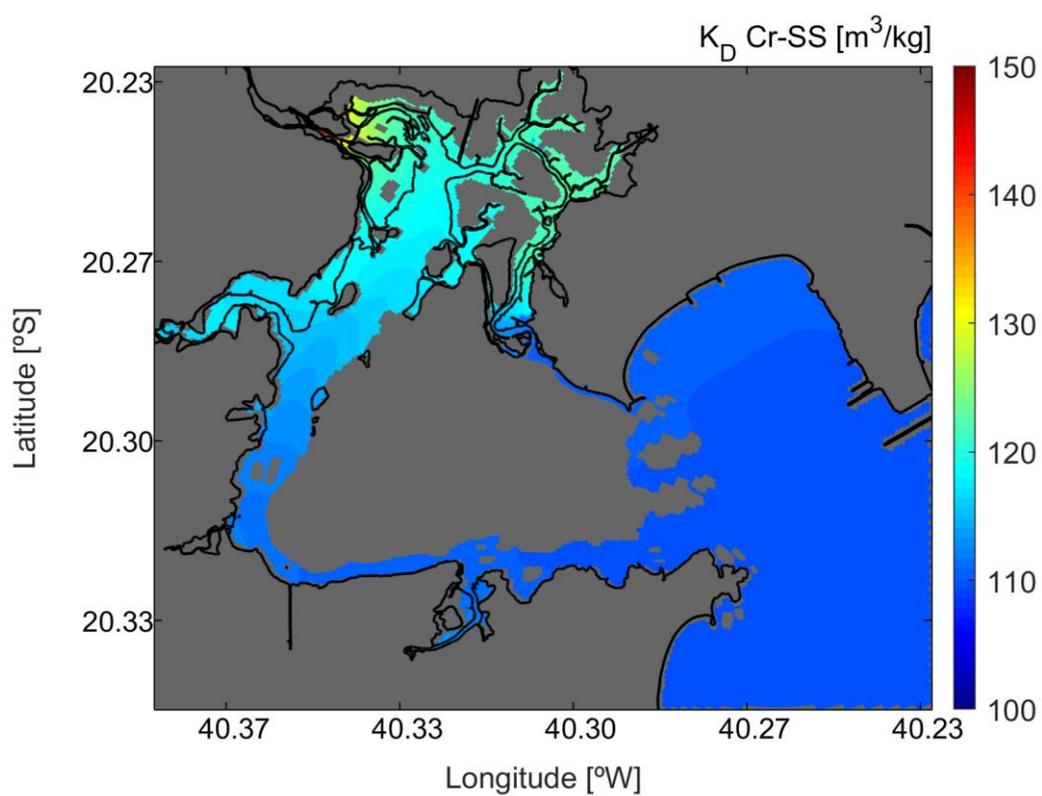


Figura 11 -  $K_D$  Cr-SS ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior).

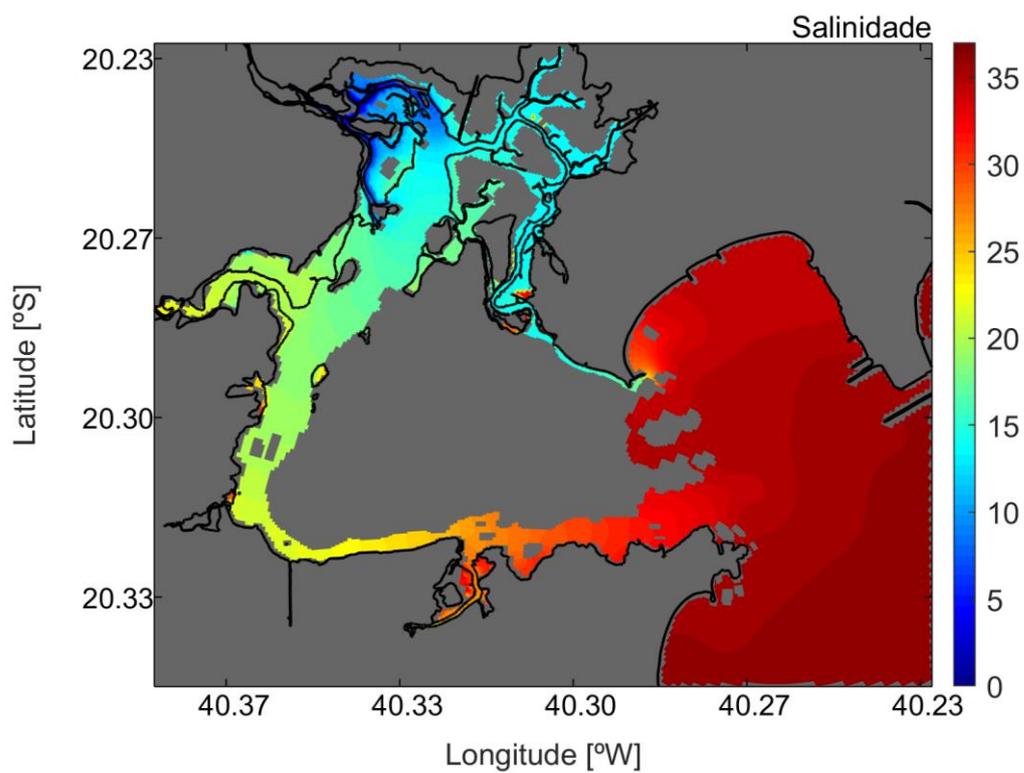
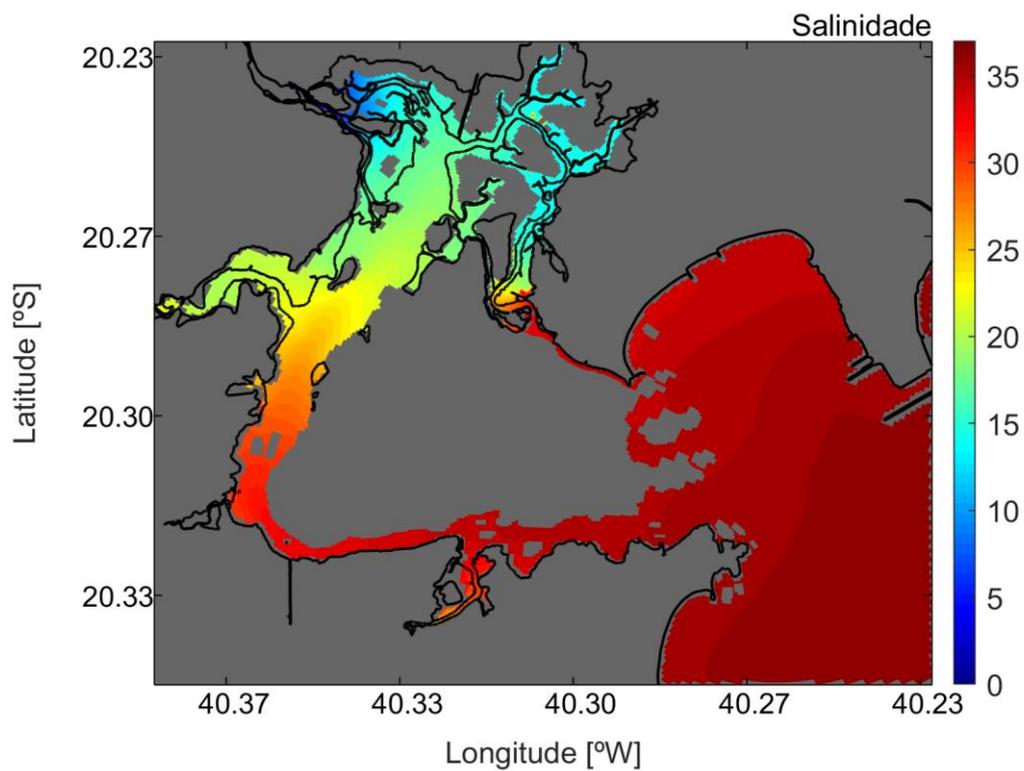


Figura 12 - Salinidade em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior).

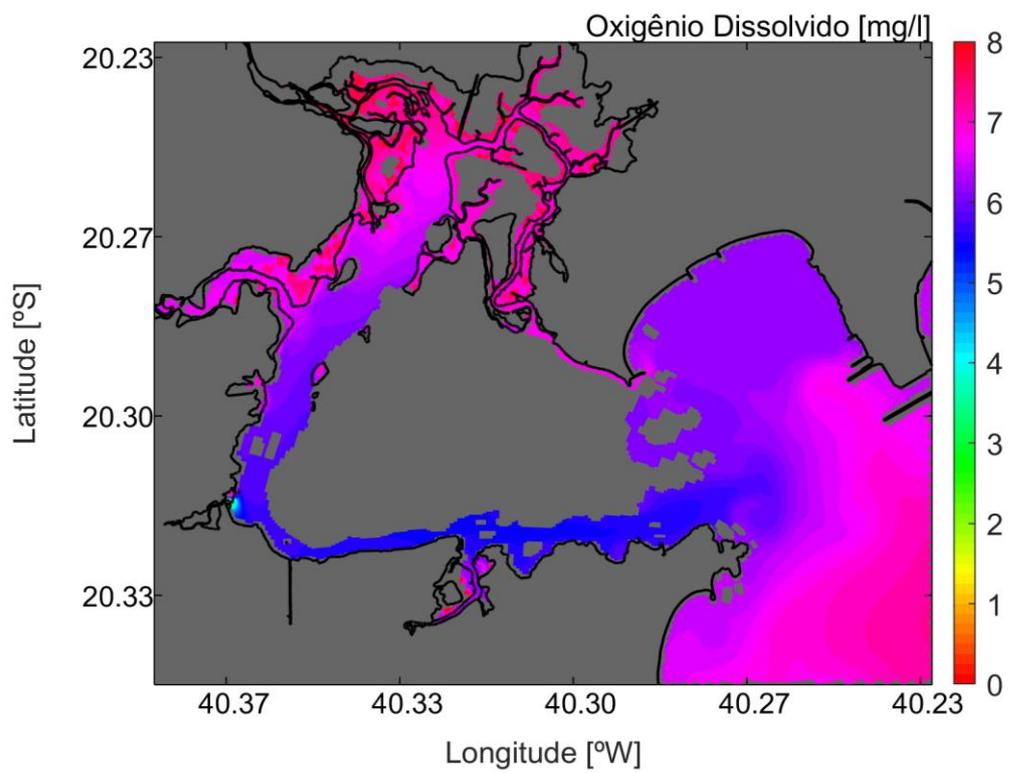
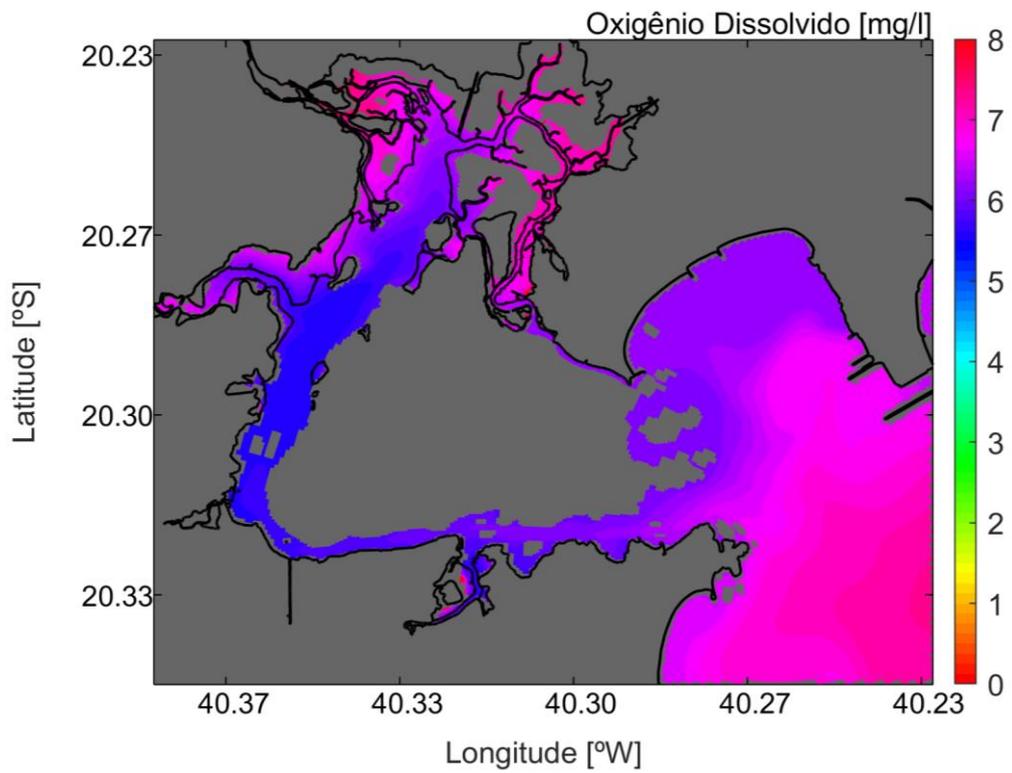


Figura 13 - Oxigênio dissolvido (mg/l) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior).

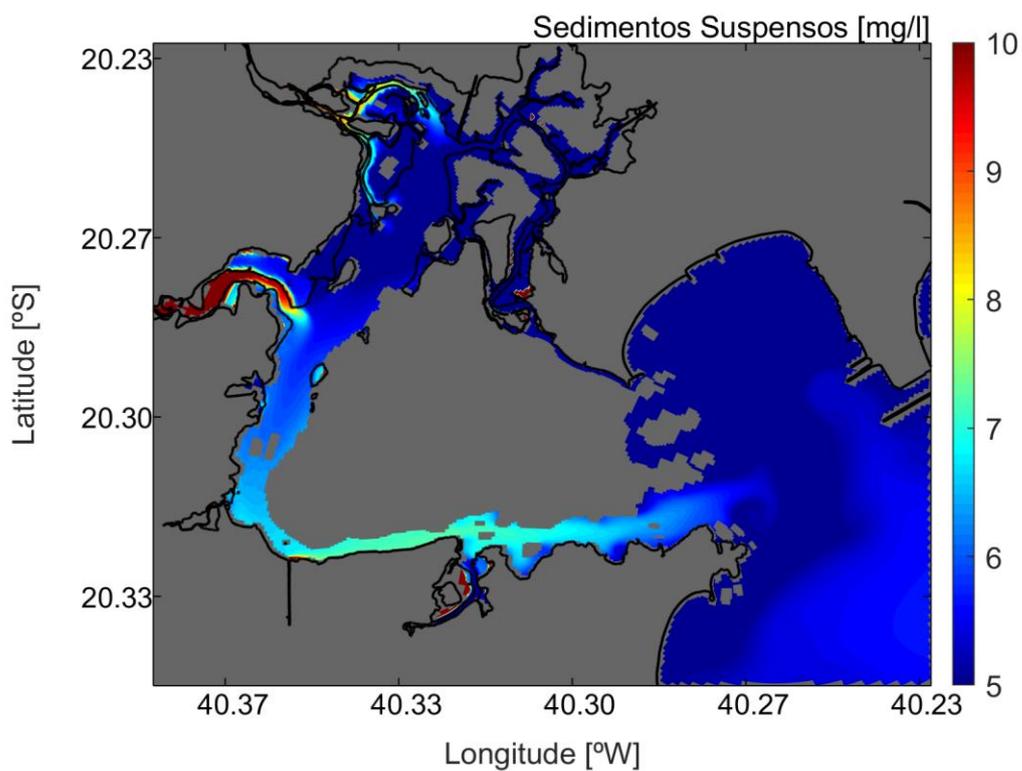
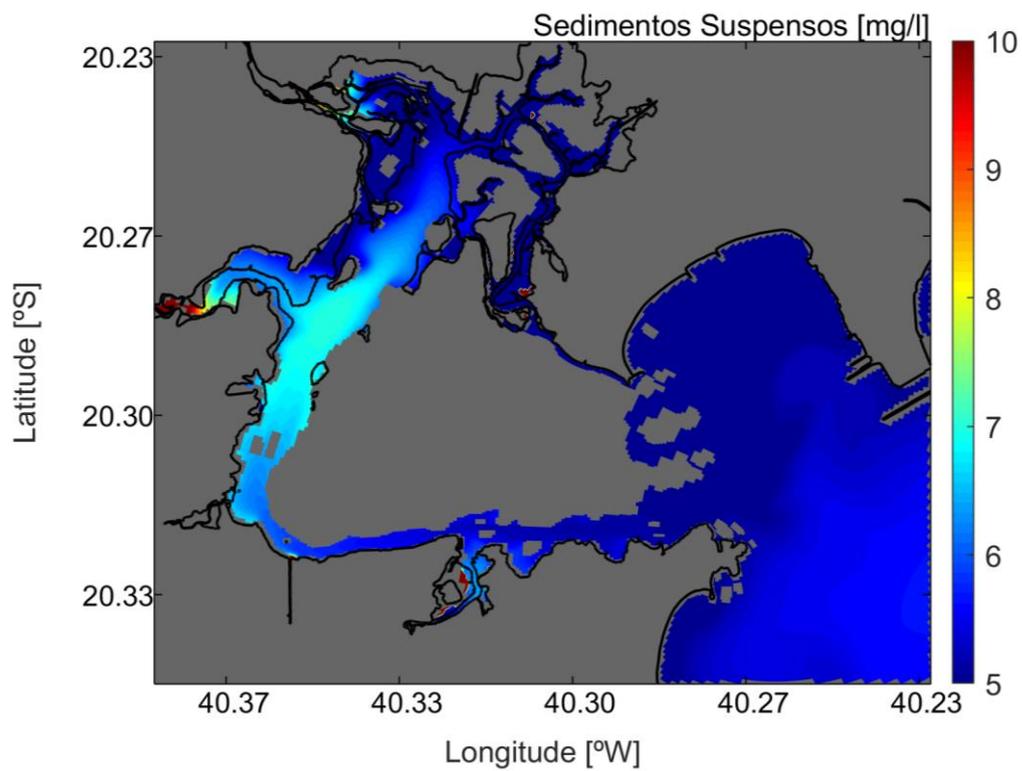


Figura 14 - Sedimentos suspensos (mg/l) em instante de máxima elevação da maré de sizígia (superior) e mínima elevação da maré de sizígia (inferior).

A redução geral na partição com o aumento da salinidade pode ser entendida a partir de cálculos de especiação de metais dissolvidos. A especiação de Cr dissolvido é dominada por formas oxianiónicas e um aumento na salinidade é acompanhado por uma competição crescente por sítios de sorção de partículas de ânions da água do mar (TURNER, 1996). O mesmo padrão ocorre com As, sendo um semimetal formador de ânions. A interação entre metais traço dissolvidos e salinidade geralmente apresenta um padrão negativo com alto coeficiente de correlação (HARMESA et al., 2022).

Os sedimentos suspensos também possuem uma relação positiva com o  $K_D$ , sendo aumentadas as frações adsorvidas de As e Cr (aumento do  $K_D$ ) com o aumento das concentrações de sedimentos suspensos. Assim, na região das desembocaduras dos rios (e.g., rio Santa Maria da Vitória), observam-se maiores valores de  $K_D$  e, à medida que os sedimentos suspensos diminuem ao longo do estuário em direção à região marinha, são diminuídos os valores do  $K_D$  (Figura 14).

Para metais traço, que são facilmente ligados com partículas orgânicas, a concentração em partículas é maior do que em formas dissolvidas (HARMESA et al., 2022), como ocorre com As e Cr, sendo esse padrão observado na relação entre as frações de metais e coeficiente de partição  $K_D$  (Figura 10 e Figura 11), que refletiram a alta capacidade de adsorção dos metais traço aos sedimentos estuarinos, que apresentam elevados níveis de matéria orgânica.

As cargas de matéria orgânica e nutrientes podem expor o estuário a um nível de oxigênio dissolvido crítico e a uma possível diminuição do potencial redox em função da depleção do oxigênio dissolvido, principalmente nas regiões próximas às descargas de rios e canais afluentes ou áreas marginais com vegetação de manguezal, com possível liberação de metais traço adsorvidos aos sedimentos (MADADI; KARBASSI; SAEEDI, 2021). Nos resultados da modelagem numérica, não foram observadas condições redutoras na água ou na camada de sedimento superficial ao longo da simulação, no entanto, o efeito redutor pode ter sido subestimado na camada de sedimentos nas áreas de altas concentrações de matéria orgânica devido à abordagem 2DH, uma vez que o modelo não incorporou a variação de oxigênio dissolvido ao longo da coluna de água. Assim, as concentrações de oxigênio dissolvido na interface água-sedimento podem ser superestimadas em regiões de alta demanda de oxigênio pelos processos de oxidação da matéria orgânica, por exemplo, em regiões com presença de vegetação

de manguezal que possuem característica redutora. Porém, os resultados de concentração de oxigênio dissolvido para o modelo implementado no presente estudo para o SEIV mostraram boa representação dos dados medidos (CURBANI, 2016; CURBANI et al., 2021).

Huang et al. (2017) avaliaram o efeito da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na liberação de metais dos sedimentos superficiais em condição de baixo OD (1,0 mg/l) e alto OD (5 mg/l). As concentrações de metais dissolvidos sob baixo OD foram ligeiramente maiores do que aquelas sob alto OD. A concentração média de Cr em baixo OD foi de 1,22  $\mu\text{g/l}$  e em alto OD de 0,83  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Esse padrão está associado a taxa de precipitação oxidativa mais lenta e a eliminação dos íons de metais dissolvidos por hidróxidos de Fe e Mn, formados a partir de cátions de Fe e Mn, liberados da água intersticial em condições de baixo OD (ATKINSON; JOLLEY; SIMPSON, 2007). Em alto OD a precipitação oxidativa de Fe e Mn foi mais rápida, de modo que o hidróxido ou óxido gerado adsorveu mais metais dissolvidos, levando à redução da liberação de metais (HUANG et al., 2017). Portanto, nas condições redutoras, é esperado um ligeiro aumento da fração dissolvida de Cr na água intersticial, podendo ocorrer troca com a água superficial, e geração da fração precipitada de Cr, formada quando o produto de solubilidade é excedido (DELTARES, 2019b).

As séries temporais de  $K_D$  (As-SS e Cr-SS) e das variáveis físico-químicas para três regiões estuarinas: superior (estação S1, Figura 15), média (estação S5, Figura 16) e inferior (estação S23, Figura 17) mostram a variação do coeficiente de partição segundo as características físico-químicas da água. A localização das estações pode ser vista na Figura 2.

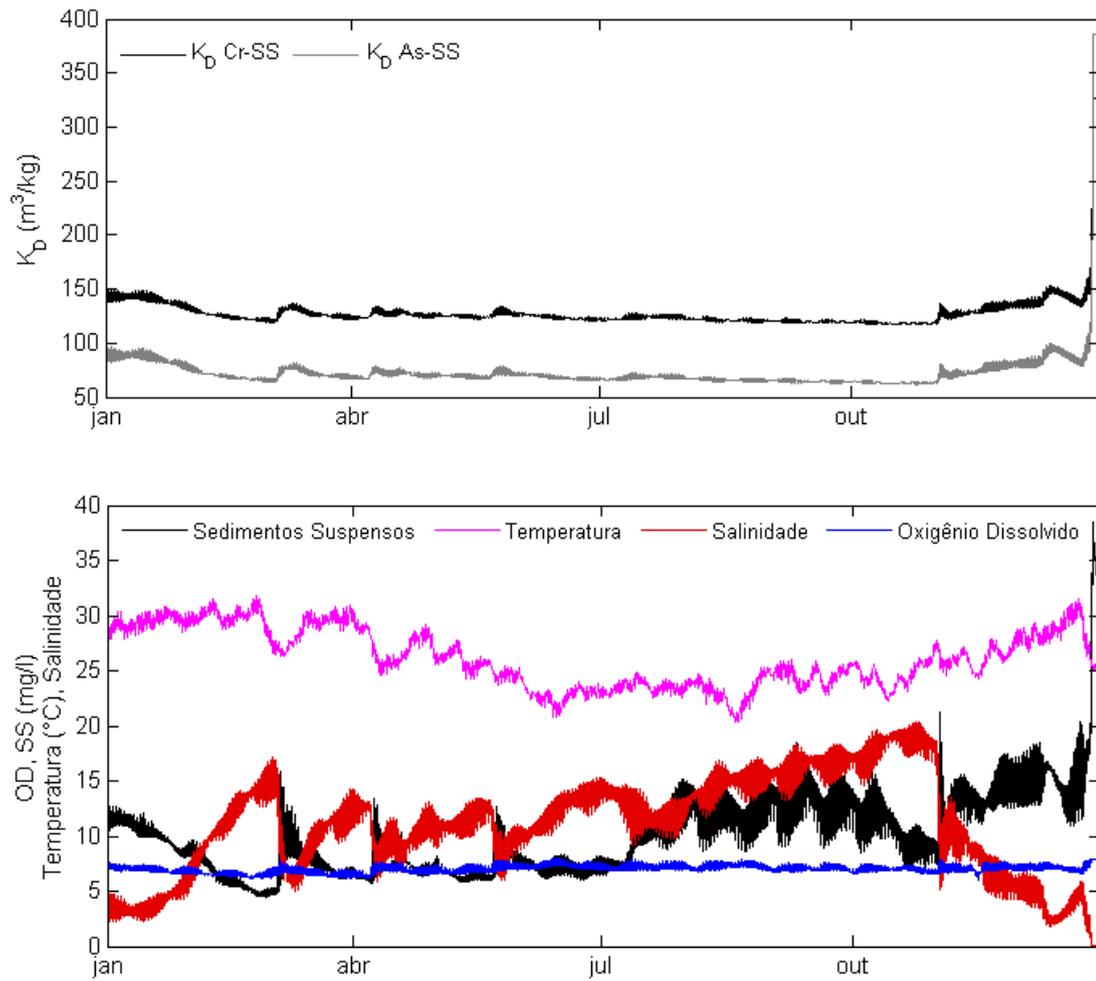


Figura 15 -  $K_p$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região superior do estuário.

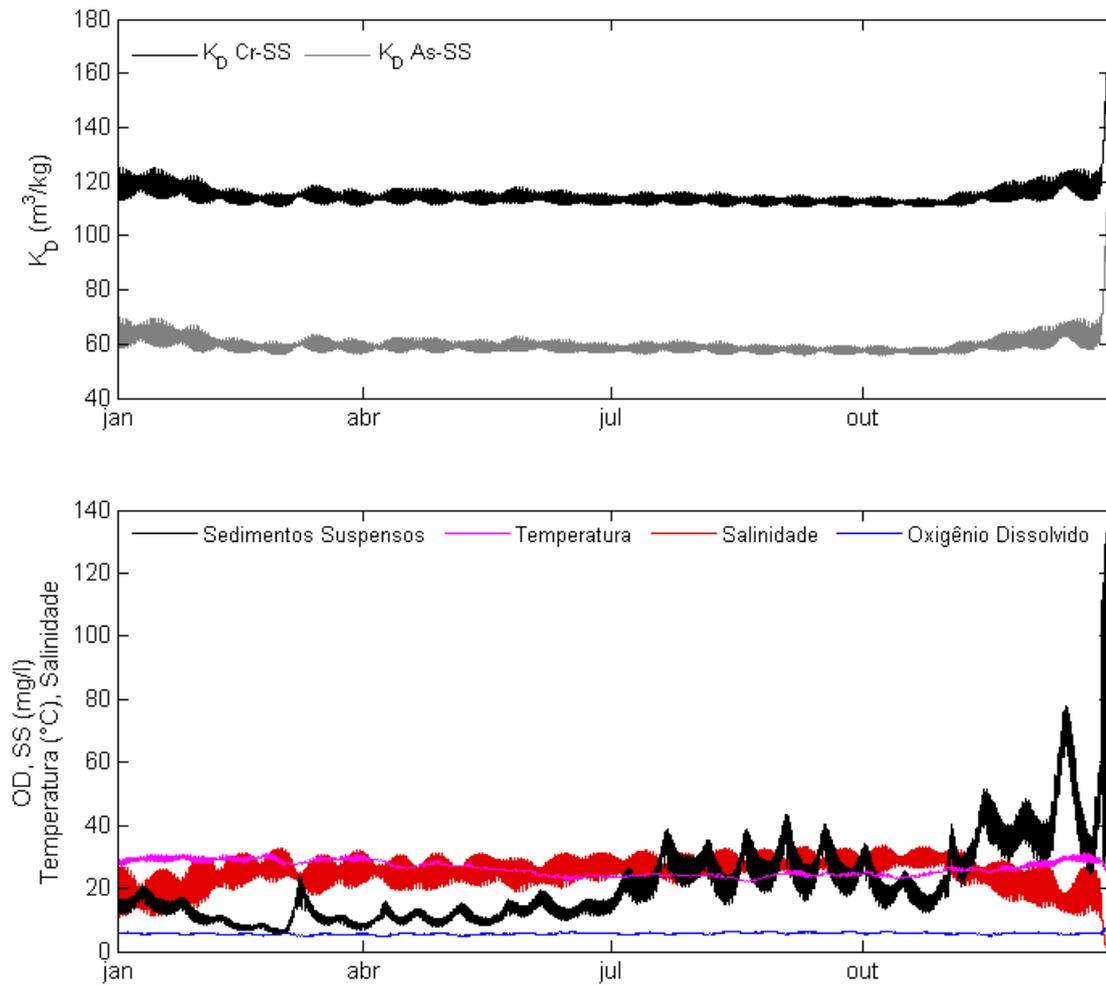


Figura 16 -  $K_D$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região média do estuário.

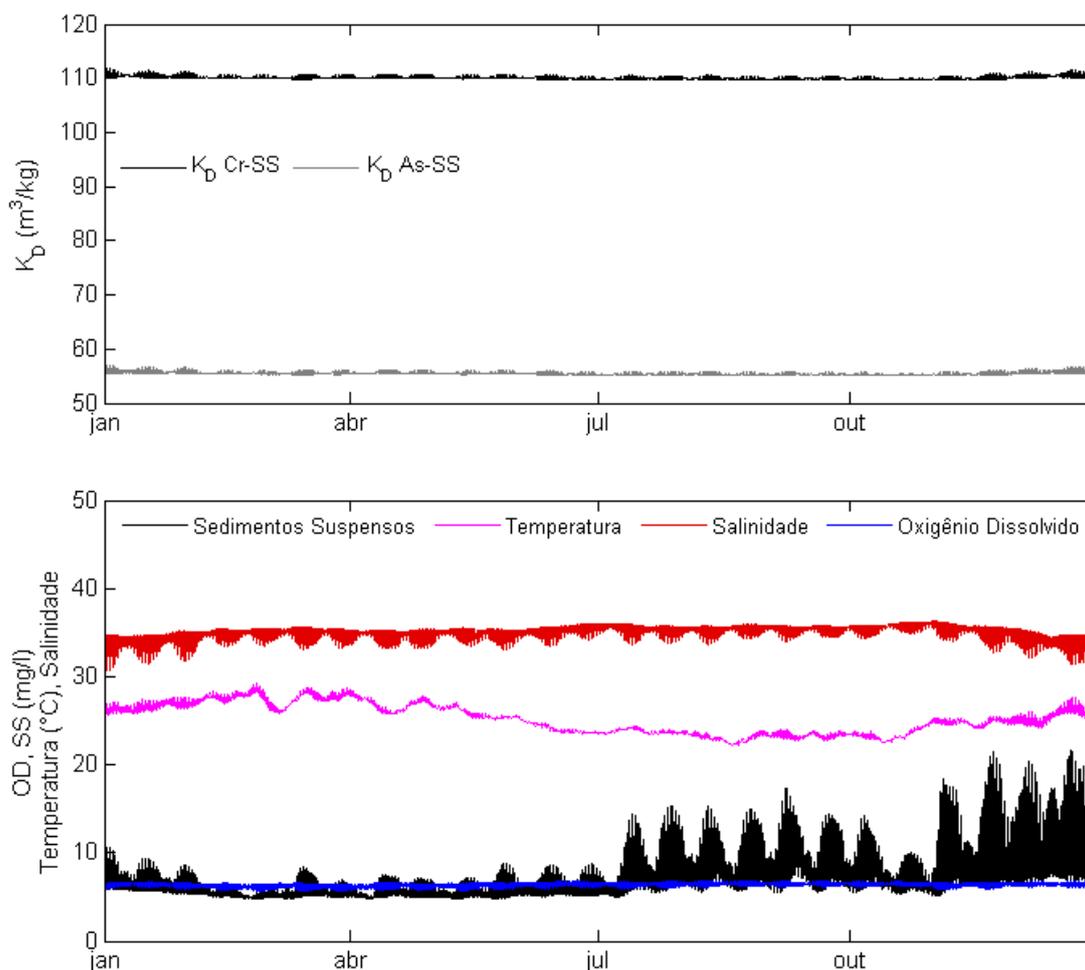


Figura 17 -  $K_D$ , salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sedimentos suspensos na região inferior do estuário.

Na Figura 15 a Figura 17 é possível observar as variações do  $K_D$  ao longo do dia com a maré e as variações mais proeminentes ao longo do ciclo de maré de sizígia e maré de quadratura, acompanhando as variações da salinidade.

No final do ano simulado, 25-dez a 31-dez, pode ser visto nas séries temporais um abrupto aumento do  $K_D$ , acompanhando o aumento da concentração de sedimentos suspensos, relativo ao período de altas vazões do rio Santa Maria da Vitória (Figura 15 a Figura 17).

### 7.3 REGIÕES CRÍTICAS PARA DEPOSIÇÃO DE METAIS TRAÇO

As variações de massa ( $g/m^2$ ) dos (semi)metais na camada de sedimento superficial do SEIV (concentração final menos concentração inicial) de As e Cr (cenário

AtmDep) indicam as regiões preferenciais de erosão e deposição ao longo do estuário (Figura 18 e Figura 19).

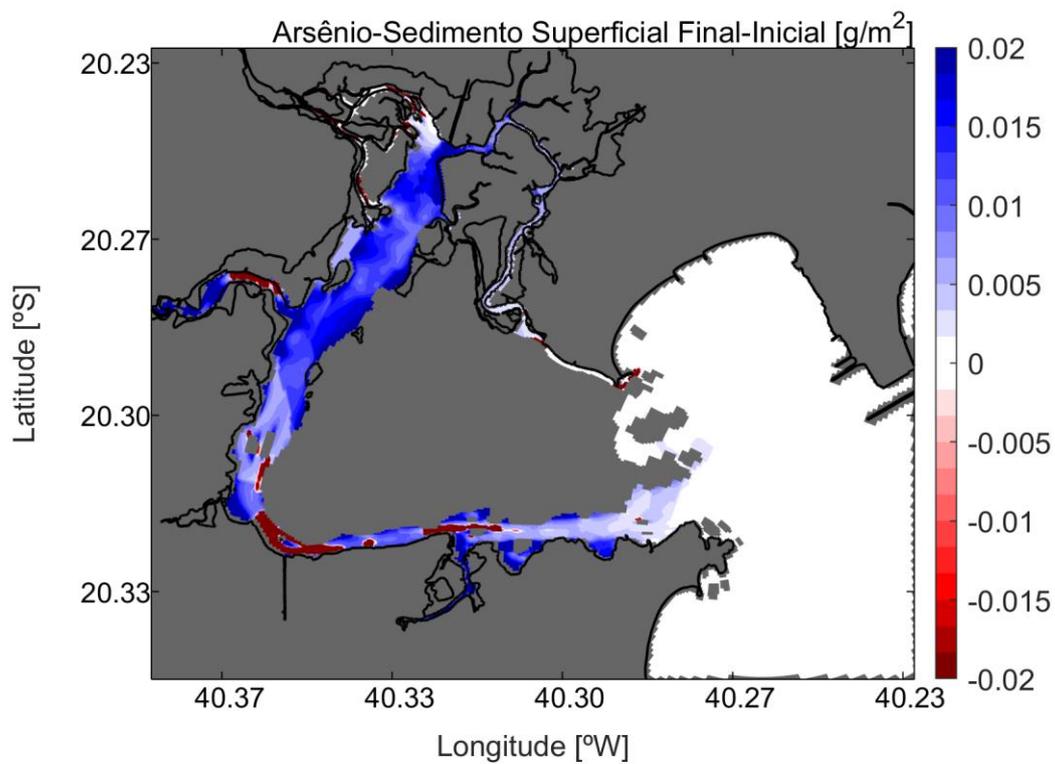


Figura 18 - Variação de massa (final - inicial) de As na camada de sedimento superficial ( $\text{g/m}^2$ ).  
Cenário AtmDep.

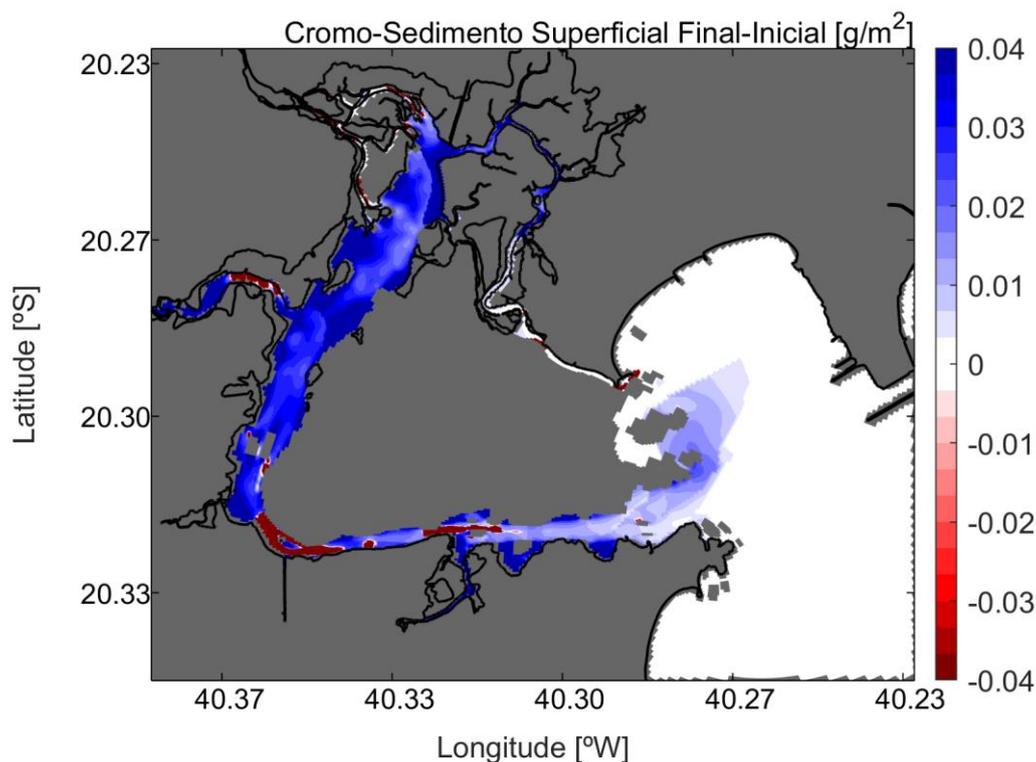


Figura 19 - Variação de massa (final - inicial) de Cr na camada de sedimento superficial ( $\text{g/m}^2$ ). Cenário AtmDep.

São identificadas como regiões críticas para a deposição de metais traço no SEIV as áreas que mostraram maior acúmulo de As e Cr ao longo da simulação de 1 ano. Podem ser vistas na Figura 18 e Figura 19, áreas de maior deposição nas regiões do estuário superior, regiões marginais e regiões correspondentes às áreas de manguezal.

Nessas regiões, as menores velocidades e tensão de cisalhamento de fundo favorecem a sedimentação dos metais traço no sedimento superficial, adsorvidos aos sedimentos suspensos.

Na região média estuarina, relativa ao canal da Baía de Vitória, em que são verificadas as maiores velocidades, são observadas áreas com característica erosiva predominante, com valores de diferença negativos, indicando a retirada de metal da camada de sedimento superficial (Figura 18 e Figura 19).

As áreas críticas para deposição de metais traço identificadas, na região superior estuarina, contemplam a região de concentração máxima de Cr no sedimento superficial encontrada na Baía de Vitória por De Jesus et al. (2004), porção noroeste da Baía de Vitória, na região do rios Santa Maria e Bubu.

#### 7.4 INFLUÊNCIA DA DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA NAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS TRAÇO NO SEIV

Na Figura 20 a Figura 23 são mostradas as contribuições da deposição atmosférica para as concentrações de As e Cr no sedimento superficial ao longo da simulação de 1 ano.

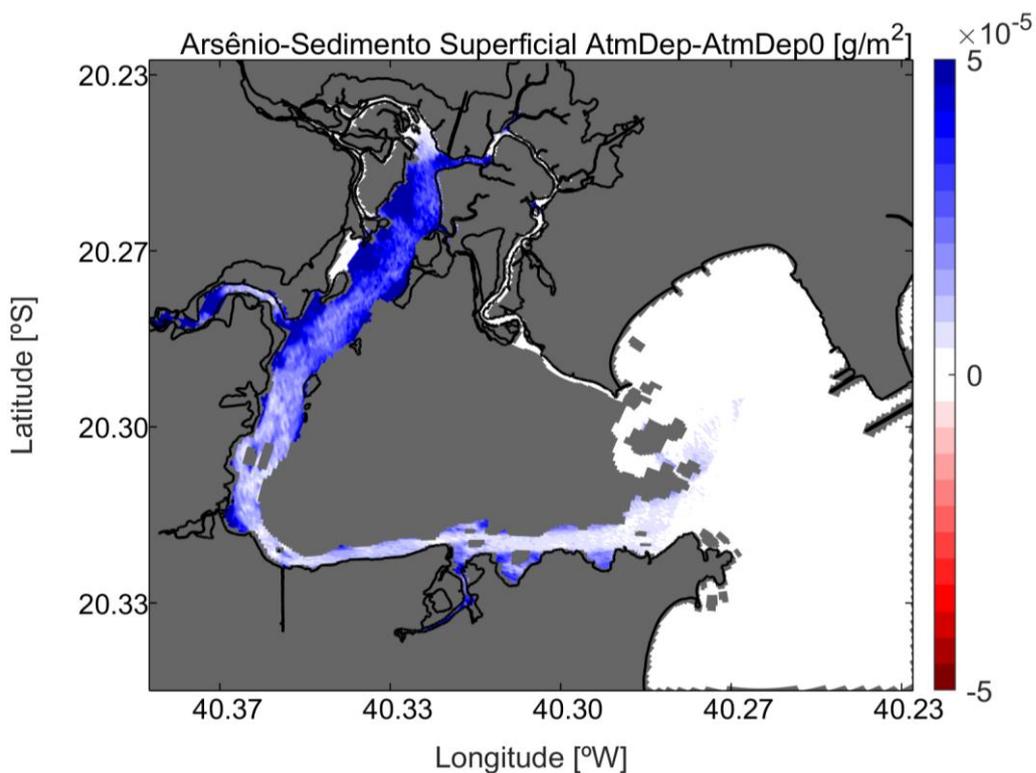


Figura 20 - Diferença de massa final de As na camada de sedimento superficial ( $\text{g/m}^2$ ) entre os cenários AtmDep e AtmDep0.

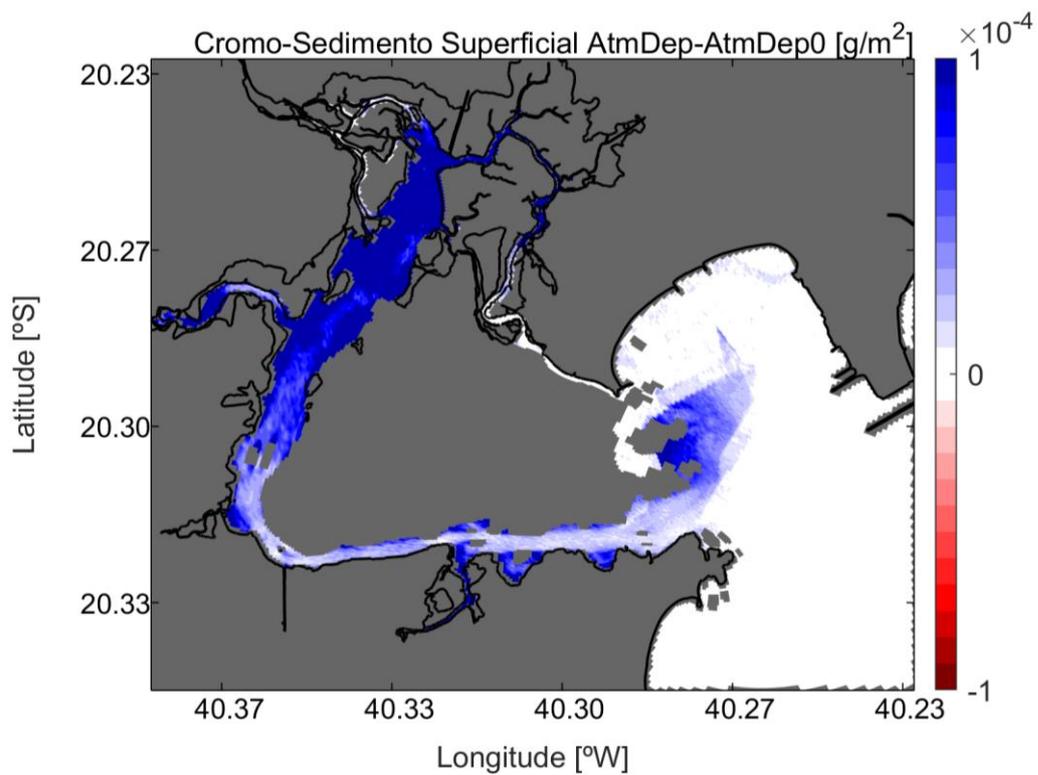


Figura 21 - Diferença de massa final de Cr na camada de sedimento superficial ( $\text{g/m}^2$ ) entre os cenários AtmDep e AtmDep0.

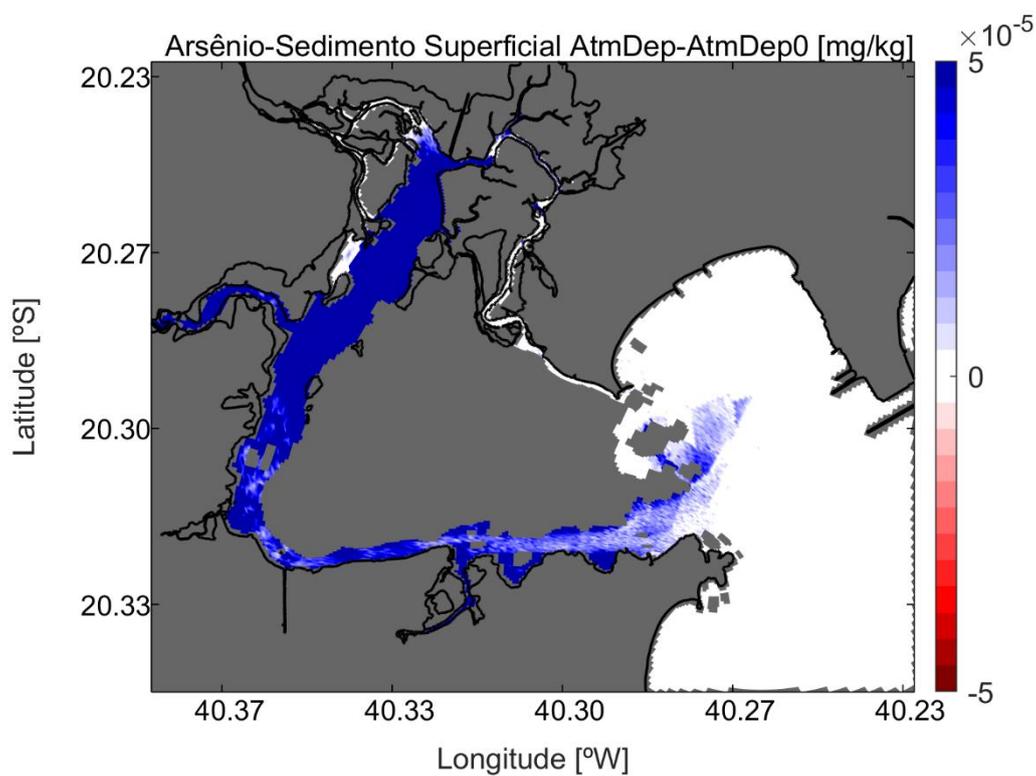


Figura 22 - Diferença de concentração final de As na camada de sedimento superficial ( $\text{mg/kg}$ ) entre os cenários AtmDep e AtmDep0.

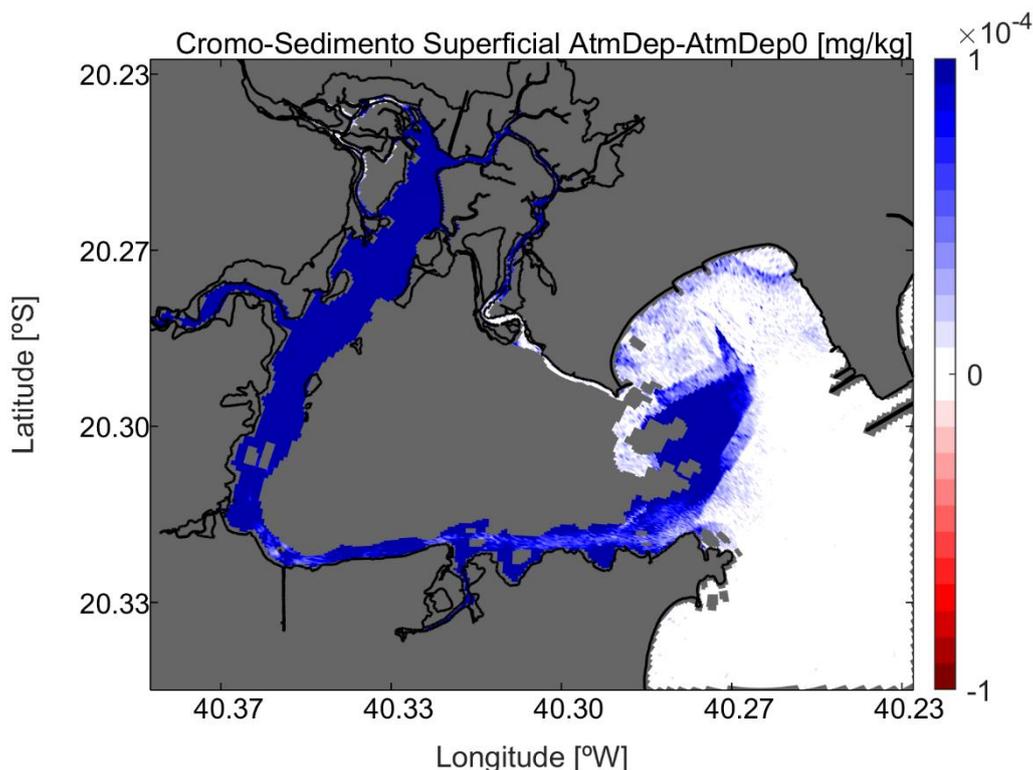


Figura 23 - Diferença de concentração final de Cr na camada de sedimento superficial (mg/kg) entre os cenários AtmDep e AtmDep0.

Nas distribuições de diferença de massa e de concentração final de As e Cr na camada de sedimento superficial entre os cenários AtmDep e AtmDep0, podem ser vistos valores positivos representando adição dos (semi)metais na camada de sedimento do SEIV, com as maiores diferenças na região superior do estuário (Figura 20 e Figura 21). Menores valores de diferença são notados nas regiões de menor sedimentação, devido às maiores velocidades das correntes e tensão de cisalhamento de fundo (canal da Baía de Vitória) ou na região marinha no sentido offshore, que apresenta menores fluxos de sedimentação dos (semi)metais e sedimentos suspensos, além de menor carga de massa total de As e Cr ao longo da coluna de água, proveniente da deposição atmosférica, devido ao maior tamanho relativo da coluna de água.

#### **7.4.1 Cálculo da evolução temporal das concentrações de As e Cr no sedimento superficial do SEIV**

Na Tabela 23 é apresentado o cálculo da evolução temporal das contribuições

máximas da deposição atmosférica para as concentrações de As e Cr no sedimento superficial nas regiões estuarinas e marinha em 25, 50 e 100 anos. As contribuições foram estimadas a partir dos resultados simulados de diferença de concentração anual de As e Cr na camada superficial de sedimento entre os cenários AtmDep e AtmDep0 no ano de referência (modelado) (Tabela 23). A diferença de concentração anual foi calculada a partir da subtração da concentração do metal no sedimento superficial final menos inicial do ano de simulação (2010), sendo aplicada a subtração em cada célula da grade computacional do modelo. A esta diferença anual obtida, foram aplicados os fatores de multiplicação de 25, 50 e 100 anos.

Tabela 23 - Contribuições máximas nas concentrações de As e Cr no sedimento superficial (mg/kg) resultantes da deposição atmosférica para regiões estuarinas e marinha em 25, 50 e 100 anos.

Tempo	Contribuição máxima da deposição atmosférica por região estuarina (mg/kg)							
	Superior		Média		Inferior		Marinha	
	As	Cr	As	Cr	As	Cr	As	Cr
Ano de referência (modelado)	0,0007	0,0020	0,0004	0,0008	0,0002	0,0010	0,0001	0,0006
25 anos	0,0175	0,0500	0,0100	0,0200	0,0050	0,0250	0,0022	0,0150
50 anos	0,0350	0,1000	0,0200	0,0400	0,0100	0,0500	0,0043	0,0300
100 anos	0,0700	0,2000	0,0400	0,0800	0,0200	0,1000	0,0086	0,0600

A região que mostra maiores contribuições da deposição atmosférica para as concentrações de As e Cr no sedimento superficial do SEIV é a região superior estuarina.

Na região superior, a maior taxa de sedimentação de As e Cr adsorvido aos sedimentos suspensos explica a maior influência da entrada atmosférica, sendo a região de maiores taxas de deposição de sedimentos suspensos e maiores valores de  $K_D$ . Os sedimentos suspensos que chegam a partir do rio Santa Maria iniciam o processo de deposição ao entrar no estuário com as maiores concentrações dos (semi)metais adsorvidos.

Na região marinha (adjacente à costa, Baía do Espírito Santo), a influência mais proeminente da deposição atmosférica pode ser associada à combinação de dois fatores: maiores fluxos de sedimentação e maior relação entre área superficial de interface ar-água e profundidade em relação à região marinha externa, ocorrendo maior entrada direta de cargas de massa de As e Cr pela atmosfera. As contribuições máximas da atmosfera para as concentrações de As e Cr no

sedimento superficial na região marinha foi observada na porção sul da Baía do Espírito Santo, entre o Canal da Passagem e o canal da Baía de Vitória.

Nas regiões média e inferior estuarina, os maiores fluxos de ressuspensão e menor sedimentação, devido às maiores velocidades no canal da Baía de Vitória, explicam a menor influência da deposição atmosférica.

Na Figura 24 e Figura 25 é mostrada a evolução temporal das contribuições da deposição atmosférica para as concentrações de As e Cr no sedimento superficial (mg/kg), estimadas a partir da diferença entre a concentração final e inicial no ano de referência simulado, com evolução para 25, 50 e 100 anos. São mostradas apenas concentrações acima do ERL (*effects range – low*) e do ERM (*effects range – median*) para sedimentos marinhos e estuarinos (Tabela 1) de, respectivamente, 8,2 e 70 mg/kg para As, e 81 e 370 mg/kg para Cr (LONG et al., 1995). São classificadas em azul as concentrações  $ERL < As, Cr < ERM$ . Em vermelho são classificadas as concentrações  $As, Cr > ERM$ .

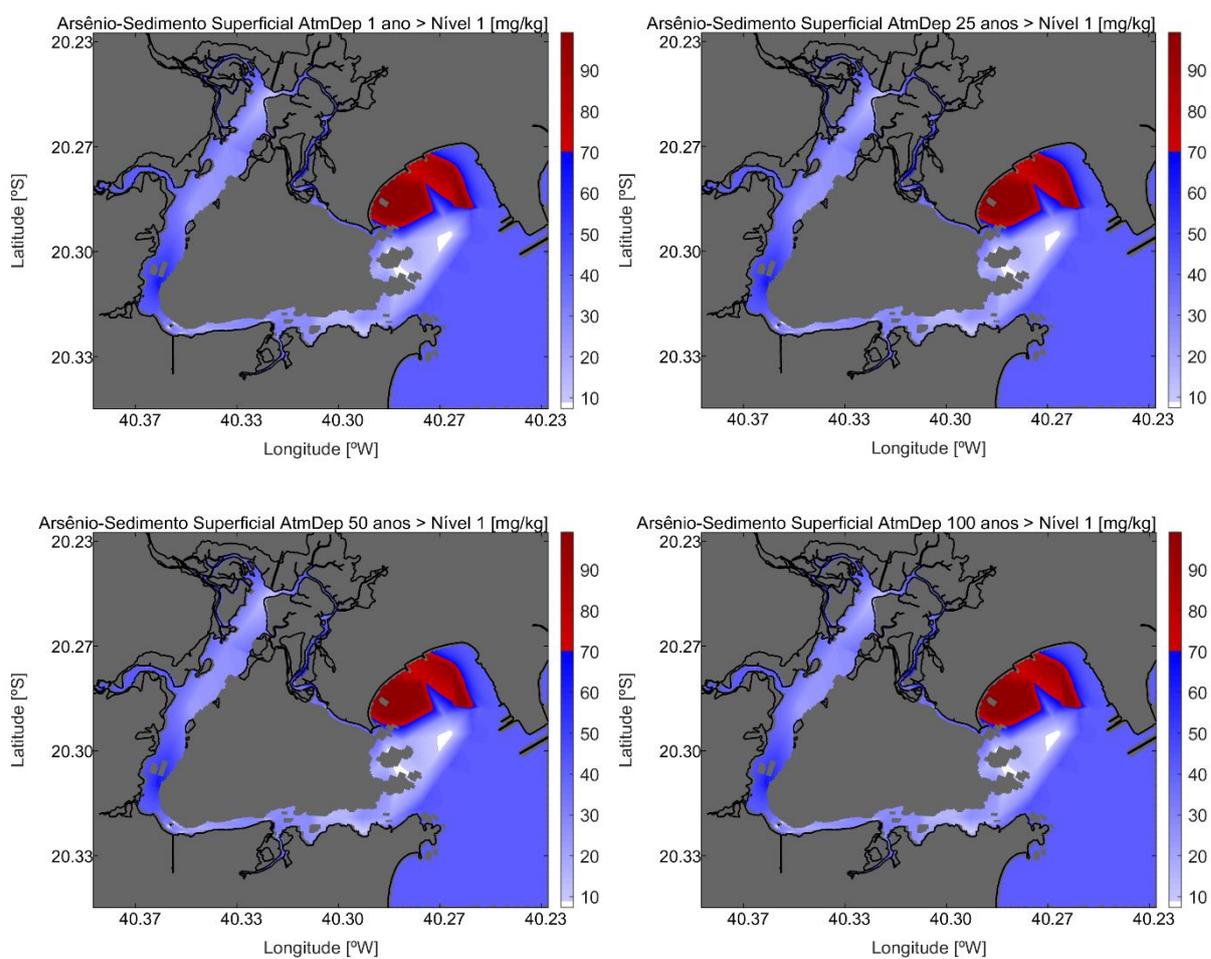


Figura 24 - Cálculo da evolução temporal da contribuição da deposição atmosférica para as concentrações de As na camada de sedimento superficial (mg/kg) para 1, 25, 50 e 100 anos. São mostradas as concentrações acima do ERL (8,2 mg/kg).

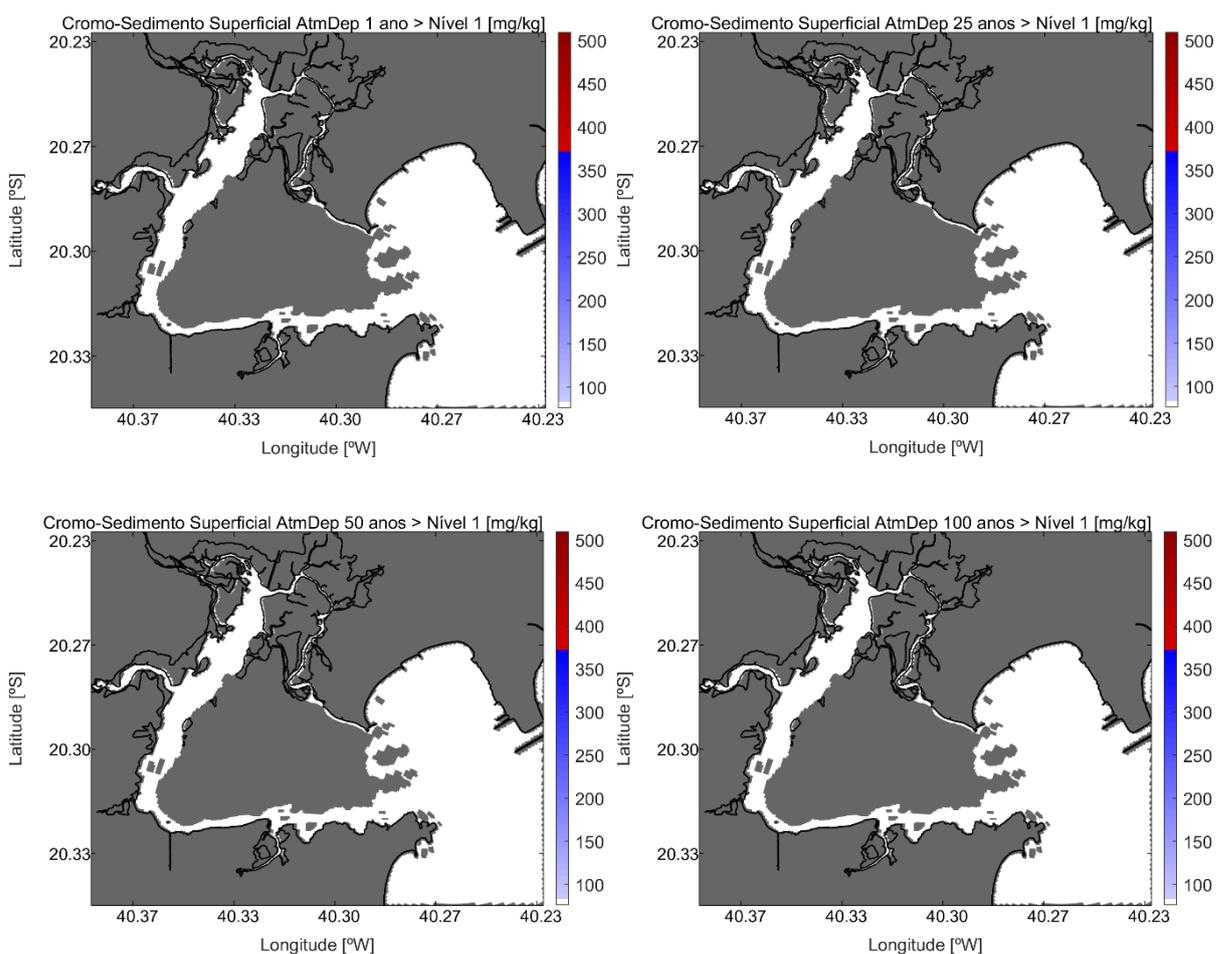


Figura 25 - Cálculo da evolução temporal da contribuição da deposição atmosférica para as concentrações de Cr na camada de sedimento superficial (mg/kg) para 1, 25, 50 e 100 anos. Não ocorrem concentrações acima do ERL (81 mg/kg).

Para avaliar o potencial das concentrações dos (semi)metais traço provocarem efeitos biológicos adversos, as concentrações obtidas foram comparadas com o ERL (*effects range – low*) para sedimentos marinhos e estuarinos apresentados na Tabela 1, de 8,2 mg/kg para As e 81 mg/kg para Cr (LONG et al., 1995). As concentrações iguais ou acima do ERL, mas abaixo do ERM (*effects range – median*), representam uma faixa de efeitos possíveis dentro da qual os efeitos ocorreriam ocasionalmente. As concentrações acima do ERM representam uma faixa de efeitos prováveis dentro da qual os efeitos ocorreriam com frequência. Nas escalas de tempo avaliadas, de 25, 50 e 100 anos (Figura 24), não são observadas mudanças dos níveis de qualidade do sedimento para o As e Cr devido à deposição atmosférica, considerando o ERL e as contribuições estimadas (Figura 24 e Figura 25).

As contribuições máximas estimadas são da ordem de  $10^{-2}$  mg/kg para As e  $10^{-1}$  mg/kg para Cr, e coincidem com as áreas preferenciais para deposição no sedimento superficial identificadas ao longo do SEIV, sendo áreas de menor tensão de cisalhamento de fundo ou alta sedimentação na região superior estuarina (Tabela 23).

Para o Cr, não são observadas concentrações no SEIV acima do ERL de 81 mg/kg (Figura 25).

Mantidas as condições de deposição atmosférica sob as configurações dos modelos implementados, e dado o balanço positivo nas regiões do SEIV para erosão/deposição de As e Cr, em 25, 50 e 100 anos, novas áreas podem ser expostas a níveis de toxicidade para a biota aquática para As.

O balanço positivo para deposição dos (semi)metais traço no sedimento superficial provenientes da deposição atmosférica suporta parcialmente a hipótese da presente tese, de que as condições de deposição atmosférica de metais traço no SEIV contribuem para o acúmulo progressivo de metais na camada de sedimentos, no entanto, não é observado nos resultados estimados que estas têm potencial para causar efeitos adversos à biota aquática em longa escala de tempo, de até 100 anos avaliada, sob os SQGs considerados.

É importante destacar que o SEIV apresenta níveis elevados de As nos sedimentos superficiais, como discutido na seção 7.5 a seguir, sendo necessários estudos para a identificação da origem em um sistema estuarino urbano com a presença de diferentes fontes potenciais de contaminação por metais, e.g., a partir de atividades industriais que incluem siderurgia e atividades portuárias.

## 7.5 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS (SEMI)METAIS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL E NA ÁGUA

Os resultados de concentração dos (semi)metais As e Cr foram avaliados na água segundo os valores de referência (BRASIL, 2005) e no sedimento superficial quanto ao ERL (LONG et al., 1995) no cenário com deposição atmosférica (AtmDep).

As concentrações na água foram avaliadas no instante crítico para as concentrações de As e Cr, sendo identificado como instante crítico o momento de maiores concentrações dos (semi)metais na água ao longo do ano simulado nas estações da Baía de Vitória (30/12/2010 05h). As concentrações no sedimento superficial foram

avaliadas no instante final da simulação (31/12/2010 23h).

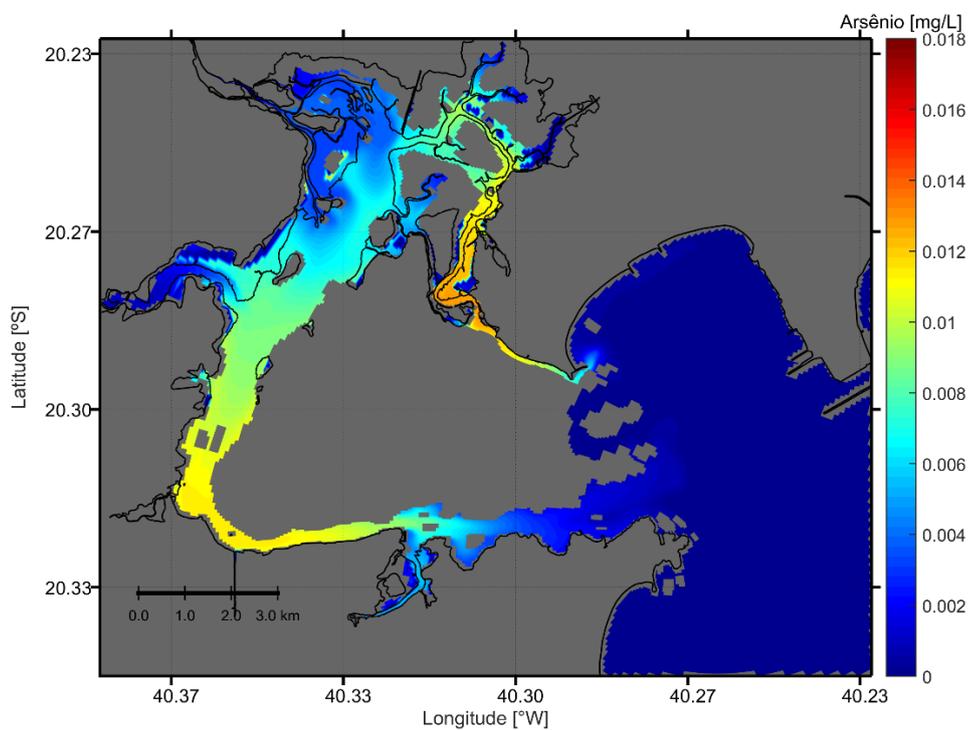


Figura 26 - As na água (mg/l) em instante crítico. Cenário AtmDep.

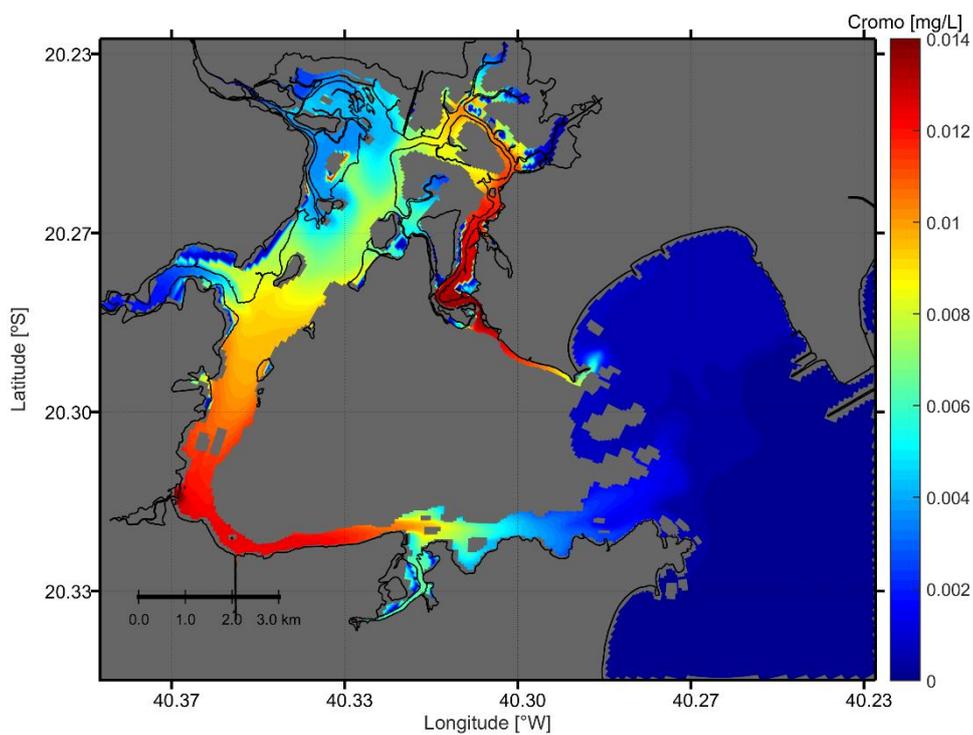


Figura 27 - Cr na água (mg/l) em instante crítico. Cenário AtmDep.

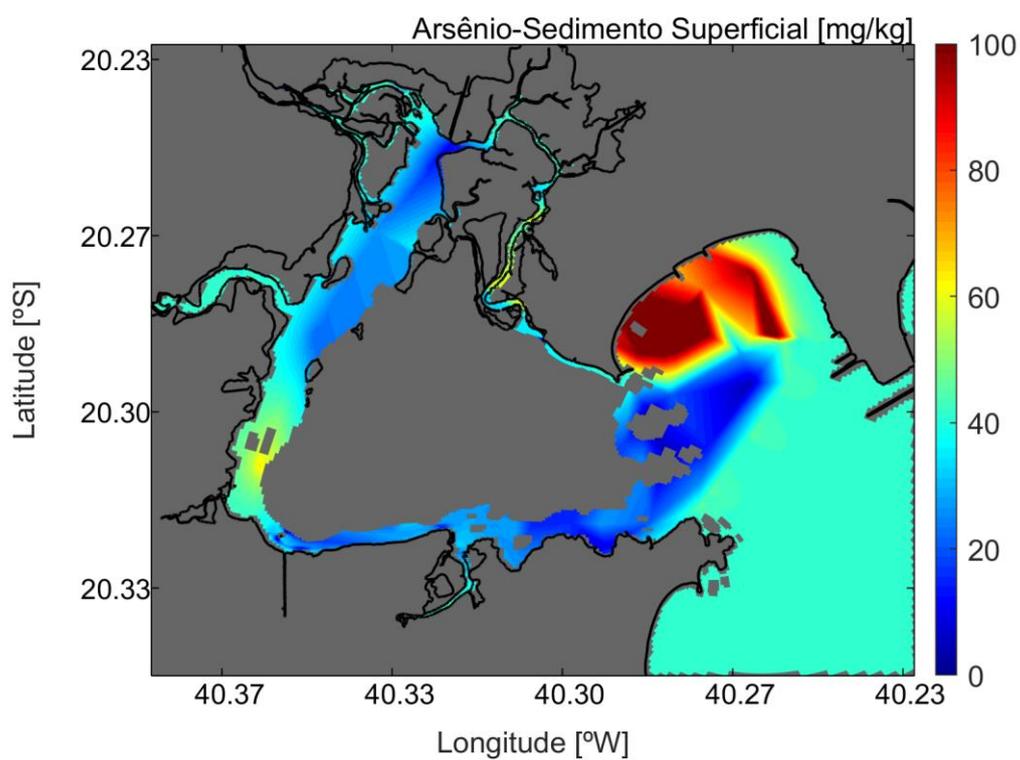


Figura 28 - As no sedimento superficial (mg/kg) no instante final da simulação (31-dez). Cenário AtmDep.

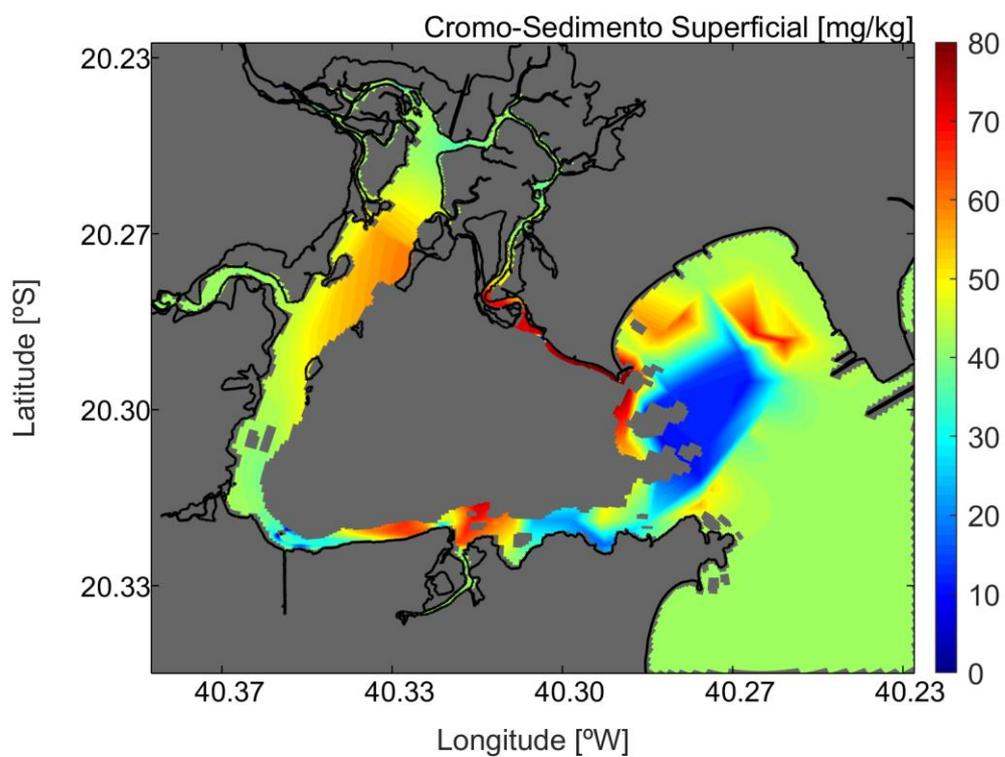


Figura 29 - Cr no sedimento superficial (mg/kg) no instante final da simulação (31-dez). Cenário AtmDep.

Os níveis de As (Figura 26) na água do SEIV no momento crítico de maiores concentrações ultrapassaram os limites de referência de 0,01 mgAs/l e os níveis de Cr (Figura 27) permaneceram abaixo de 0,05 mgCr/l (BRASIL, 2005).

O valor máximo de concentração de As na água foi de 0,011 mg/l e o valor máximo de concentração de Cr na água foi de 0,014 mg/l. Ambos os valores máximos ocorreram na região média da Baía de Vitória.

No sedimento superficial, as concentrações de As no SEIV ocorrem de forma consistente acima do ERL (8,2 mg/kg) e, na região marinha interna, ocorrem concentrações de As acima do ERM (70 mg/kg). Nos resultados de simulação, não ocorreram concentrações de Cr no sedimento superficial acima do ERL (81 mg/kg).

O valor máximo de concentração de As no sedimento superficial foi de 163,74 mg/kg, na região interna da Baía do Espírito Santo (Figura 28). O valor máximo de concentração de Cr no sedimento superficial foi de 84,34 mg/kg na região superior do estuário próxima ao rio Bubu (Figura 29).

Considerando limiares mais conservadores da literatura para Cr, e.g.,  $\geq 48,80$  mgCr/kg, de Choueri et al. (2009), é possível que os níveis de Cr no SEIV apresentem potencial de toxicidade para a biota aquática em determinadas áreas, como na região superior do estuário, no canal da Baía de Vitória e na região marinha interna (Figura 29).

Considerando os SQGs específicos locais de Choueri et al. (2009), desenvolvidos para duas zonas estuarinas e portuárias no sudeste do Brasil, mais restritivos para As ( $> 5,45$  mg/kg) e Cr ( $\geq 48,80$  mg/kg) (Tabela 5 e Tabela 6, Seção 5.2), os (semi)metais traço podem ocorrer em concentrações que poderiam caracterizar algumas regiões do SEIV como altamente poluídas. Nos resultados simulados, as maiores extensões dessas regiões são observadas para As ao longo de todo o SEIV (Figura 28).

## 7.6 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS (SEMI)METAIS SEGUNDO AS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS

### **7.6.1 Fluxos de ressuspensão dos (semi)metais em período de tensão de cisalhamento de fundo extrema**

Os fluxos de ressuspensão de As (Figura 30) e Cr (Figura 31) e as concentrações

dos (semi)metais na água (Figura 31 e Figura 32) foram avaliados na estação S5 (Figura 2), localizada na região onde ocorrem maiores velocidades das correntes no estuário (canal da Baía de Vitória) com os maiores valores de tensão de cisalhamento de fundo  $\tau$  (Figura 34).

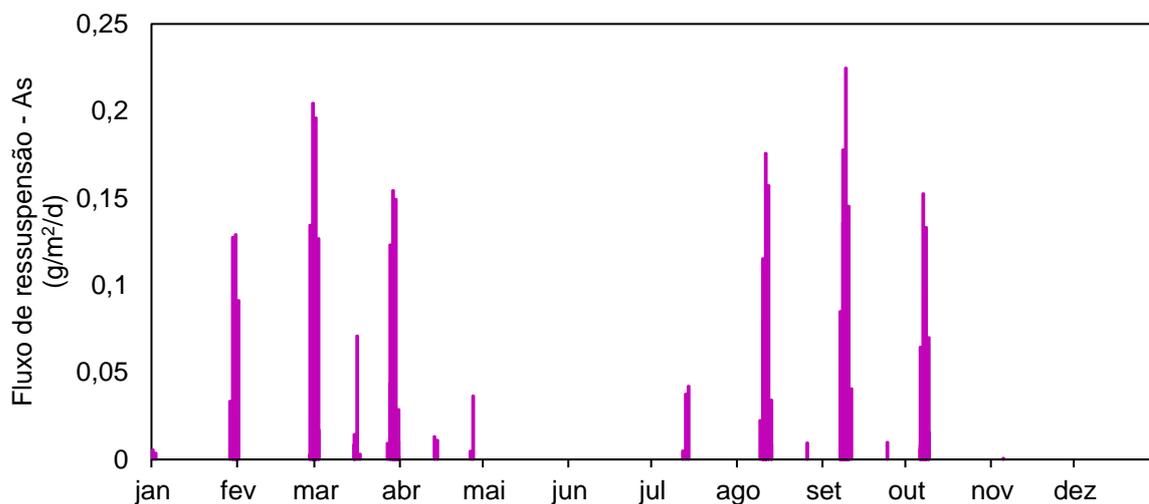


Figura 30 - Fluxo de ressuspensão de As da camada de sedimento superficial (g/m<sup>2</sup>/d) modelado na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV.

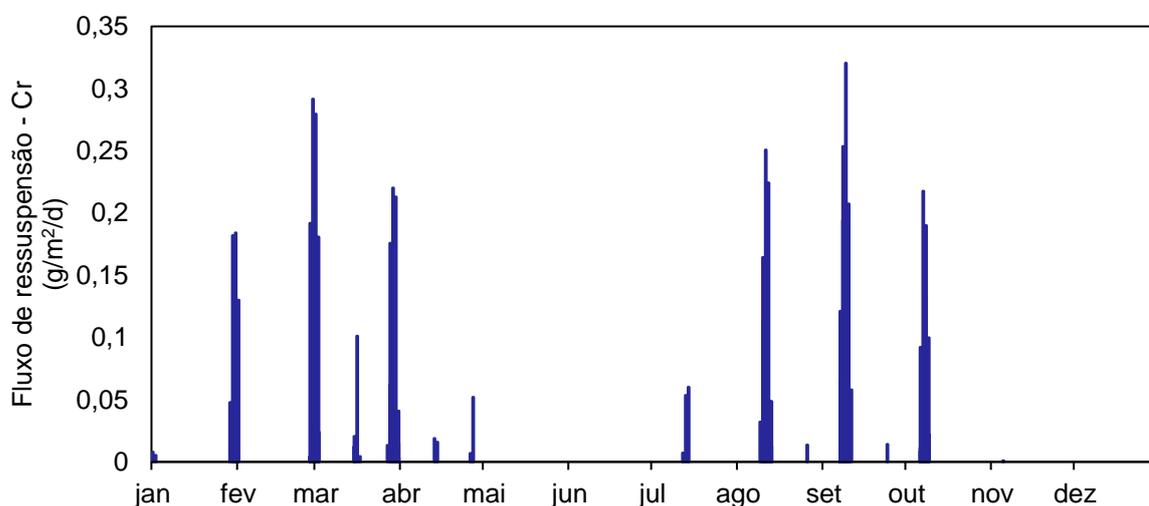


Figura 31 - Fluxo de ressuspensão de Cr da camada de sedimento superficial (g/m<sup>2</sup>/d) modelado na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV.

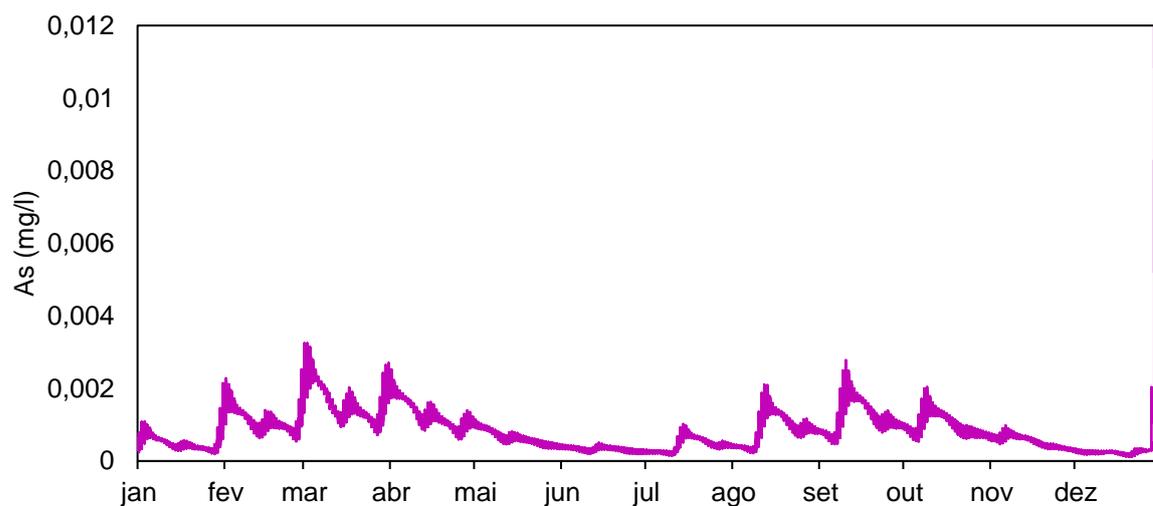


Figura 32 - Concentração total de As na água (mg/l) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV.

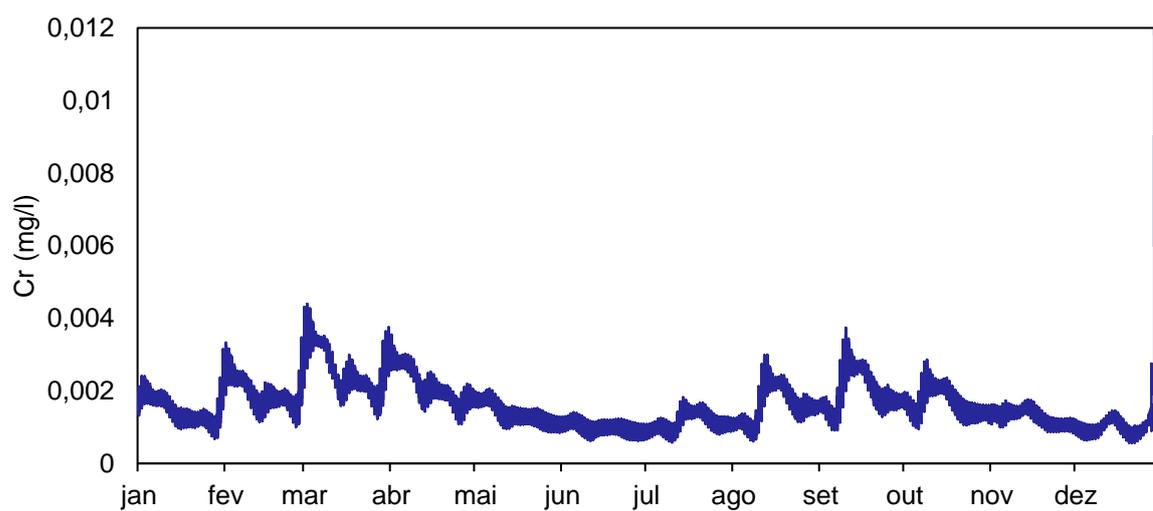


Figura 33 - Concentração total de Cr na água (mg/l) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV.

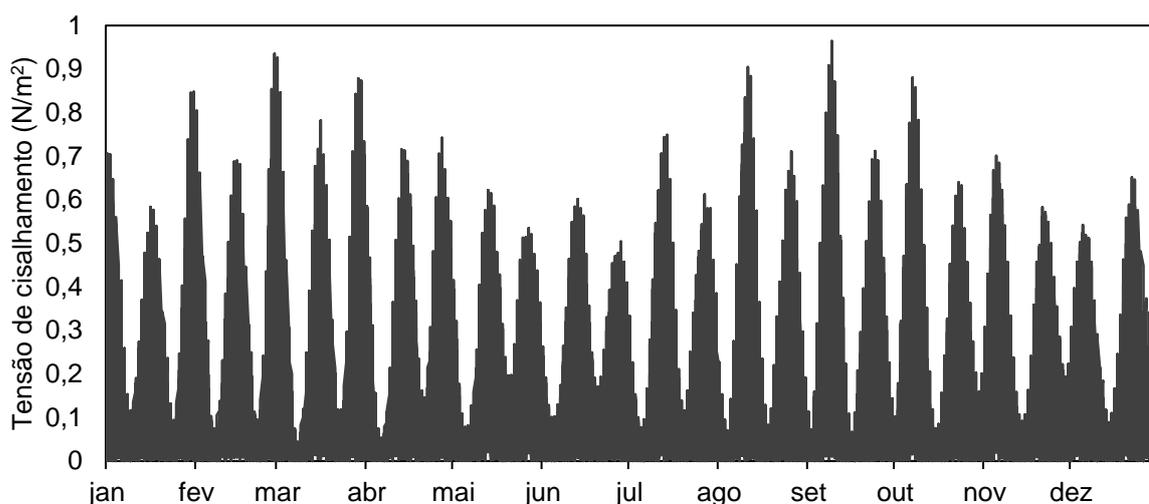


Figura 34 - Tensão de cisalhamento de fundo ( $N/m^2$ ) modelada na estação S5 no canal da Baía de Vitória – SEIV.

Em 28-fev e 9-set ocorrem os maiores valores de  $\tau$  registradas ao longo do ano simulado, associados às máximas amplitudes da maré de sizígia (Figura 34). Em torno desses períodos, é notado um aumento dos fluxos de ressuspensão de As e Cr a partir da camada de sedimento superficial (Figura 30 e Figura 31), com consequente aumento das concentrações desses (semi)metais na água (Figura 32 e Figura 33).

Foi observado um aumento de até 4 vezes na concentração As na água e de até 3 vezes na concentração de Cr na água em relação à média modelada no ano. Os máximos valores de concentração dos (semi)metais na água nesses períodos foram de  $3 \mu gAs/l$  e  $4 \mu gCr/l$ , não ultrapassando os valores de referência,  $<0,01 mgAs/l$  e  $<0,05 mgCr/l$  (BRASIL, 2005).

### **7.6.2 Comportamento das frações dos (semi)metais em vazões extremamente altas**

O comportamento das frações dos (semi)metais modelados no período de vazões extremamente altas do rio Santa Maria da Vitória (28-dez a 31-dez, com vazões entre  $175-284 m^3/s$ ) foi avaliado na estação S23, região inferior do estuário (Figura 35 a Figura 40).

Na Figura 41 e Figura 42 são mostrados os resultados modelados de  $K_D$  para As-SS e Cr-SS, respectivamente, e na Figura 43 são mostradas as concentrações

modeladas de sedimentos suspensos. A partir do dia 26-dez ocorre um aumento abrupto do  $K_D$  acompanhando o aumento dos sedimentos suspensos e da fração particulada dos (semi)metais (Figura 37 e Figura 38). No período, o maior aporte de sedimentos suspensos e (semi)metais provenientes do rio Santa Maria da Vitória é responsável pelas mudanças na concentração das frações dos (semi)metais na água. Na Figura 39 e Figura 40, pode ser também observado um aumento fração dissolvida de As e Cr na estação S23.

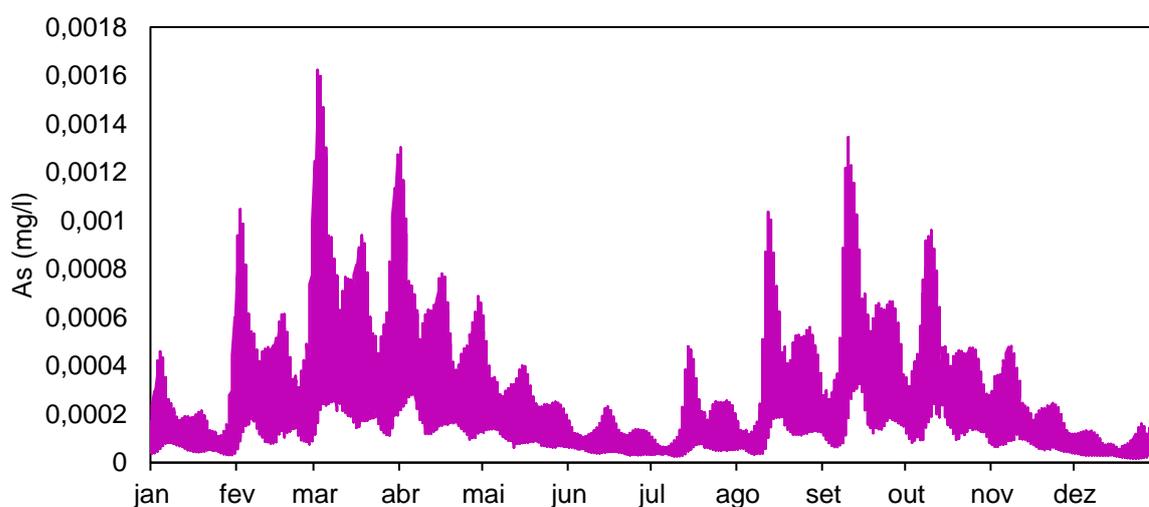


Figura 35 - Concentração de As total na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

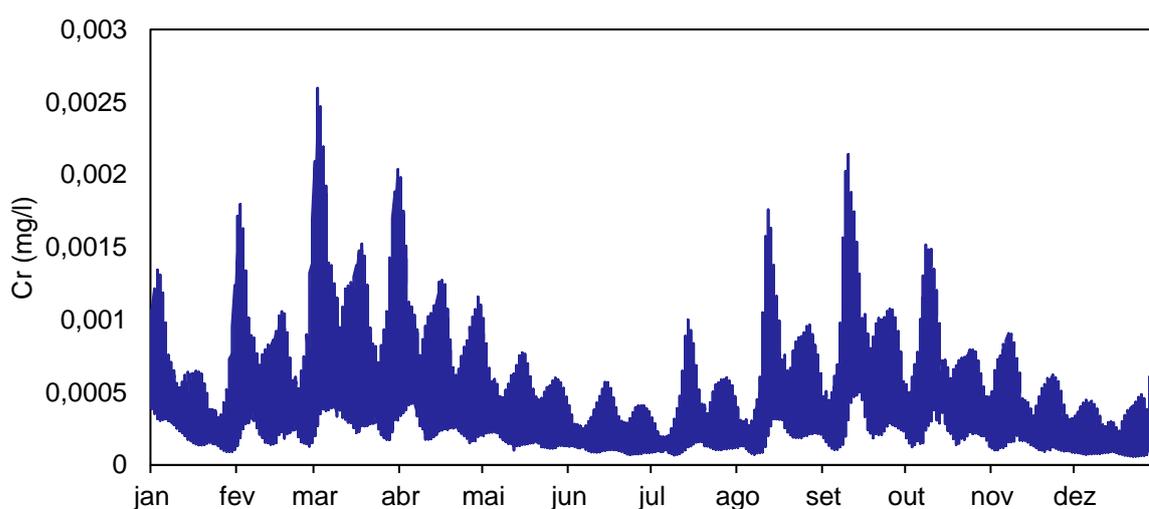


Figura 36 - Concentração de Cr total na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

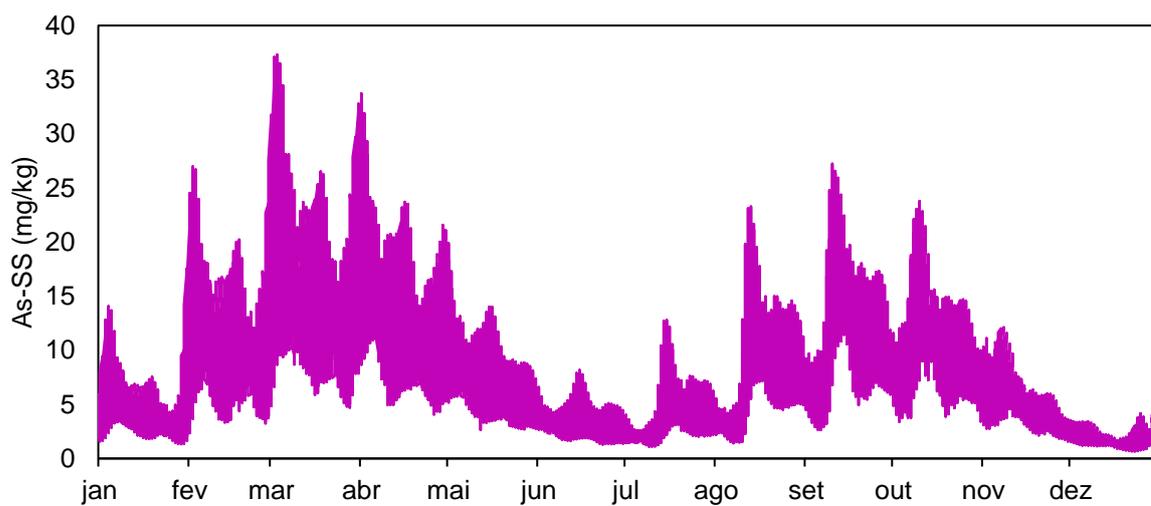


Figura 37 - Concentração de As adsorvido aos sedimentos suspensos (mg/kg) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

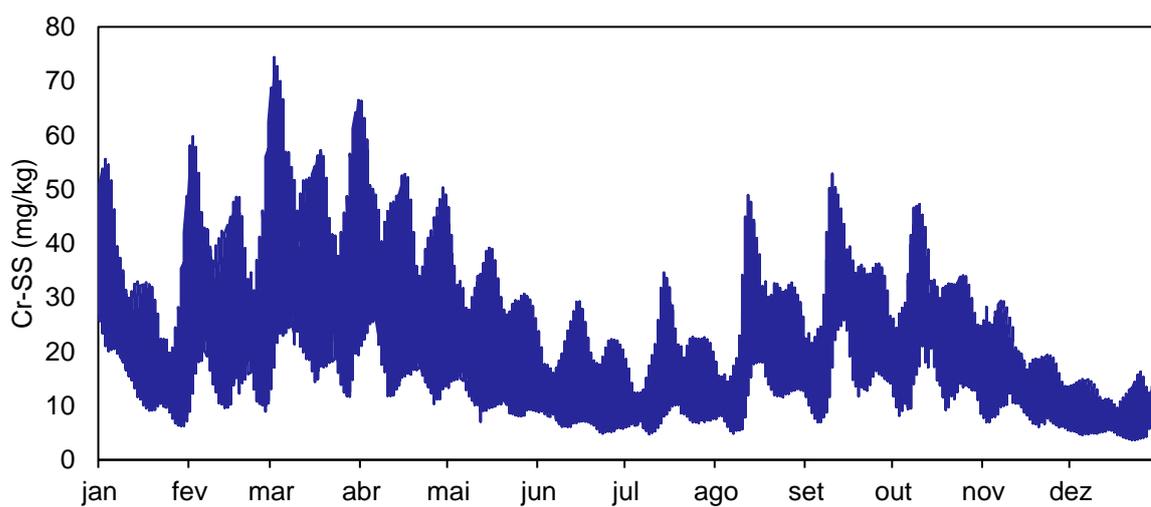


Figura 38 - Concentração de Cr adsorvido aos sedimentos suspensos (mg/kg) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

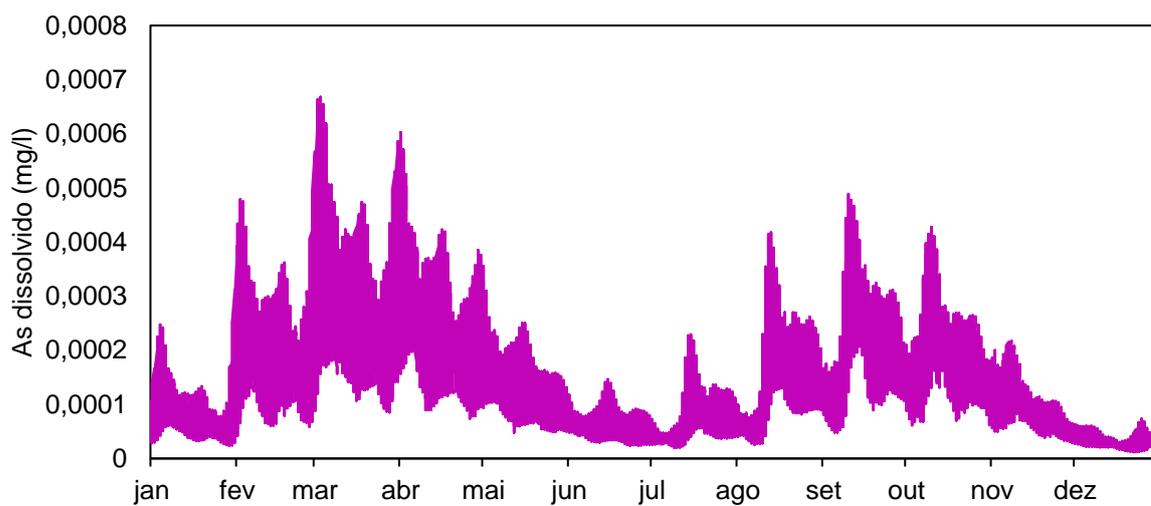


Figura 39 - Concentração de As dissolvido na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

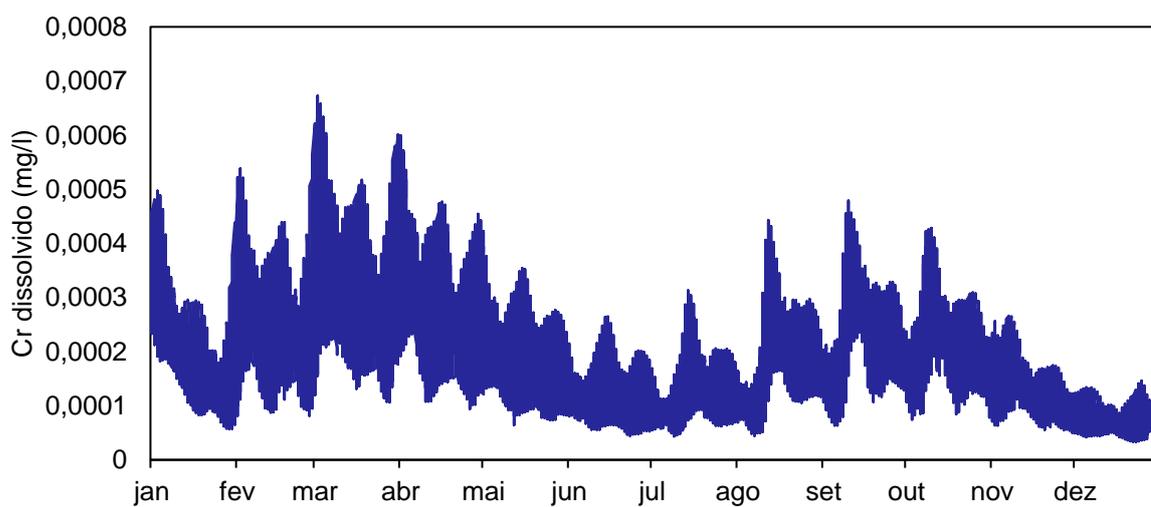


Figura 40 - Concentração de Cr dissolvido na água (mg/l) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

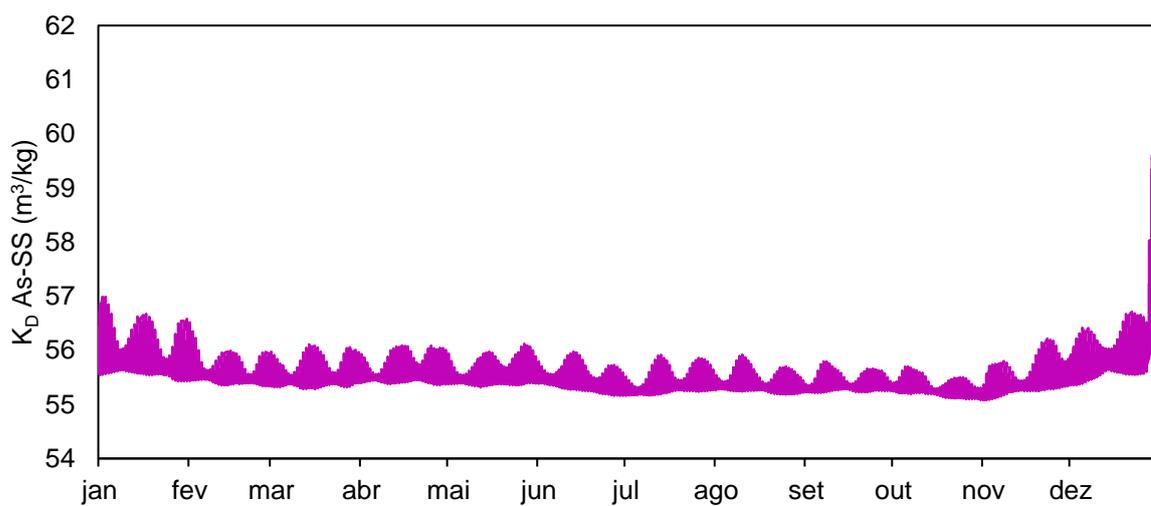


Figura 41 -  $K_D$  As-SS ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) modelado na estação S23 na região inferior estuarina.

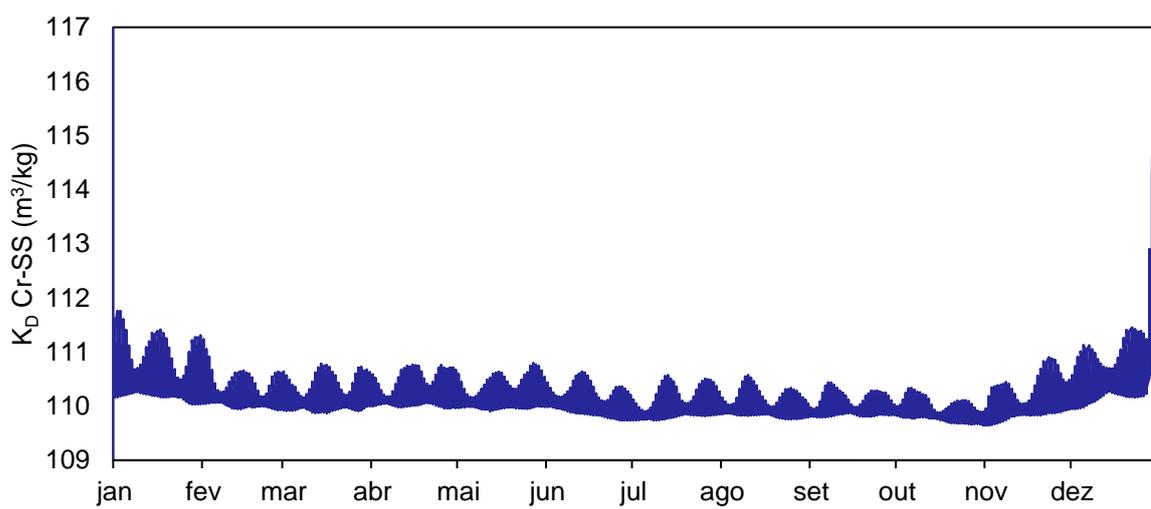


Figura 42 -  $K_D$  Cr-SS ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) modelado na estação S23 na região inferior estuarina.

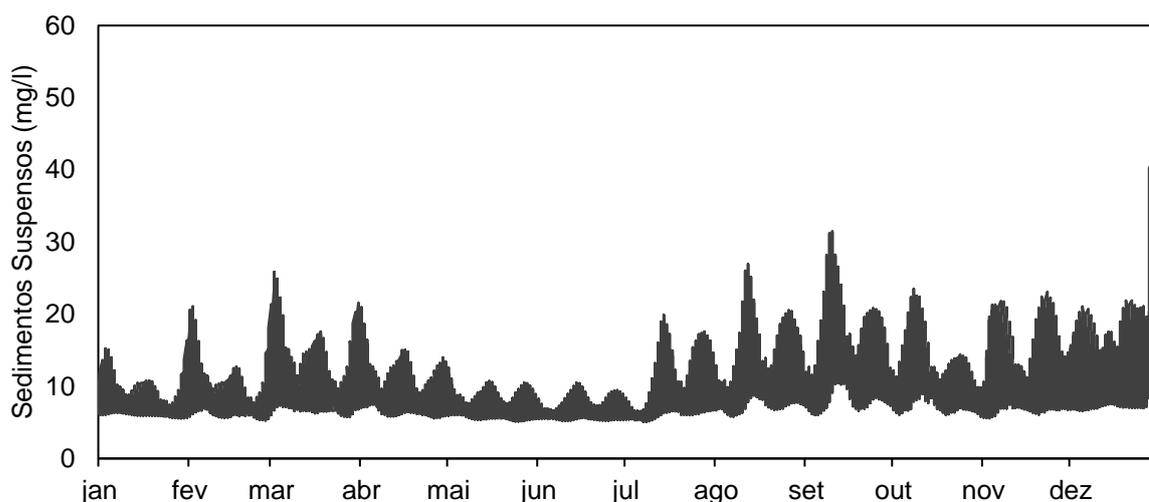


Figura 43 - Concentração de sedimentos suspensos (SS) ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) modelada na estação S23 na região inferior estuarina.

A concentração máxima de As total na estação S23, região inferior estuarina, no período de vazões extremamente altas foi de  $1,7 \mu\text{gAs/l}$  (cerca de 7 vezes o valor médio modelada na estação) e a concentração máxima de Cr total foi de  $2,2 \mu\text{gCr/l}$  (cerca de 5 vezes o valor médio modelada na estação), permanecendo abaixo dos valores de referência,  $<0,01 \text{ mgAs/l}$  e  $<0,05 \text{ mgCr/l}$  (BRASIL, 2005).

No período de altas vazões, não foi observado ao longo das estações na Baía de Vitória aumento dos fluxos de ressuspensão de As e Cr a partir da camada superficial de sedimento, indicando que no período avaliado as velocidades foram insuficientes para promover o aumento da ressuspensão de sedimentos, como observado no período de valores de  $\tau$  extremas, ocasionadas pela máxima amplitude da maré (seção 7.6.1).

No entanto, nesse período ocorreu aumento da exportação de sedimentos suspensos e metais adsorvidos, além de dissolvidos, do estuário para a região marinha, aumentando as concentrações dessas frações na região inferior estuarina e região marinha. Nesse período foram verificadas na estação S23 as maiores concentrações de As total na água ( $1,7 \mu\text{gAs/l}$ ) e concentrações de Cr total ( $2,2 \mu\text{gCr/l}$ ) próximas às concentrações máximas obtidas ( $2,6 \mu\text{gCr/l}$ ) nos períodos de tensão de cisalhamento de fundo extrema durante o ano simulado.

### **7.6.3 Influência das condições hidrológicas e hidrodinâmicas no comportamento dos metais traço no estuário**

As alterações das concentrações das frações dos (semi)metais traço na água e do particionamento, identificadas nos períodos de vazões e tensão de cisalhamento de fundo extremas, mostram a importância da observação das condições hidrodinâmicas e descargas fluviais para a avaliação de metais traço no ambiente estuarino e da biodisponibilidade.

Assim como reportado por Hu et al. (2022), no presente estudo foi observada a variação espacial da distribuição da concentração relacionada com as fontes de metais de descargas continentais, ressuspensão de sedimentos ou deposição atmosférica e a variação temporal com diferenças significativas nas concentrações dos metais relacionadas com as flutuações nas condições hidrológicas e hidrodinâmicas.

Os resultados obtidos mostram que as concentrações de metais traço e particionamento mudam segundo as condições hidrológicas de vazões e condições hidrodinâmicas de velocidade do escoamento em curtas escalas de tempo (horas a dias), em relação ao tempo de residência desses elementos estuários (décadas a séculos) (SANTSCHI; LENHART; HONEYMAN, 1997), podendo essas características variarem significativamente devido à ocorrência de eventos sazonais ou meteorológicos. Para a avaliação dos níveis dos metais, podem ser observadas condições ambientais como ciclos de marés de sizígia e quadratura, marés meteorológicas, índices de precipitação e ocorrência de sistemas frontais, que podem alterar as condições hidrológicas e do escoamento estuarino, e as cargas de metais e sedimentos que entram no sistema.

Eventos que promovem a variação das características físico-químicas da água, com maior aporte de cargas de metais para os estuários, ou eventos que alteram as condições hidrodinâmicas, com aumento dos fluxos de ressuspensão de metais, podem alterar os coeficientes de partição e as frações de metais na água. Como observado no presente estudo, tais modificações podem influenciar a distribuição das frações de metais na água e, portanto, a biodisponibilidade e toxicidade potencial desses elementos (HUANG et al., 2017).

O destino e a toxicidade dos metais traço são muito dependentes de sua partição entre as partículas do sedimento e água, sendo os metais dissolvidos na água mais

biodisponíveis e tóxicos do que o metais particulados (ATKINSON; JOLLEY; SIMPSON, 2007). Metais traço com longos tempos de residência em sistemas oceânicos (décadas a milhões de anos) podem ser transportados a partir dos estuários por longas distâncias e sofrerem muitas transformações antes de se estabelecerem nos sedimentos marinhos (HENDERSON et al., 2007).

Metais traço dissolvidos geralmente estão presentes em baixos níveis na água do mar devido à sua baixa solubilidade e baixa adsorção nas partículas (HOFFMANN et al., 2012). A distribuição de metais traço na coluna de água no mar reflete a influência das fontes que promovem a entrada dos constituintes para o oceano, como estuários, bem como o processo de remoção (APARICIO-GONZÁLEZ; DUARTE; TOVAR-SÁNCHEZ, 2012). Os aportes fluviais e da deposição atmosférica são as fontes mais comuns de entrada de metais traço nos sistemas aquáticos a partir da atividade antrópica (HARMESA et al., 2022). Na avaliação da variação temporal dos metais registrada na estação S23 do SEIV, região inferior estuarina de transição para a região marinha, foram notados aumentos significativos na concentração das frações de metais na água provenientes dos eventos de máximas elevações da maré, que aumentaram a tensão de cisalhamento de fundo e a ressuspensão de metais no estuário, e devido ao evento de vazões extremamente altas, com aumento da carga fluvial de metais e sedimentos. Esses eventos aportaram os maiores níveis de metais dissolvidos e particulados para o mar.

Os sedimentos suspensos fluviais e estuarinos transportam os metais traço para a deposição em sedimentos marinhos. O fornecimento de material particulado em suspensão aos sistemas oceânicos é fortemente influenciado pela descarga dos rios e pelas marés (BUKANOVA et al., 2018), como observado nos resultados. A atuação predominante dessas forçantes sobre os níveis de metais na água do SEIV foi mostrada no presente estudo.

## 8 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A validação dos resultados para as variáveis de estado e os padrões dos processos que compõem o modelo hidrodinâmico e da qualidade da água e sedimentos implementados para o SEIV, para os (semi)metais As e Cr, mostrou sua capacidade de ser empregado como ferramenta de avaliação de impactos associados aos metais traço no ambiente aquático. Os resultados do coeficiente de partição apresentaram boa concordância com a literatura, reproduzindo o padrão esperado de concentrações das frações de As e Cr ao longo do estuário.

As distribuições dos parâmetros físico-químicos no instante de maior elevação da maré no domínio variaram entre 0,65 – 36,30 para salinidade e entre 0,81 – 7,99 mg/l para OD. No instante de menor elevação os valores variaram entre 0,20 – 36,23 para salinidade e 0,49 – 7,87 mg/l para OD. Os menores valores de OD modelado foram encontrados nas regiões dos rios Itanguá e Marinho.

Os valores de  $K_D$  As-SS e Cr-SS encontrados estiveram dentro da faixa observada em ambientes estuarinos, com semelhante distribuição em relação à variação da salinidade, com os maiores valores na região estuarina de menor salinidade mais próxima ao rio Santa Maria da Vitória (região superior) e os menores valores na região estuarina de maior salinidade mais próxima ao mar (região inferior). Esse gradiente também foi explicado pela maior concentração de sedimentos suspensos nas regiões próximas à desembocadura de rios, com os valores máximos de  $K_D$  na região do rio Santa Maria da Vitória, sendo observada a relação positiva entre sedimentos suspensos e  $K_D$ . Foram aumentadas as frações adsorvidas de As e Cr (aumento do  $K_D$ ) com o aumento das concentrações de sedimentos suspensos. Assim, na região das desembocaduras dos rios foram observados os maiores valores de  $K_D$  e, à medida que os sedimentos suspensos diminuíram ao longo do estuário em direção à região marinha, foram encontrados os menores valores de  $K_D$ . Foram identificadas como regiões críticas para a deposição de metais traço no SEIV as regiões do estuário superior e correspondentes às áreas marginais e de manguezal. Nessas regiões, as menores velocidades e tensão de cisalhamento de fundo favoreceram a sedimentação dos (semi)metais traço no sedimento superficial, adsorvidos aos sedimentos suspensos. Na região média estuarina, relativa ao canal da Baía de Vitória, foi observada característica erosiva predominante devido às maiores velocidades, em que ocorreu maior ressuspensão dos (semi)metais da

camada de sedimento superficial.

Foi observada a influência da deposição atmosférica nas concentrações de As e Cr no sedimento superficial do SEIV. A maior influência em termos de massa ( $\text{g/m}^2$ ) e concentração ( $\text{mg/kg}$ ) de (semi)metal na camada de sedimento superficial foi verificada na região superior estuarina, seguida da região marinha interna. Na região superior, a maior taxa de sedimentação de As e Cr adsorvido aos sedimentos suspensos explicou a maior influência da entrada atmosférica, sendo a região de maiores taxas de deposição de sedimentos suspensos e maiores valores de  $K_D$ . Na região marinha interna, a influência da deposição atmosférica pode ser associada a uma combinação de fatores, sendo uma região com uma relação entre área de interface ar-água e profundidade que resulta em maior carga de massa de As e Cr a partir da atmosfera para a água em relação à região marinha externa, e com maiores taxas de deposição dos sedimentos suspensos e (semi)metais adsorvidos.

Menores influências da deposição atmosférica para a concentração dos (semi)metais no sedimento superficial foram notadas nas regiões de menor sedimentação, devido às maiores velocidades das correntes e tensão de cisalhamento de fundo (canal da Baía de Vitória), ou na região marinha externa, que apresenta menores fluxos de sedimentação dos (semi)metais e sedimentos suspensos, além de menor carga de massa total relativa de As e Cr ao longo da coluna de água proveniente da deposição atmosférica. Nas regiões média e inferior, os maiores fluxos de ressuspensão e menor sedimentação, devido às maiores velocidades do escoamento, ocasionaram menor influência da deposição atmosférica.

Nas escalas de tempo avaliadas, de 25, 50 e 100 anos, não são observadas mudanças dos níveis de qualidade do sedimento para o As e Cr devido à deposição atmosférica, considerando o ERL e as contribuições estimadas sob as considerações do presente estudo. As áreas de maior contribuição atmosférica coincidiram com as áreas preferenciais para deposição identificadas ao longo do SEIV, sendo áreas de baixa velocidade e alta sedimentação na região superior estuarina. Para o Cr, não foram observadas concentrações no SEIV acima do ERL.

Mantidas as condições de deposição atmosférica e cargas consideradas no presente estudo, sob as configurações do modelo implementado, e dado o balanço positivo nas regiões do SEIV para erosão/deposição de As e Cr, novas áreas podem ser expostas a níveis de toxicidade para a biota aquática para As, mas não

condicionadas pela deposição atmosférica segundo as contribuições estimadas em 25, 50 e 100 anos. No entanto, é importante destacar que o SEIV apresenta níveis elevados de As nos sedimentos superficiais, sendo necessários estudos para a identificação da origem em um sistema estuarino urbano com a presença de diferentes fontes potenciais de contaminação por metais, e.g., a partir de atividades industriais que incluem siderurgia e atividades portuárias. São importantes, portanto, investigações sobre as fontes de metais traço para o estuário.

O balanço positivo para deposição dos (semi)metais traço no sedimento superficial provenientes da deposição atmosférica suportou parcialmente a hipótese da presente tese, de que as condições de deposição atmosférica de metais traço no SEIV contribuem para o acúmulo progressivo de metais na camada de sedimentos, no entanto, não foi observado que estas têm potencial para causar efeitos adversos à biota aquática em longa escala de tempo, de até 100 anos, sob os SQGs considerados.

Os níveis de As na água ultrapassaram os limites de referência de 0,01 mgAs/l e os níveis de Cr permaneceram abaixo de 0,05 mgCr/l nos momentos críticos de concentrações, com valores máximos de 0,011 mgAs/l e 0,014 mgCr/l. Ambos os valores máximos ocorreram na região média da Baía de Vitória.

No sedimento superficial as concentrações de As no SEIV ocorrem de forma consistente acima do ERL e na região marinha interna ocorrem concentrações de As acima do ERM.

O período com maiores valores de tensão de cisalhamento de fundo registrados ao longo do ano simulado ocorreu associado às máximas amplitudes da maré de sizígia, sendo notado um aumento dos fluxos de ressuspensão de As e Cr a partir da camada de sedimento superficial, com conseqüente aumento das concentrações dos (semi)metais na água.

O comportamento das frações dos (semi)metais em período de vazões extremamente altas do rio Santa Maria da Vitória ocasionou um aumento do  $K_D$ , acompanhando o aumento dos sedimentos suspensos e da concentração de As e Cr adsorvidos, elevando a fração particulada dos (semi)metais. No período, o maior aporte de sedimentos suspensos e (semi)metais provenientes do rio Santa Maria foi responsável pelas mudanças nas frações dos (semi)metais. Nas condições de vazões extremas simuladas, não foi observado ao longo das estações na Baía de Vitória aumento dos fluxos de ressuspensão de As e Cr a partir da camada

superficial de sedimento, indicando que as velocidades foram insuficientes para promover o aumento da ressuspensão de sedimentos. Assim, o período de maior ressuspensão de As e Cr foi ocasionado pela máxima amplitude da maré e não pelo aumento da vazão do rio.

Nas condições de vazões extremas e tensão de cisalhamento de fundo extrema, foi observada maior exportação de sedimentos suspensos e metais adsorvidos, além de dissolvidos, do estuário para a região marinha, aumentando as concentrações dessas frações na água da Baía do Espírito Santo. Nesses períodos foram verificadas as maiores concentrações de As e Cr na água durante o ano simulado, indicando a importância do aporte fluvial e dos fluxos de ressuspensão no estuário para as concentrações dos (semi)metais.

Essas características tornam importante a observação das condições hidrodinâmicas e de descargas fluviais para o estudo das frações de metais no ambiente estuarino e da biodisponibilidade, uma vez que as concentrações e particionamento podem mudar segundo as condições de vazões e de velocidade do escoamento. Eventos que promovem a variação das características físico-químicas da água ou da tensão de cisalhamento de fundo, com consequente aumento dos fluxos de ressuspensão ou das cargas de metais traço para o estuário, podem alterar os coeficientes de partição, alterando as frações de metais na água e a biodisponibilidade.

As espécies químicas de metais frequentemente mudam no ambiente aquático e apresentam diferentes comportamentos físicos e químicos, como diferenças na biodisponibilidade, mobilidade, interações químicas e toxicidades potenciais. O longo tempo de residência dos metais em sistemas oceânicos (décadas a milhões de anos) faz com que esses elementos possam ser transportados por longas distâncias e sofrerem muitas transformações até se estabelecerem nos sedimentos marinhos. Portanto, para melhores aproximações das entradas de metais dos sistemas costeiros como estuários para os oceanos, podem ser observadas as atuações predominantes da maré e descarga fluvial sobre a oscilação em curtas escalas de tempo dos níveis de metais na água estuarina, de horas a dias.

Estuários que estão sob influência da deposição atmosférica de metais traço podem se tornar áreas sensíveis para a biota aquática, uma vez que esses ambientes são naturalmente reservatórios de sedimentos, onde os metais traço podem permanecer por longos períodos e sofrer sucessivos ciclos de ressuspensão e deposição antes

da acumulação permanente ou transporte para o mar.

Como recomendações para trabalhos futuros, foi identificada a consideração da tensão de cisalhamento de fundo devido às ondas na região marinha para o processo de ressuspensão, e a simulação do oxigênio dissolvido considerando o modelo tridimensional para a verificação mais acurada das frações precipitadas de metais traço formadores de hidróxidos como o Cr, em ambientes potencialmente redutores.

As concentrações de As e Cr resultantes no sedimento superficial da região marinha interna podem apresentar superestimação no sedimento superficial, uma vez que não foi considerada a tensão de cisalhamento de fundo devido à ação das ondas.

A abordagem 2DH pode ter suprimido as condições redutoras nas camadas de água inferiores e na camada de sedimento superficial em áreas de altas concentrações de matéria orgânica. Assim, as concentrações de oxigênio dissolvido na interface água-sedimento superficial podem ter sido superestimadas em regiões de alta demanda de oxigênio pelos processos de oxidação da matéria orgânica, por exemplo, em regiões com presença de vegetação de manguezal, que possuem característica redutora, podendo levar à precipitação do Cr. As cargas de matéria orgânica e nutrientes podem expor o estuário a um nível de oxigênio dissolvido crítico e a uma possível diminuição do potencial redox em função da depleção do oxigênio dissolvido, principalmente nas regiões próximas às descargas de rios e canais afluentes ou áreas marginais com vegetação de manguezal, com possível liberação de metais traço adsorvidos nos sedimentos.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKROYD, D. R. Removal and remobilization of heavy metals during estuarine mixing. p. 222–261, 1983.
- ADAMS, W. J.; CHAPMAN, P. M. **Assessing the Hazard of Metals and Inorganic Metal Substances in Aquatic and Terrestrial Systems**. New York, USA: CRC Press, 2007.
- AGERH, A. E. DE R. H.-. **Monitoramento de águas interiores no Espírito Santo - 2010 (Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória)**, 2010.
- ALLEN, G. P. et al. Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. **Sedimentary Geology**, v. 26, n. 1–3, p. 69–90, 1980.
- ANZECC. **ANZECC interim sediment quality guidelines**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <file:///R:/LITERATURE/Maree/Simpson 2014GV Revision of SQGs Final Report.pdf>.
- APARICIO-GONZÁLEZ, A.; DUARTE, C. M.; TOVAR-SÁNCHEZ, A. Trace metals in deep ocean waters : A review. **Journal of Marine Systems**, v. 100–101, p. 26–33, 2012.
- ATKINSON, C. A.; JOLLEY, D. F.; SIMPSON, S. L. Effect of overlying water pH , dissolved oxygen , salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. v. 69, p. 1428–1437, 2007.
- BANKS, R. B.; HERRERA, F. F. Effect of Wind and Rain on Surface Reaeration. **Journal of the Environmental Engineering Division**, v. 103, n. 3, p. 489–504, 1977.
- BENJAMIN, M. M.; HONEYMAN, B. D. Trace Metals. In: **Earth System Science : from Biogeochemical Cycles to Global Change**. [s.l: s.n.]. p. 377–411.
- BENOIT, G. et al. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. **Marine Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 307–336, 1994.
- BEROUNSKY, V. M.; NIXON, S. W. Rates of Nitrification along an Estuarine Gradient in Narragansett Bay. **Estuaries**, v. 16, n. 4, p. 718, 1993.
- BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. [s.l: s.n.].
- BRANT, P. G. C. Modelagem hidrodinâmica ambiental de dragagem no canal de acesso ao Porto de Tubarão e na região de bota fora - ES. p. 138, 2012.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005.**, 2005.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 454, de 1º de novembro de 2012.**2012, 2012.

BROOKS, B. W. et al. Toward sustainable environmental quality: A call to prioritize global research needs. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 9, n. 2, p. 179–180, 2013.

BUKANOVA, T. et al. Suspended matter distribution in the south- eastern Baltic Sea from satellite and in situ data. **International Journal of Remote Sensing**, v. 00, n. 00, p. 1–22, 2018.

BURTON, G. A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v. 3, n. 2, p. 65–75, 2002.

CASSINI, P. S. **Aplicação do modelo EPA-Aquatox à Baía de Vitória (Vitória/ES).** [s.l.] (Master's thesis). Environmental Engineering Department, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES., 2011.

CHAPMAN, P. M.; ALLARD, P. J.; VIGERS, G. A. Development of Sediment Quality Values for Hong Kong Special Administrative Region: A Possible Model for Other Jurisdictions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 3, p. 161–169, 1999.

CHOUERI, R. B. et al. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. v. 170, p. 320–331, 2009.

CUBBAGE, J.; BATTIS, D.; BREIDENBACH, S. **Creation and Analysis of Freshwater Sediment Quality Values in Washington State**, 1997.

CURBANI, F. E. **Modelagem da qualidade da água da Baía de Vitória, ES.** [s.l.] Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

CURBANI, F. E. et al. Numerical Study of Physical and Biogeochemical Processes Controlling Dissolved Oxygen in an Urbanized Subtropical Estuary: Vitória Island. **Environmental Modeling & Assessment**, v. 27, n. 0123456789, p. 233–249, 2021.

DE GOEDE, E. D.; ROOZEKRANS, J. N.; DE KOK, J. M.; VOS, R. J.; UITTENBOGAARD, R. E. REST3D – Remote Sensing Sea Surface Temperature for 3D North Sea Modelling. WL | Delft Hydraulics Report, NRSP-2 00-16. 2000.

- DE JESUS, H. C. et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-es. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.
- DELTARES. **Heavy metal pollution and sediment transport in the rhinemeuse estuary, using a 2D model Delft3D**. [s.l: s.n.].
- DELTARES. **Processes Library Description, Technical Reference Manual, D-Water Quality**, 2014.
- DELTARES. **Delft3D-FLOW, User Manual**, 2018a.
- DELTARES. **D-Water Quality User Manual**, 2018b.
- DELTARES. **Delft3D-FLOW User Manual Version 3.15 - Simulation of multi-dimensional hydrodynamic flows and transport phenomena, including sediments**. The Netherlands, 2019a.
- DELTARES. **D-Water Quality User Manual Version 5.06 - Versatile Water Quality Modeling in 1D, 2D or 3D systems including physical, (bio)chemical and biological processes**. The Netherlands, 2019b.
- DIAZ, R. J.; ROSENBERG, R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. **Science**, v. 321, n. 5891, p. 926–929, 2008.
- DUARTE, I. D. **Rio Santa Maria da Vitória (ES, Brasil): Avaliações ecofisiológicas em amostras de água, sedimento e elutriado do sedimento**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.
- DUCE, R. A. et al. The atmosphere input of trace species to the world ocean. v. 5, n. 3, p. 193–259, 1991.
- EGBERT, G. D.; EROFEEVA, S. Y. Efficient inverse modeling of barotropic ocean tides. **Journal of Atmospheric and Oceanic Technology**, v. 19, n. 2, p. 183–204, 2002.
- EHRlich, H. L.; NEWMAN, D. K. **Geomicrobiology**. [s.l: s.n.].
- EMERY, W. J.; TALLEY, L. D.; PICKARD, G. L. **Descriptive Physical Oceanography**. Elsevier. 2006.
- FANG, G. C. et al. Dry deposition of Mn, Zn, Cr, Cu and Pb in particles of sizes of 3 $\mu$ m, 5.6 $\mu$ m and 10 $\mu$ m in central Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203–204, p. 158–168, 2012.
- FRENCH, B.; TURNER, A.; FRENCH, B. E. N. Coastal Sediments : The Role of the Polychaete , Arenicola marina Bioavailability of Pt and Pd in Coastal Sediments : The Role of the Polychaete , Arenicola marina. **Environmental Science & Technology**, p. 3543–3549, 2008.

- FURLEY, T. H. et al. Toward sustainable environmental quality: Identifying priority research questions for Latin America. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 14, n. 3, p. 344–357, 2018.
- GAO, J. et al. Linkages between the spatial toxicity of sediments and sediment dynamics in the Yangtze River Estuary and neighboring East China Sea. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 1138–1146, 2018.
- GAO, L. et al. Multiple assessments of trace metals in sediments and their response to the water level fluctuation in the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 197–205, 2019.
- GARÇÃO, H. F.; CHACALTANA, J. T. A. **Estudo da hidrodinâmica e salinidade na Baía de Vitória através de modelagem computacional**. XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. **Anais...2009**
- GARONCE, F. A. A. **Caracterização da circulação e balanço do material particulado em suspensão (MPS) na desembocadura da Baía de Vitória/ES**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.
- GERRITSEN, H. et al. **Validation Document Delft3D-FLOW - A software system for 3D flow simulations**. [s.l.: s.n.].
- GIACOMETTI, A.; PERIN, G.; BONARDI, M. Vitória bay pollution study in the frame of the TAGUBAR research project: Geochemistry of the sediments of Espírito Santo Bay. **Environments - MDPI**, v. 5, n. 12, p. 1–25, 2018.
- GILL, A. E. Atmosphere-Ocean Dynamics. International Geophysical Series, v. 30. Academic Press. 1982.
- GUTIÉRREZ-GONZÁLEZ, E. et al. Toenails as biomarker of exposure to essential trace metals : A review . **Environmental Research**, v. 179, n. July, p. 108787, 2019.
- HARMESA et al. Variability of trace metals in coastal and estuary : Distribution , profile , and drivers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 174, n. November 2021, p. 113173, 2022.
- HEKSTRA, M. **Water quality modelling of a mangrove system in Singapore**. [s.l.] Delft University of Technology e National University of Singapore, 2013.
- HENDERSON, G. M. et al. GEOTRACES – An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes. **Chemie der Erde**, v. 67, p. 85–131, 2007.
- HERBERT-READ, J. E. et al. and coastal biodiversity conservation. **Nature Ecology & Evolution**, 2022.

- HOFFMANN, L. J. et al. Influence of ocean warming and acidification on trace metal biogeochemistry. v. 470, p. 191–205, 2012.
- HU, X. et al. Spatiotemporal patterns and influencing factors of dissolved heavy metals off the Yangtze River Estuary , East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 182, n. August, p. 113975, 2022.
- HUANG, Y. et al. Effect of overlying water pH , dissolved oxygen and temperature on heavy metal release from river sediments under laboratory conditions. v. 43, n. 2, p. 28–36, 2017.
- HYLAND, J. L.; VAN DOLAH, R. F. .; SNOOTS, T. R. PREDICTING STRESS IN BENTHIC COMMUNITIES OF SOUTHEASTERN U . S . ESTUARIES IN RELATION TO CHEMICAL CONTAMINATION OF SEDIMENTS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 2557–2564, 1999.
- IEMA, I. E. DE M. A. E R. H. **Base de Dados do 1º relatório de avaliação da qualidade da água e sedimento para as atividades de dragagem na área da CODESA e suas regiões adjacentes**, 2011.
- IEMA, I. E. DE M. A. E R. H. **Elaboração de Projeto Executivo para Enquadramento dos Corpos de Água em Classes e Plano de Bacia para os Rios Santa Maria da Vitória e Jucu**. [s.l: s.n.].
- INGERSOLL, C. G. et al. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius*. n. September, 1996.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Glossary of terms used in ecotoxicology (IUPAC Recommendations 2009). **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 5, p. 829–970, 2009.
- ISLAM, M. S. et al. Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. **Chemosphere**, v. 202, p. 25–32, 2018.
- JOYEUX, J. C.; CAMPANHA FILHO, E. A.; DE JESUS, H. C. Trace metal contamination in estuarine fishes from Vitória Bay, ES, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 5, p. 765–774, 2004.
- KERNKAMP, H. W. J.; SMITS, J. G. C. Preparation Preliminary Model Lake Malawi/Nyasa. University of Waterloo, UNU/INWEH, WL | Delft Hydraulics, T2380.
- KOZELKA, P. B.; BRULAND, K. W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. **Marine Chemistry**, v. 60, n. 3–4, p. 267–282,

1998.

LACERDA, K. C. **Modelagem hidrodinâmica e do transporte de sedimentos da Baía de Vitória, ES: impacto do aprofundamento do canal estuarino do Porto de Vitória.** [s.l.] Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

LANE, A., The Heat Balance of the North Sea. Tech. rept. Report n. 8. Proudman Oceanographic Laboratory. 1989.

LARGE, W. G.; POND, S. **Open Ocean Momentum Flux Measurements in Moderate to Strong Winds***Journal of Physical Oceanography*, 1981. Disponível em: <http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0485%281981%29011%3C0324%3AOOMFMI%3E2.0.CO%3B2>

LEE, B.-G. et al. Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. **Science**, v. 287, n. 5451, p. 282–284, 2000.

LESSER, G. R. et al. Development and validation of a three-dimensional morphological model. v. 51, p. 883–915, 2004.

LI, T. et al. Source apportionment and source-to-sink transport of major and trace elements in coastal sediments: Combining positive matrix factorization and sediment trend analysis. **Science of the Total Environment**, v. 651, n. 188, p. 344–356, 2019.

LIU, A. et al. Heavy metals transport pathways: The importance of atmospheric pollution contributing to stormwater pollution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, n. August, p. 696–703, 2018.

LONG, E. R. et al. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.

LONG, E. R.; MORGAN, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trends program.** [s.l.: s.n.].

MACDONALD, D. D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 1, p. 20–31, 2000.

MACHADO, A. A. S. et al. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science of the Total**

**Environment**, v. 541, p. 268–281, 2016.

MADADI, R.; KARBASSI, A.; SAEEDI, M. Release of heavy metals under pre-set redox potentials in Musa estuary sediments, northwestern of Persian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 168, n. April, p. 112390, 2021.

MARTINS, K. et al. Assessment of the anthropogenic influence on contamination level present in Vitória's bay - Espírito Santo, Brazil. **City and Environment Interactions**, v. 4, n. 2019, p. 100030, 2019.

MASON, R. P. **Trace Metals in Aquatic Systems**. [s.l: s.n.].

MEHTA, A. J. **Estuarine Cohesive Sediment Dynamics**. [s.l: s.n.]. v. 14

MERTZ, W. *The Essential Trace Elements*. 1981.

MILLAR, S.; MUPPARAPU, P.; BROWN, W. S.; BUB, F. L. Convex Air-Sea Heat Flux Calculations. Technical Report UNH-OPAL-1999-004. Ocean Process Analysis Laboratory. 1999.

MILLERO, F. J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 4, p. 661–677, 1995.

MILLWARD, G. E.; TURNER, A. Trace elements in Estuaries. In: **Trace Elements in Natural Waters**. [s.l: s.n.]. p. 223–245.

MIRANDA, L. S. et al. *Journal of Science of the Total Environment*, p. 142984, 2020.

MIRANDA, L. S. et al. Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. **Water Research**, v. 202, n. February, p. 117386, 2021.

MORAIS, A. C. **Estimativa de cargas poluidoras na baía de vitória com uso de sistemas de informações geográficas e sensoriamento remoto**. [s.l.] (Doctoral dissertation). Environmental Engineering Department, Federal University of Espírito Santo, Vitória, ES., 2008.

NASCIMENTO, T. F. **Análise da influência da descarga do rio Santa Maria da Vitória sobre a propagação da ondas de maré e da hidrodinâmica tridimensional da Baía de Vitória**. [s.l.] Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

NG, B. et al. *Pergamon*. v. 30, n. 1, p. 63–74, 1996.

NOAA. **Screening quick reference tables NOAA Hazmat Report**, 2018. Disponível em:

<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:NOAA+Screening>

+Quick+Reference+Tables#0>

O'CONNOR, D. J.; DOBBINS, W. E. The Mechanics of Reaeration in Natural Streams. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 82, n. 6, p. 1–30, 1956.

OLIVEIRA, R. J. **Avaliação da qualidade de água da Baía do Espírito Santo no período de 2000 a 2005**. [s.l.] Monografia de Graduação, Departamento de Oceanografia e Ecologia, Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

PERSAUD, D.; JAAGUMAGI, R.; HAYTON, A. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario** Ministry of Environment and Energy. [s.l: s.n.].

RABALAIS, N. N. et al. Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia. **Biogeosciences**, v. 7, p. 585–619, 2010.

RAMPINELLI, F. G. **Correlação de sedimentos e eventos chuvosos em um trecho do rio Santa Maria da Vitória, ES**. [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

RICHIR, J. et al. Three decades of trace element sediment contamination\_ The mining of governmental databases and the need to address hidden sources for clean and healthy seas \_ Elsevier Enhanced Reader.pdf. **Environment International**, v. 149, p. 106362, 2021.

RIGO, D. **Análise do escoamento em regiões estuarinas com manguezais - medições e modelagem na Baía de Vitória, ES**. [s.l.] Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

RÜGNER, H. et al. Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 645–652, 2019.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in Hydrocycle**. [s.l: s.n.].

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. **Heavy Metals: Problems and Solutions**. [s.l: s.n.].

SANTOS, J. M. et al. Source apportionment of settleable particles in an impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 27, p. 22026–22039, 2017.

SANTOS, J. M.; REIS JR., N. C. **Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na região da Grande Vitória**. Vitória: Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos, 2011.

- SANTSCHI, P.; LENHART, J. J.; HONEYMAN, B. D. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 99–125, 1997.
- SCHOLTEN, M. F. A. **Remobilization of historically contaminated sediments during high discharges in the River Rhine**. [s.l.] Master Thesis, Deltares, Universiteit Utrecht, 2013.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. [s.l.: s.n.]. v. 25
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. [s.l.: s.n.].
- SIMON, A. J.; KENT, E. C.; TAYLOR, P. K. The Southampton Oceanography Centre (SOC) Ocean-Atmosphere Heat, Momentum and Freshwater Flux Atlas. Tech. rept. Southampton Oceanography Centre. 1999.
- SMITH, S. D.; BANKE, E. G. Variation of the sea surface drag coefficient with wind speed. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 101, n. 429, p. 665–673, 1975.
- SMITH, S. L. et al. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. **Journal of Great Lakes Research**, v. 22, n. 3, p. 624–638, 1996.
- SMITH, S. D.; FAIRALL, C. W.; GEERNAERT, G. L.; HASSE, L. Air-Sea Fluxes: 25 Years of Progress. *Boundary-Layer Meteorology*, 78. 1996.
- SOUZA, C. et al. Science of the Total Environment Atmospheric particulate matter from an industrial area as a source of metal nanoparticle contamination in aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141976, 2021.
- SOUZA, I. DA C. et al. Nanoparticle transport and sequestration: Intracellular titanium dioxide nanoparticles in a neotropical fish. **Science of the Total Environment**, v. 658, p. 798–808, 2019.
- SUN, X. et al. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 938–949, 2018.
- SWARTZ, R. C. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 780–787, 1999.
- THANH-NHO, N. et al. Trace metals partitioning between particulate and dissolved

phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam). **Chemosphere**, v. 196, p. 311–322, 2018.

TURNER, A. Trace-metal partitioning in estuaries : importance of salinity and particle concentration. v. 54, n. 96, p. 27–39, 1996.

TWIGT, D. J. **3D temperature modeling for the South China Sea using remote sensing data**. [s.l.] Master of Science Thesis, Aerospace Engineering, Delft University of Technology, 2006.

UITTENBOGAARD, R. E.; VAN VOSSSEN, B. Subgridscale model for quasi2D turbulence in shallow water. In: JIRKA, G. H.; UIJTTEWAAL, W. S. J. (Eds.). . **Shallow flows**. The Netherlands: International Symposium on Shallow Flows, 2003. p. 575–582.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Priority Pollutant ListEffluent Guidelines**, 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>>

VAN RIJN, L. C. **Principles of sediment transport in rivers, estuaries and coastal seas**. The Netherlands: [s.n.].

VAN RIJN, L. C. Unified View of Sediment Transport by Currents and Waves. I: Initiation of Motion, Bed Roughness, and Bed-Load Transport. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 133, n. 6, p. 649–667, 2007.

VAN RIJN, L. C.; WALSTRA, D. J. . **Modelling of Sand Transport in DELFT3D**. [s.l.: s.n.].

VERBOOM, G. K.; SLOB, A. Weakly-reflective boundary conditions for two-dimensional shallow water flow problems. **Adv. Water Resources**, v. 7, n. June 1984, p. 192–197, 1984.

VERONEZ, P.; BASTOS, A. C.; QUARESMA, V. S. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 27, n. 4, p. 609–624, 2009.

VITHANAGE, M. et al. Chemosphere Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 303, n. P3, p. 135051, 2022.

WEN, Y.; SCHOUPS, G.; GIESEN, N. VAN DE. Organic pollution of rivers : Combined threats of urbanization , livestock farming and global climate change. **Sci. Rep.**, v. 7, n. January, p. 1–9, 2017.

WHO. **Trace elements in human nutrition and health**. [s.l.: s.n.].

WIJAYAWARDENA, M. A. A.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. **Exposure, Toxicity, Health Impacts, and Bioavailability of Heavy Metal Mixtures**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 138

WILLMOTT, C. J. On the validation of models. **Physical Geography**, v. 2, n. 2, p. 184–194, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment** Geneva: World Health Organization. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO\\_SDE\\_PHE\\_OEH\\_06.02\\_eng.pdf?ua=1](http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?ua=1)>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. **Joint WHO I Convention Task Force on Health Aspects of Air Pollution**, p. 2–144, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Action Is Needed on Chemicals of Major Public Health Concern. **Public Health and Environment**, p. 1–4, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Health Effects of Ambient Particulate Matter. **Journal of the Korean Medical Association**, v. 50, n. 2, p. 175, 2013.

XING, J. et al. Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: Fluxes, sources and potential effects on aquatic environments. **Chemosphere**, v. 174, p. 428–436, 2017.