

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL

**HIDROGEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E
TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU E
PIRAQUÊ-MIRIM**

ALUNA: Sury de Moura Monteiro
ORIENTADOR: Dr. Renato Rodrigues Neto (UFES)
COORIENTADOR: Dr. Marcelo Rollnic (UFPA)

Aracruz– ES
2015

SURY DE MOURA MONTEIRO

HIDROGEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO
NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU E PIRAQUÊ-
MIRIM

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Rollnic

Aracruz – ES

2015

SURY DE MOURA MONTEIRO

HIDROGEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO
NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU E PIRAQUÊ-
MIRIM

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto – Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso
Examinador Interno
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof.a Dra. Valéria da Silva Quaresma
Examinador Interno
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Examinador Externo
Universidade Federal do Paraná/PR

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende
Examinador Externo
Universidade Estadual do Norte Fluminense/UENF

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental;

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Espírito Santo (FAPES);

Aos meus orientadores Prof. Renato Neto e Prof. Marcelo Rollnic;

Aos amigos do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABGAM/UFES);

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica (LABOGEO/UFES) e aos professores Alex Bastos e Valéria Quaresma, que cederam os equipamentos para medição dos parâmetros hidrológicos;

Ao Grupo de Estudos Marinhos e Costeiros (GEMC/UFPA) e ao Prof. Maâmar El-Robrini, que permitiu a realização de parte das análises químicas;

Ao Laboratório de Oceanografia Física (LOF/UFPA) e ao Maurício Costa, que ajudou no tratamento dos dados hidrodinâmicos;

Ao Laboratório de Oceanografia Química (LOQ/UFPA) e ao Laboratório de Difração e Fluorescência de Raio-X (UFPA), onde realizei análises sedimentológicas e mineralógicas;

Aos amigos que participaram das coletas e análises: Bethânia Dal Col, Caroline Grilo, Denise Galinari, Brenda, Pedro Moreno, Jéssica Kashimoto, Lílian, Michele Toniato, Mariane Coutinho, Fabian Sá, Carlos Eduardo, Juciene, Ricardo Bisi, Ricardo Servino, Tarcila Franco, Pedro Menandro, Eduardo e Mariana Gripp;

Ao Sr. Anadelson e Flávio (barqueiros), e Fabrício (mergulhador), que me acompanharam em todas as coletas, sempre dispostos a ajudar;

À minha família por toda sustentação necessária: mãe e irmão;

À Deus!

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica e os fluxos dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cu, Cd, Pb, As e Ni) no material particulado em suspensão em um sistema estuarino tropical composto por dois rios, o Piraquê-Açu (PA) e Piraquê-Mirim (PM), Espírito Santo, Brasil. Este sistema é composto pelas bacias hidrográficas do PM com área de 69,4 km² e do PA com 378,6 km². Estes rios se encontram (confluência) a uma distância aproximada de 4,5 km da desembocadura do estuário. A descarga fluvial no PM é cinco vezes menor que no PA, por isso é mais influenciado pelas correntes de maré, na fase da enchente. O clima da região é tropical litorâneo do tipo úmido-seco, com dois períodos sazonais: maior pluviosidade (200-250 mm) e menor pluviosidade (25-50 mm). Foram realizadas cinco campanhas: três no período de maior pluviosidade (março e dezembro/2013; e março de 2014) e duas no de menor pluviosidade (junho e setembro/2013); durante um ciclo de maré de sizígia (13h); em seis estações de coleta: 2 no PA, 2 no PM e 2 na confluência. Realizou-se amostragem de material particulado em suspensão (MPS) através de coleta de água (filtração) e de armadilha de sedimento; coletou-se *in situ* dados físico-químicos e hidrodinâmicos; realizou-se análises sedimentológicas, mineralógicas e químicas nas amostras de MPS; e utilizou-se a modelagem numérica para verificar as principais tendências de transporte destes materiais nos cenários de maior e menor pluviosidade. O sistema estuarino, nos pontos coletados, apresenta águas levemente alcalinas (pH 7.7±0.8), saturadas em oxigênio (6.17±0.9) e com salinidade variando entre 25.3±1.5 a 36.9 ±0.6. O PA apresentou percentuais de concentrações superiores ao PM dos elementos maiores (16% Al, 10% Fe e 15% Mn) e traço (45% Cr, 48% Zn, 56% Cd e 79% Pb) principalmente no período de elevada pluviosidade. Somente os elementos Ni (55%), Cu (94%) e As (13%) apresentaram maiores percentuais de concentrações no PM. A confluência estuarina reflete a influência do PA, durante o período de elevada pluviosidade, quando a descarga fluvial deste rio, transporta elevadas concentrações de elementos para esta região; enquanto que no período de menor pluviosidade há maior influência das correntes de maré, onde as concentrações de Fe, Mn, Ni e As foram máximas quando comparadas aos dois rios. Os índices geoquímicos indicam que este sistema estuarino apresenta-se preservado, e o aporte natural é a principal fonte dos elementos maiores e traço, os quais são influenciados pela presença de minerais, como caulinita, goethita, magnetita, ilmenita, gibbsita, hematita e pirita. Os cenários modelados demonstram a transferência de materiais (MPS e elementos maiores e traço) entre os cursos fluviais, ocorrendo uma maior influência do PA e da confluência no PM, principalmente no período de elevada pluviosidade, quando há maior retenção de materiais a montante do PM, aumentando o tempo de residência e tornando-a mais vulnerável, principalmente pelo acúmulo de elementos considerados tóxicos, como Zn e Cr. Este sistema estuarino é um ambiente exportador de materiais, sendo a taxa de exportação do PA cinco vezes superior a do Piraquê-mirim durante o período de elevada pluviosidade.

Palavras-chaves: Geoquímica, Material particulado em suspensão, estuário, hidrodinâmica, modelagem numérica

ABSTRACT

This research aimed to evaluate the dynamic and flow of major elements (Al, Fe and Mn) and trace elements (Cr, Zn, Cu, Cd, Pb, As and Ni) in suspended particulate matter within a tropical estuarine system. This estuarine system comprises two rivers: the Piraquê-açu River (PA) and the Piraquê-mirim River (PM), Espírito Santo, Brazil. The system covers the river basins of PM and PA, with 69.4 km² and 378.6 km², respectively. The confluence of these rivers occurs about 4.5 km from the estuary mouth. The PM discharge is five times lower than PA discharge and then it is dominated by tidal currents during flood tide. The climate is coastal tropical wet-dry type, with two seasonal periods: higher rainfall (200-250mm) and lower rainfall (25-50 mm). Five field works were performed: two during higher rainfall (March and December, 2013, and March, 2014) and two during lower rainfall (June and September, 2013); along spring tide cycle (13 hours); in six sampling stations: two in PA, two in PM and two at these rivers confluence. Sampling of suspended particulate matter (SPM) was performed by water sampling (filtration) and sediment trap; physicochemical and hydrodynamic data were sampled in situ; sedimentological, mineralogical and chemical analysis were conducted in SPM samples; and numerical modelling was applied in order to verify the main transport patterns of these material in scenarios of high and low rainfall. The estuarine system presents alkaline water (pH 7.7±0.8), which is saturated in oxygen (6.17±0.9) with salinity ranging from 25.31±1.5 to 36.92±0.6. PA presented percentages concentration of major elements (16% Al, 10% Fe e 15% Mn) and trace elements (45% Cr, 48% Zn, 56% Cd e 79% Pb) higher than PM, mainly during high rainfall period. Only Ni (55%), Cu (94%) e As (13%) presented higher concentrations in PM. The estuarine confluence reflect the PA influence, during the high rainfall period, when its river discharge carries high concentration of elements for this region; while in the lower rainfall period, there is higher influence of tidal current, when the concentrations of Fe, Mn, Ni e As were highest compared to the both rivers. The geochemical indices indicate that this estuarine system is preserved, and the natural supply is the main source of major and trace elements, which are influenced by the presence of minerals for instance kaolinite, goethite, magnetite, ilmenite, gibbsite, hematite and pyrite. The model scenarios demonstrate the materials transfer (SPM, major and trace elements) between the rivers. The model also shows a greater influence of PA and its confluence on PM, mainly during high rainfall period when there is higher retention of material upstream of PM, that increases the residence time and does it more vulnerable, especially due to accumulation of toxic elements such as Zn and Cr. This estuarine system is materials exporter environment, in which the exportation rate is five times larger in PA than in PM during high rainfall period.

Keywords: Geochemistry, suspended particulate matter, estuary, hydrodynamics, numerical modelling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo: (1) Sistema Estuarino do rio Piraquê-açu e Piraquê-mirim, litoral de Aracruz (ES); (2) Cursos fluviais secundários e área de manguezal; (3) Bacias hidrográficas do rio Piraquê-açu e Piraquê-mirim.....	20
Figura 2: Localização das seis estações de amostragem SEPAPM realizadas no período de março de 2013 a março de 2014, para coleta de água e material particulado em suspensão, parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos (maré e corrente); PA-F e PA-M (próximo a foz e montante do Piraquê-açu, respectivamente); PM-F e PM-M (próximo a foz e montante do Piraquê-mirim).....	29
Figura 3: Estratégias de amostragem de MPS e dados hidrodinâmicos; métodos analíticos adotados	30
Figura 4: Localização das estações de amostragem de MPS (filtração), parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos na seção intermediária/inferior no SEPAPM: Piraquê-mirim (PM-F); Piraquê-açu (PA-F) e Confluência, durante o período de maior (março e dezembro de 2013) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)	33
Figura 5: Variação na pluviosidade durante o ano de 2013 em duas estações localizadas próximo ao SEPAPM.....	41
Figura 6: Variação dos parâmetros físico-químicos no SEPAPM nas estações de amostragem: Confluência (Conflu), Piraquê-açu (PA-F) e Piraquê-mirim (PM-F) no período de menor (junho e setembro/2013) e maior (março e dezembro/2013) pluviosidade	42
Figura 7: Concentrações médias do MPS (mg.L^{-1}) no SEPAPM no período de maior (março e dezembro) e menor pluviosidade (junho e setembro) em 2013 (PM: Piraquê-mirim; PA: Piraquê-açu e CO: Confluência).....	44
Figura 8: Concentrações médias dos elementos maiores e traço (mg.kg^{-1}) na fase particulada no SEPAPM no período de maior (março e setembro/2013) e menor pluviosidade (junho e setembro/2013) (PM: Piraquê-mirim; PA: Piraquê-açu e CO: Confluência)	46
Figura 9: Razões dos elementos Cr/Al, Zn/Al, As/Al e Pb/Al no material particulado em suspensão nos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim no período de maior (março e dezembro/2013) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)	54
Figura 10: Comparação do fator de contaminação do SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência), entre níveis de	

base (background) local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982).....	63
Figura 11: Fator de enriquecimento do SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência): comparação entre três níveis de base (background) locais descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982).....	64
Figura 12: Comparação fator de enriquecimento entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência em quatro períodos de amostragem (março, junho, setembro e dezembro de 2013) baseado no background descrito por Costa (2014)	66
Figura 13: Velocidade do escoamento superficial em um ciclo de maré no período de elevada pluviosidade (março e dezembro de 2013) nas estações do Piraquê-açu, confluência e Piraquê-mirim.....	69
Figura 14: Velocidade do escoamento superficial em um ciclo de maré no período de baixa pluviosidade (junho e setembro de 2013) nas nas estações do Piraquê-açu, confluência e Piraquê-mirim.....	70
Figura 15: Transporte resultante de MPS e elementos maiores e traço durante um ciclo de maré no SEPAPM: (+): vazante; (-) enchente.....	78
Figura 16: Malha de elementos quadrangulares utilizada para aplicação do modelo hidrodinâmico SisBahia® no SEPAPM.....	83
Figura 17: Mapa batimétrico do SEPAPM adaptado de Silva (2010) e regiões do estuário subdivididas para análise do transporte de MPS.....	87
Figura 18: Intensidade da corrente modelada ($m.s^{-1}$) em um ciclo de maré (13h) de sizígia do SEPAPM no período de elevada pluviosidade (março/2013): a) preamar; b) vazante; c) baixa-mar; d) enchente.....	91
Figura 19: Intensidade da corrente modelada ($m.s^{-1}$) em um ciclo de maré (13h) de sizígia do SEPAPM no período de menor pluviosidade (setembro/2013): a) preamar; b) vazante; c) baixa-mar; d) enchente.....	92
Figura 20: Cenários temporais de dispersão de partículas no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente: a, b) momento inicial de dispersão das partículas; c,d) dispersão durante a vazante; e, f) dispersão durante baixa-mar; g, h) dispersão durante a enchente; i, j) dispersão durante a preamar; k, l) dispersão após 1 dia lunar (24h50min); m, n) dispersão após 7 dias; o,p) dispersão após 15 dias.....	98

Figura 21: Transporte de partículas nas 6 regiões e a resultante no SEPAPM em períodos influenciados por diferentes níveis de pluviosidade	100
Figura 22: Taxa resultante de transporte dos: a,b) elementos maiores (Al e Fe) e MPS; c,d) e traço (Mn, Zn e Cr) associado ao material particulado em suspensão no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013)	102
Figura 23: Momento inicial de lançamento da nuvem de partículas da região externa ao SEPAPM para os quatro cenários modelados	103
Figura 24: Cenários temporais de dispersão de partículas provenientes da Região Externa ao SEPAPM durante o período de elevada pluviosidade (março/2013), lançadas durante a baixa-mar e preamar, respectivamente: a, b) preamar e baixa-mar; c, d) após 1º ciclo de maré (12h50min); e, f) preamar e baixa-mar; g, h) após 2º ciclo de maré (24h50min); i, j) após 7 dias; k, l) após 15 dias	105
Figura 25: Cenários temporais de dispersão de partículas provenientes da Região Externa ao SEPAPM durante o período de menor pluviosidade (setembro/2013), lançadas durante a baixa-mar e preamar, respectivamente: a, b) preamar e baixa-mar; c, d) após 1º ciclo de maré (12h50min); e, f) preamar e baixa-mar; g, h) após 2º ciclo de maré (24h50min); i, j) após 7 dias; k, l) após 15 dias	106
Figura 26: Probabilidade de ocorrência da nuvem de partículas proveniente da Região Externa ao SEPAPM em diferentes fases de maré (Baixa-mar e Preamar) para o período de elevada (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013) ..	108
Figura 27: Isolinha de tempo de residência do material particulado em suspensão lançado nas seis regiões do SEPAPM: a) no período de elevada pluviosidade (março/2013); b) período de menor pluviosidade (setembro/2013).....	111
Figura 28: Localização das estações de amostragem utilizando armadilhas de sedimento para coleta de MPS, parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos, na seção intermediária/inferior do SEPAPM: Piraquê-açu (PA-F); Piraquê-mirim (PM-F); e Confluência, durante o período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014)	115
Figura 29: Esquema da estrutura da armadilha de sedimento utilizada para coleta de MPS-ST no SEPAPM; As redes com malha de 45 µm estão dispostas de R1 a R10, onde R1 representa amostras da superfície e R10 amostras próximo ao fundo.....	117
Figura 30: Quantidade de MPS-ST (gramas) coletado através das dez redes instaladas na armadilha de sedimento nas fases de maré enchente (Enc) e vazante	

(Vaz), no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014: a) Piraquê-mirim; b) Piraquê-açu; e c) Confluência	124
Figura 31: Difrátogramas das amostras e minerais identificados no SEPAPM em diferentes períodos sazonais: caulinita (Kln), quartzo (Qtz), muscovita (Ms), pirita (Py) e gibbsita (Gbs)	125
Figura 32: Granulometria e MO do MPS-ST durante o período de menor e maior pluviosidade (setembro/2013 e março/2014, respectivamente) nas estações de amostragem no Piraquê-mirim (PM-F); Piraquê-açu (PA-F) e confluência (Conflu)	129
Figura 33: Variação dos elementos maiores e traço (mg.Kg^{-1}) associados ao material particulado em suspensão na porção intermediária/inferior no SEPAPM	131
Figura 34: Comparação do fator de contaminação do material particulado em suspensão (MPS-ST) no SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) entre níveis de base local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982).....	142
Figura 35: Fator de enriquecimento do SEPAPM no MPS-ST (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência): comparação entre três níveis de base (background) local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982).....	142
Figura 36: Comparação fator de enriquecimento do MPS-ST entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014) baseado no background local descrito por Costa (2014).....	144
Figura 37: Comparação do índice de geoacumulação do MPS-ST no SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) entre níveis de base (background) locais descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982).....	145
Figura 38: Comparação dos índices de geoacumulação do MPS-ST entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014) baseado no background local descrito por Costa (2014)	145
Figura 39: Pesos e escores das variáveis (elementos e mês de coleta) nas duas primeiras componentes principais coletados no material particulado em suspensão no SEPAPM no período de maior e menor pluviosidade: a) PCA dos elementos	

coletados por armadilha de sedimento (n: 48) em Junho (J), Setembro (S) e Dezembro (D) de 2013 e Março (M) de 2014; b) PCA dos elementos coletados por filtração (n: 162) em Março (3), Junho (6), Setembro (9) e Dezembro (12) de 2013.

.....148

Figura 40: Comparação entre as máximas concentrações médias dos elementos maiores e traço coletados pelos métodos de Filtração (MPS) e armadilha de sedimento (MPS-ST), no período de maior e menor pluviosidade na Confluência, Piraquê-açu e Piraquê-mirim.....150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações do material certificado e recuperação dos elementos maiores e traço analisados.....	35
Tabela 2: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS: teste entre períodos de amostragem correlacionando os meses de março, junho, setembro e dezembro de 2013, sem considerar as variações entre estações de amostragem	48
Tabela 3: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS: teste entre as três estações de amostragem (Confluência, Piraquê-açu e Piraquê-mirim), desconsiderando as variações sazonais	51
Tabela 4: Coeficientes de correlação bivariada (Pearson) entre os elementos maiores e traço associados ao MPS no SEPAPM	53
Tabela 5: Resumo da análise de variância de dois fatores das concentrações de MPS e dos elementos maiores e traço associados, considerando o fator estação: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência; e o fator período: março, junho, setembro e dezembro de 2013	57
Tabela 6: Comparação das concentrações dos elementos maiores e traço associado ao MPS em diversos estuários.....	58
Tabela 7: Resumo da análise de variância do fator maré (enchente e vazante) das concentrações de MPS e dos elementos maiores e traço associados.....	60
Tabela 8: Níveis de base utilizados para cálculos de índices geoquímicos	62
Tabela 9: Variação média da vazão residual e vazões de entrada e saída no SEPAPM	72
Tabela 10: Transporte de MPS e elementos maiores e traço (ton) no Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência do SEPAPM nas diferentes fases de maré (enchente e vazante) no período de maior (março e dezembro) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)	74
Tabela 11: Constantes harmônicas obtidas pelo Módulo de Análise de maré do SisBaHiA® para 31 dias de registro na estação maregráfica temporária na margem esquerda do estuário.....	85
Tabela 12: Concentrações médias de MPS coletadas "in situ" para os períodos analisados	87

Tabela 13: Comparações entre os valores de elevações e corrente de maré (componentes u e v) medidas utilizando um ADP nas três estações de amostragem (Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) durante um ciclo de maré e os valores modelados pelo SisBahia [®] no SEPAPM	90
Tabela 14: Concentrações médias dos elementos maiores e traço (mg.L^{-1}) no SEPAPM nos dois períodos analisados ($n=6$).....	101
Tabela 15: Período de instalação da armadilha de sedimento para coleta de MPS-ST nas estações de amostragem do Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência nos meses de menor (junho e setembro) e maior pluviosidade (dezembro e março)....	117
Tabela 16: Condições dos parâmetros de aquisição do equipamento ICP-MS durante a obtenção dos resultados.	120
Tabela 17: Concentrações do material certificado e recuperação dos elementos maiores e traço analisados.....	121
Tabela 18: Unidade litológica nas proximidades da bacia hidrográfica SEPAPM, com as possíveis fontes naturais de minerais e seus elementos maiores e traço para o sistema.....	126
Tabela 19: Resumo da análise de variância de dois fatores das concentrações de elementos maiores e traço associados ao MPS-ST no SEPAPM, considerando o fator Estação (Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) e Período (junho, setembro e dezembro de 2013 e março de 2014)	132
Tabela 20: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento: teste entre períodos de amostragem (junho, setembro, dezembro de 2013 e março de 2014).....	133
Tabela 21: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento: teste entre estações de amostragem	135
Tabela 22: Coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento.....	137
Tabela 23: Comparação entre as concentrações dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão no SEPAPM e outros estuários.....	140
Tabela 24: Concentrações médias dos elementos maiores e traço no período de maior e menor pluviosidade, nas três estações de amostragem (Conflu: Confluência; PA-F: Piraquê-açu; PM-F: Piraquê-mirim), considerando os dois métodos de	

amostragem de material particulado em suspensão: Filtração (MPS) e armadilha de sedimento (MPS-ST).....	150
Tabela 25: Fator de contaminação dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (filtração) no SEPAPM baseado em três níveis de base	179
Tabela 26: Fator de enriquecimento dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (filtração) no SEPAPM baseado em três níveis de base	180
Tabela 27: Teste de normalidade Shapiro-Wilk aplicado em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento	181
Tabela 28: Fator de contaminação dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (MPS-ST) em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base	182
Tabela 29: Fator de enriquecimento médio dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (MPS-ST) em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base	183
Tabela 30: Índice de geoacumulação médio dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base	184

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	18
1.1 APRESENTAÇÃO	18
1.2 OBJETIVO	22
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
1.3 JUSTIFICATIVA.....	23
CAPÍTULO 2	26
MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1 ÁREA DE ESTUDO	26
2.2 AMOSTRAGEM.....	27
CAPÍTULO 3	31
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COMO AGENTE TRANSPORTADOR DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO EM UM SISTEMA ESTUARINO TROPICAL	31
3.1 INTRODUÇÃO.....	31
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.2.1 Amostragem	32
3.2.2 Amostragem de água.....	33
3.2.3 Determinação do material particulado em suspensão (MPS)	34
3.2.4 Elementos maiores e traço.....	34
3.2.5 Tratamento e interpretação dos resultados.....	35
3.2.5.1 Correntes de Maré	36
3.2.5.2 Transporte de Volume.....	36
3.2.5.3 Transporte de MPS.....	37
3.2.5.4 Transporte de elementos maiores e traço particulado	38
3.2.5.5 Aplicação dos índices geoquímicos.....	38
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.3.1 Variação espacial e temporal do MPS.....	43
3.3.2 Variação espacial e temporal dos elementos maiores e traço na fase particulada	45
3.3.3 Variação do MPS e dos elementos maiores e traço em um ciclo de maré.....	58
3.3.4 Índices geoquímicos.....	61
3.3.5 Fluxo de materiais na fase particulada	67
3.3.5.1 Vazão hídrica	67

3.3.5.2 Fluxo de elementos maiores e traço na fase particulada	72
3.4 CONCLUSÃO	78
CAPÍTULO 4	80
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO TRANSPORTE DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU/PIRAQUÊ-MIRIM	80
4.1 INTRODUÇÃO.....	80
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
4.2.1 Amostragem	82
4.2.2 Condições de contorno	83
4.2.3 Configurações do modelo hidrodinâmico.....	86
4.2.4 Modelo de transporte Lagrangeano.....	86
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.3.1 Validação do modelo hidrodinâmico	88
4.3.2 Padrões de transporte modelados no SEPAPM	93
4.3.2.1 Transporte de elementos maiores e traço no SEPAPM	100
4.3.2.2 Transporte de MPS da região externa ao SEPAPM	102
4.3.3 Tempo de residência do material particulado no SEPAPM	108
4.3.4 Conclusão	111
CAPÍTULO 5	113
GEOQUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO ATRAVÉS DO USO DE ARMADILHA DE SEDIMENTO NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM (ES).....	113
5.1 INTRODUÇÃO.....	113
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	114
5.2.1 Amostragem de material particulado em suspensão (MPS-ST)	115
5.2.2 Análise mineralógica	118
5.2.3 Granulometria.....	118
5.2.4 Matéria orgânica (MO).....	119
5.2.5 Elementos maiores e traço.....	119
5.2.6 Tratamento e interpretação dos resultados.....	121
5.3.1 Mineralogia e granulometria do material particulado em suspensão.....	124
5.3.2 Elementos maiores e traço no material particulado em suspensão.....	129
5.3.3 Índices geoquímicos	141

5.4 AVALIAÇÕES DOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE MPS NO SEPAPM ..	146
5.5 CONCLUSÃO	151
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
ANEXO A - Índices geoquímicos aplicados ao material particulado em suspensão (MPS gravimétrico).....	179
ANEXO B - Testes estatísticos para amostras coletadas com armadilha de sedimento (MPS-ST)	181
ANEXO C - Índices geoquímicos aplicados ao material particulado em suspensão (MPS-ST) coletado por armadilha de sedimento	182

CAPÍTULO 1

1.1 APRESENTAÇÃO

Os ambientes estuarinos apresentam elevado risco ecológico e sanitário por funcionarem como receptores, sumidouros e transformadores dos elementos dissolvidos e particulados oriundos da bacia de drenagem por aportes naturais ou antrópicos (SCHUBEL e CARTER, 1984; DYER, 1995), promovendo alterações na quantidade e qualidade de material transportado do continente para a região oceânica adjacente (JORDAN et al, 1991). Especificamente, os estuários tropicais e as zonas costeiras adjacentes comumente sofrem pressão antrópica com o lançamento de esgotos e efluentes industriais, aterros com os mais diversos propósitos e desmatamentos das áreas de manguezal (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995). Essas pressões promovem o incremento nos teores de elementos maiores (Al, Fe, Mn) e traço (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e como consequência, podem causar impactos negativos sobre a biota e consequentemente na saúde humana.

A hidrodinâmica estuarina é a forçante que controla os processos de transporte e mistura e, portanto, afeta a distribuição desses elementos entre as diferentes fases (dissolvida, associada ao material particulado em suspensão ou depositada no sedimento), sendo considerada a principal responsável por definir se o sistema será retentor ou exportador dos elementos maiores e traço para zona costeira (DYER, 1995). A hidrodinâmica estuarina resulta da interação entre a morfologia da bacia estuarina e da variabilidade temporal e espacial do aporte fluvial e do regime de marés (KJERFVE et al, 1982). Portanto, o entendimento da relação entre os processos hidrodinâmicos e as variações nas concentrações dos elementos maiores e traço e nos parâmetros físico-químicos, na região estuarina é fundamental para o conhecimento da distribuição, das taxas de transferência e do destino final dos elementos na porção estuarina e nas regiões adjacentes.

Para integrar estes processos utiliza-se a modelagem numérica. Esta é bastante utilizada em estudos e projetos voltados à gestão de recursos hídricos, pois são capazes de calcular diversos impactos ocasionados tanto por ação natural quanto por antrópica, além de simular cenários futuros, o que é fundamental para a conservação, para planos de emergência e de mitigação.

As taxas de transferências de elementos químicos dos estuários para as regiões marinhas, assim como a variabilidade destes elementos tem se tornado objeto de estudo de diversas pesquisas. Atualmente, há uma preocupação em quantificar e qualificar essas taxas de transferências principalmente em bacias hidrográficas pequenas e médias, como está sendo estudada no âmbito do Programa Institutos do Milênio - Estuários (Projeto: Transferência de metais na interface continente-oceano, Fase I e Fase II) e do Programa Internacional Geosfera-Biosfera, (LOICZ), que inclui projetos como: Estimativas e análise da variabilidade biogeoquímica sazonal, interanual e decadal das águas costeiras do mundo (GlobCoast) e Exportação Global de nutrientes para bacias hidrográficas (Global NEWS).

O sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (SEPAPM), assim como diversos estuários tropicais, caracteriza-se por um cenário complexo e dinâmico, influenciado pelas variações sazonais da descarga hídrica e sólida das drenagens regionais, marés, ventos e correntes (Figura 1). Para o município de Aracruz (Espírito Santo), este sistema apresenta relevância ecológica, econômica e social, sendo utilizado na navegação, pesca e aquicultura, e por isso, nos últimos anos, essa área tem sido alvo de constantes estudos científicos, de avaliação e monitoramento ambiental como: Barroso (2004) que propôs um plano estratégico para cultivo de bivalves; Abreu (2005) avaliou a variação espaço-temporal e o crescimento de uma espécie de peixe; Oliveira (2005) estudou a dinâmica dos nutrientes dissolvidos; Silva (2006) verificou as alterações na cobertura vegetal do município de Aracruz no período de 1977 a 2005; Magris e Fernandes (2005) realizou o levantamento das larvas de Decapoda; Alvarenga e Nalesso (2006) avaliou o potencial para o cultivo de ostras no manguezal; Coser, Pereira e Joyeux (2007) descreveu a comunidade ictioplanctônica e sua distribuição espacial; Pazolin et al, (2007) abordou o ecoturismo e a preservação do manguezal; Boni (2010) verificou o padrão de transporte de sedimento na desembocadura estuarina; Neves (2010) e Melado (2011) avaliaram a hidrodinâmica do material particulado em suspensão (MPS); Oliveira (2010) avaliou o comportamento da maré e das correntes utilizando modelagem numérica; Lage (2011) identificou as fontes de matéria orgânica; Rodrigues (2011) realizou o mapeamento geológico de Santa Cruz; Leite (2011) estudou as variações espaço-temporal da salinidade; Silva (2012) realizou a

caracterização morfosedimentar; Zotto (2012) apresentou alterações históricas de metais traço no sedimento estuarino; Bertoldi (2013) avaliou a distribuição espaço-temporal de clorofila a, fósforo total e turbidez; Costa (2014) avaliou a geoquímica deposicional de metais e hidrocarbonetos; e Grilo (2014) utilizou os lipídeos na avaliação paleoambiental desse sistema estuarino.

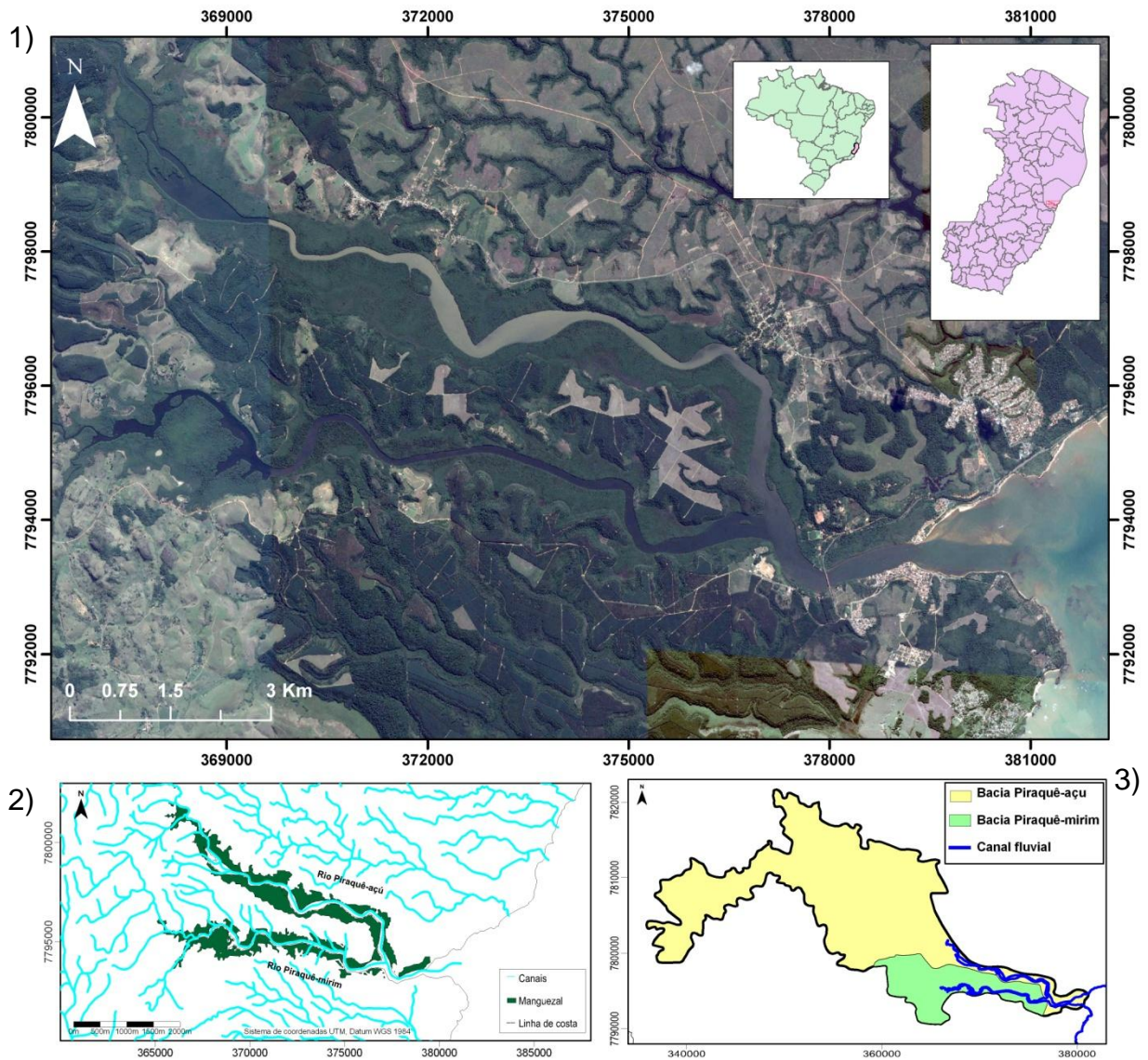


Figura 1: Localização da área de estudo: (1) Sistema Estuarino do rio Piraquê-açu e Piraquê-mirim, litoral de Aracruz (ES); (2) Cursos fluviais secundários e área de manguezal; (3) Bacias hidrógráficas do rio Piraquê-açu e Piraquê-mirim.

Em geral, essas pesquisas apontaram que o SEPAPM ainda apresenta características de ambientes preservados. Contudo, os estuários geralmente apresentam um fluxo contínuo de material de origem antrópica e natural sob a forma

particulada e dissolvida da porção continental para marinha. Assim, esse aporte de elementos oriundos da drenagem continental dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, podem resultar no aumento das concentrações de alguns elementos na região da confluência desse sistema estuarino, decorrentes principalmente da alta sensibilidade dessa região em relação ao tipo de uso e ocupação (pesca artesanal, modificação do solo, implantação de indústrias), que oferecem riscos à manutenção do equilíbrio ecológico dessa região.

Visando contribuir para o conhecimento da dinâmica dos elementos maiores e traço na fase particulada entre a região do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim e a região costeira adjacente, estruturou-se este trabalho com um caráter multidisciplinar, que permite uma investigação integrada sobre os processos hidrogeoquímicos atuantes sobre a variabilidade desses elementos no SEPAPM, com o intuito de validar as seguintes hipóteses gerais:

1. As distribuições dos elementos no sistema estuarino variam diretamente em função da influência dos processos hidrodinâmicos (marés e correntes) e da sazonalidade, com maior aporte durante os períodos de elevada pluviosidade.
2. O rio Piraquê-Açu apresenta maiores concentrações de materiais particulados do que o rio Piraquê-Mirim.
3. A região da confluência estuarina apresenta uma maior concentração dos elementos maiores e traço na fase particulada quando comparadas aos rios.
4. O SEPAPM atua como exportador de materiais particulados para a região costeira.
5. Os elementos maiores e traço associados ao material particulado em suspensão são de origem natural.
6. A utilização de armadilha de sedimento no SEPAPM é necessária para coleta de material particulado em suspensão suficiente para análises geoquímicas, pois somente a amostragem de água para filtração não coletaria a quantidade necessária.

Estas hipóteses são discutidas mais detalhadamente nos capítulos desta tese. O Capítulo 1 corresponde à apresentação do trabalho englobando os objetivos e as justificativas; o Capítulo 2 aborda a descrição da área estudada enfocando os aspectos climáticos, geológicos, geomorfológicos e oceanográficos e a metodologia

de amostragem geral. Os capítulos seguintes apresentam os resultados como segue:

Capítulo 3: Material particulado em suspensão como agente transportador de elementos maiores e traço em um sistema estuarino tropical.

Apresentará a dinâmica dos elementos maiores e traço ao longo do ciclo de maré e em períodos sazonais distintos, relacionando-a aos processos hidrodinâmicos, a fim de confirmar as diferentes concentrações destes elementos nos pontos de amostragem (Hipótese 2 e 3) e a influência hidrodinâmica (Hipótese de 1 e 4).

Capítulo 4: Simulação numérica do transporte de material particulado em suspensão e elementos maiores e traço no Sistema Estuarino Piraquê-açu/Piraquê-mirim.

Abordará a utilização da modelagem numérica (hidrodinâmica e de transporte) na região do SEPAPM com o intuito de verificar as principais tendências do transporte de materiais particulados em suspensão e dos elementos maiores e traço associados, a fim de confirmar a hipótese que este ambiente é exportador de materiais para regiões adjacentes (Hipótese 4) e a influência dos processos hidrodinâmicos na dinâmica do material particulado (Hipótese 1).

Capítulo 5: Geoquímica do material particulado em suspensão coletado através do uso de armadilha de sedimento no sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim (ES).

Apresentará a utilização da armadilha de sedimento na coleta de material suficiente para realização de análises geoquímicas, permitindo a comparação entre os dois métodos de amostragem: coleta de água (filtração) e armadilha (Hipótese 6), e a identificação das principais fontes de materiais para este ambiente (Hipótese 5).

Por fim, o capítulo 6 apresenta as considerações finais do trabalho.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a dinâmica e os fluxos dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, Cu, Cd, Pb, As e Ni) no material particulado em um estuário tropical composto por dois rios, o Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (ES).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as variações nas concentrações dos elementos maiores (Al, Fe, Mn) e traço (Zn, Cr, Cd, As, Pb, Ni e Cu) associados ao material particulado em suspensão no SEPAPM entre as estações amostrais em diferentes períodos sazonais;

- Verificar a influência hidrodinâmica sobre a distribuição dos elementos maiores e traço e dos nutrientes;

- Comparar as cargas dos elementos maiores e traço entre os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim;

- Comparar o potencial de exportação de cada elemento na fase particulada da região estuarina em direção a região oceânica adjacente;

- Quantificar a taxa de exportação anual dos elementos maiores e traço;

- Implementar modelos (hidrodinâmico e de transporte) para diagnóstico e prognóstico do SEPAPM em função de cenários distintos.

- Verificar os diversos cenários de importação e/ou exportação de MPS e elementos maiores e traço associados.

- Simular cenários extremos, considerando os diferentes índices de pluviosidade local;

1.3 JUSTIFICATIVA

O SEPAPM e o litoral de Aracruz é de extrema importância científica considerando o elevado potencial industrial próximo a áreas de riquezas naturais, as quais estão sendo preservadas na Área de Proteção Ambiental Costa das Algas e na Área de conservação da vida Silvestre (Decreto 4340/2002 em 17 de junho de 2010). O SEPAPM também é considerada patrimônio histórico cultural, caracterizado principalmente pela presença das aldeias indígenas de origem Tupiniquim-Guaraní nas margens dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, as quais desenvolvem atividades pesqueiras tradicionais.

Ambientalmente, deve-se considerar a influência da descarga fluvial da bacia hidrográfica do rio Piraquê-açu (65 km de extensão e área de 73.788 ha), sobre a região estuarina e litorânea adjacente, condicionando a dinâmica desses ambientes,

além do potencial de uso dos recursos estuarinos por comunidades ribeirinhas locais.

Apesar da sua importância, esse sistema estuarino está sujeito a pressões antrópicas como a possível contaminação por esgotos domésticos e industriais localizados a montante (município de João Neiva e de Aracruz) e a jusante (saída da Estação de Tratamento de Esgotos localizada em Coqueiral) do rio Piraquê-açu; pelo uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas organoclorados na agricultura (principalmente no plantio de eucalipto); e a diminuição das áreas de manguezais provocadas por desmatamento. E essa tende a aumentar devido à instalação de novas fábricas e estaleiros, além da ampliação e construção de portos e exploração de petróleo.

O desenvolvimento industrial da região transforma o SEPAPM, A APA e a UC em ambientes vulneráveis aos acidentes tecnológicos industriais, como, por exemplo: 1) da indústria petrolífera de exploração do campo de Golfinho (20°00'7,8"S e 39°33'32"W), que corresponde a uma unidade capixaba flutuante de produção, estocagem e transferência de petróleo (FPSO); 2) do terminal de GLP (gás liquefeito de petróleo) que está construindo na Barra do Riacho (município de Aracruz) e terá capacidade para a movimentação diária de 1.000 toneladas de GLP e 3.000 m³ de gasolina natural. Este combustível virá da unidade de tratamento de gás (UTG) de Cacimbas, em Linhares (ES).

O uso do SEPAPM sem a devida gestão pode promover um desequilíbrio dessa região, principalmente, porque sua complexidade ambiental facilita a variabilidade dos contaminantes em função da maré e da sazonalidade climática, propagando os seus efeitos ao longo desse sistema e da zona litorânea adjacentes, o que ocasiona não somente prejuízos a qualidade da água e dos sedimentos, como também impactos sócio-econômicos para toda região. Em decorrência disso, diversos trabalhos são realizados em estuários em vários países aferindo a necessidade de monitorar as áreas estuarinas e sua interação com a zona costeira adjacente, considerando as variáveis naturais e antrópicas.

No SEPAPM, algumas pesquisas foram desenvolvidas, como aquelas já descritas na apresentação deste trabalho. Em geral, as pesquisas apontaram que o SEPAPM ainda é um ambiente preservado, ou seja, as variáveis bióticas e abióticas analisadas estão em conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos por

agências ambientais. Esses estudos, contudo, são pontuais e não englobam de uma forma geral os processos geoquímicos que ocorrem nesses ambientes, não havendo uma base de dados que forneçam as características ambientais dessa região. Isso motivou a realização desse estudo que abrange os indicadores de contaminação de elementos maiores e traço na fase particulada relacionados à hidrodinâmica estuarina no SEPAPM.

Nesse sentido, essa pesquisa foi inserida na subárea de conhecimento da Oceanografia Química do projeto denominado *Processos Geoquímicos na APA Costa das Algas de Santa Cruz e entorno em Aracruz - ES*, financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Espírito Santo.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

O sistema estuarino Piraquê-açu/Piraquê-mirim está localizado no município de Aracruz no norte estado do Espírito Santo e é alimentado por duas bacias hidrográficas: a bacia do rio Piraquê-mirim (braço sul) com uma área de 69,4 km²; e do rio Piraquê-açu (braço norte) com área de 378,6 km², os quais se encontram a uma distância aproximada de 4,5 km a montante da desembocadura do estuário e apresentam uma vazão média de 14,5 m³.s⁻¹ (BARROSO et al, 2012; LEITE, 2012). Devido à diferença nas áreas de bacia de drenagem, a vazão de água no Piraquê-mirim é cinco vezes menor que no Piraquê-açu (LEITE, 2012), o que promove uma maior homogeneidade e uma maior intrusão halina (baixa estratificação da coluna d'água) (BARROSO, 2004). Isto acarreta uma circulação estuarina bastante peculiar neste sistema, o que pode estar afetando o desenvolvimento de ecossistemas distintos nos dois estuários.

A vegetação nativa da região está pouco preservada ao longo das áreas de drenagem, pois foi substituída para criação de áreas de pasto e, principalmente, para o desenvolvimento da monocultura de eucalipto, que passou a ser uma das principais atividades econômicas da região.

O clima da região é tropical litorâneo do tipo úmido-seco, associado a variações sazonais de temperatura e umidade (CALIMAN et al, 1997). O índice pluviométrico médio anual da região é de aproximadamente 1.250 mm (INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS - IEMA, 2010). Essa região apresenta dois períodos sazonais bem definidos: o verão, caracterizado pelo período chuvoso (outubro a março), com máximos de precipitação entre novembro e dezembro (200-250 mm) (LEITE, 2012), temperaturas médias em torno de 32,4°C (FEITOZA, 1997) e predomínio de ventos de Nordeste (CAMPOS, 2011); e o inverno caracterizado pelo período seco (junho a setembro), com os menores índices de precipitação entre junho e agosto (25-50 mm) (ALBINO et al, 2005), temperatura média em torno de 14,9°C (FEITOZA, 1997, 2001) e incidência de ventos de Suldoeste (CAMPOS, 2011)

A geomorfologia da região é constituída por três feições distintas: tabuleiros terciários da Formação Barreiras, os afloramentos e promontórios cristalinos pré-cambrianos e planícies flúvio-marinhas quaternárias, as quais estão desenvolvidas na desembocadura da bacia do Piraquê-açu (PA) e Piraquê-mirim (PM), e estão associadas aos depósitos compostos por argilas e siltes ricos em matéria orgânica (MARTIN et al, 1996; ALBINO et al, 2006).

Essa região apresenta depósitos quaternários pouco desenvolvidos, com planícies costeiras estreitas, costa recortada e falésias ativas da Formação Barreiras (MARTIN et al, 1996, 1997), as quais são as feições mais marcantes da região (ALBINO et al, 2006)

As características batimétricas e geomorfológicas da região estuarina são influenciadas pela maré e vazão fluvial, apresentando planícies de maré rasas por todo o sistema estuarino (0-8m de profundidade), com máxima profundidade de 16,7 m (nas proximidades da ponte de Santa Cruz) (SILVA, 2012).

O SEPAPM é recoberto por fácies lamosas ricas em matéria orgânica nas regiões de baixa hidrodinâmica e fácies arenosas em regiões de maior influência fluvial ou marinha (SILVA, 2012).

É um sistema estuarino dominado por um regime de micromarés, com assimetria de vazante, e amplitudes máximas de 1,8 m nos períodos equinociais. As intensidades das correntes são orientadas pela linha de costa e velocidades máximas durante a vazante ($0,8 \text{ m.s}^{-1}$), sendo que as intensidades máximas nos dois rios são bastante semelhantes: $0,7 \text{ m.s}^{-1}$ no Piraquê-açu e $0,8 \text{ m.s}^{-1}$ no Piraquê-mirim. De uma forma geral, pode ser classificado como um sistema estuarino bem misturado (NEVES, 2010).

2.2 AMOSTRAGEM

No Sistema Estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim foram realizadas amostragem de água em duas profundidades (superfície e fundo) e material particulado em suspensão durante o ciclo hidrológico de 2013/2014, levando-se em consideração as diferenças nos índices de pluviosidade da região e a influência da maré. As campanhas foram realizadas durante a maré de sizígia, sendo: 1ª campanha em março (maior pluviosidade / final do verão); 2ª em junho (menor

pluviosidade / inverno); 3^a em setembro (menor pluviosidade / final do inverno); a 4^a em dezembro (maior pluviosidade / início do verão) e a 5^a em março de 2014 (maior pluviosidade / final do verão). O capítulo 3 utilizará os dados amostrados no período de março a dezembro de 2013; o capítulo 5 os dados de março e setembro de 2014; e o capítulo 6 os dados de junho de 2013 a março de 2014.

A rede de amostragem é composta por seis estações que foram distribuídas ao longo do sistema estuarino, sendo: duas estações localizadas no estuário inferior, sob maior influência marinha correspondendo a porção entre a confluência dos rios e a jusante (Estação *Confluência* e *Foz*, respectivamente); duas estações no estuário médio, sob maior influência da maré, correspondendo a porção intermediário, sendo uma próxima a foz do Piraquê-açu (*PA-F*) e outra próxima a foz do Piraquê-mirim (*PM-F*); e duas estações no estuário superior, a montante dos rios, sob maior influência fluvial do rio Piraquê-açu (*PAM*) e uma menor influência da maré no Piraquê-mirim (*PMM*) (Figura 2). Todas as estações de amostragem foram posicionadas através de um GPS (Sistema de Posicionamento Global). A ordem de amostragem foi a mesma em todos os períodos, sendo o primeiro dia de coleta no Piraquê-açu (*PA-F* e *PAM*), seguida da Confluência (*Confluência* e *Foz*) e o último no Piraquê-mirim (*PM-F* e *PMM*).

As coletas realizadas nas estações localizadas a montante dos rios e na foz do estuário foram utilizadas somente para calibração do modelo de transporte de sedimento (Capítulo 4), enquanto que as realizadas nas estações na porção intermediária (*PA-F*, *PM-F* e *confluência*), foram utilizadas para verificar os objetivos descritos nos capítulos 3 e 5.

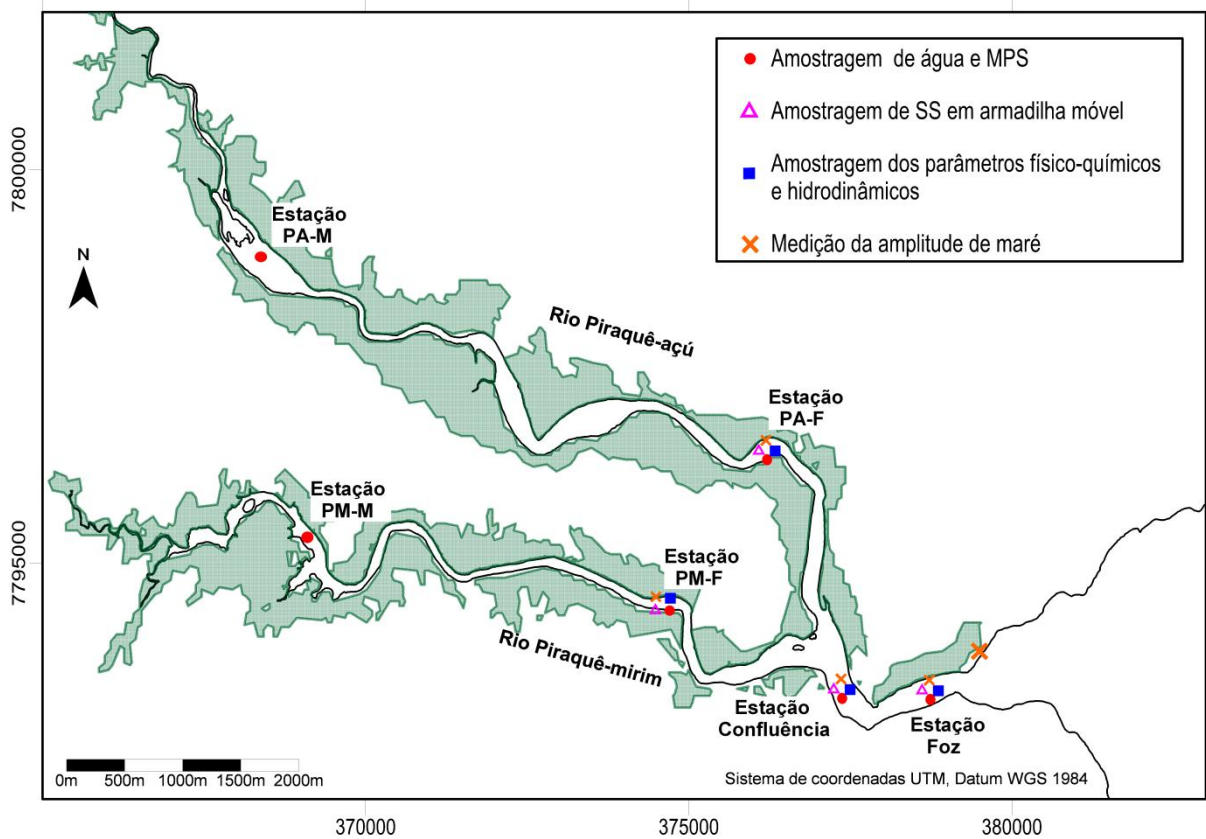


Figura 2: Localização das seis estações de amostragem SEPAPM realizadas no período de março de 2013 a março de 2014, para coleta de água e material particulado em suspensão, parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos (maré e corrente); PA-F e PA-M (próximo a foz e montante do Piraquê-açu, respectivamente); PM-F e PM-M (próximo a foz e montante do Piraquê-mirim)

A descrição de amostragem e análise será apresentada detalhadamente nos capítulos seguintes. Na Figura 3 é mostrado o fluxograma com as estratégias gerais de amostragem e métodos analíticos adotado neste trabalho.

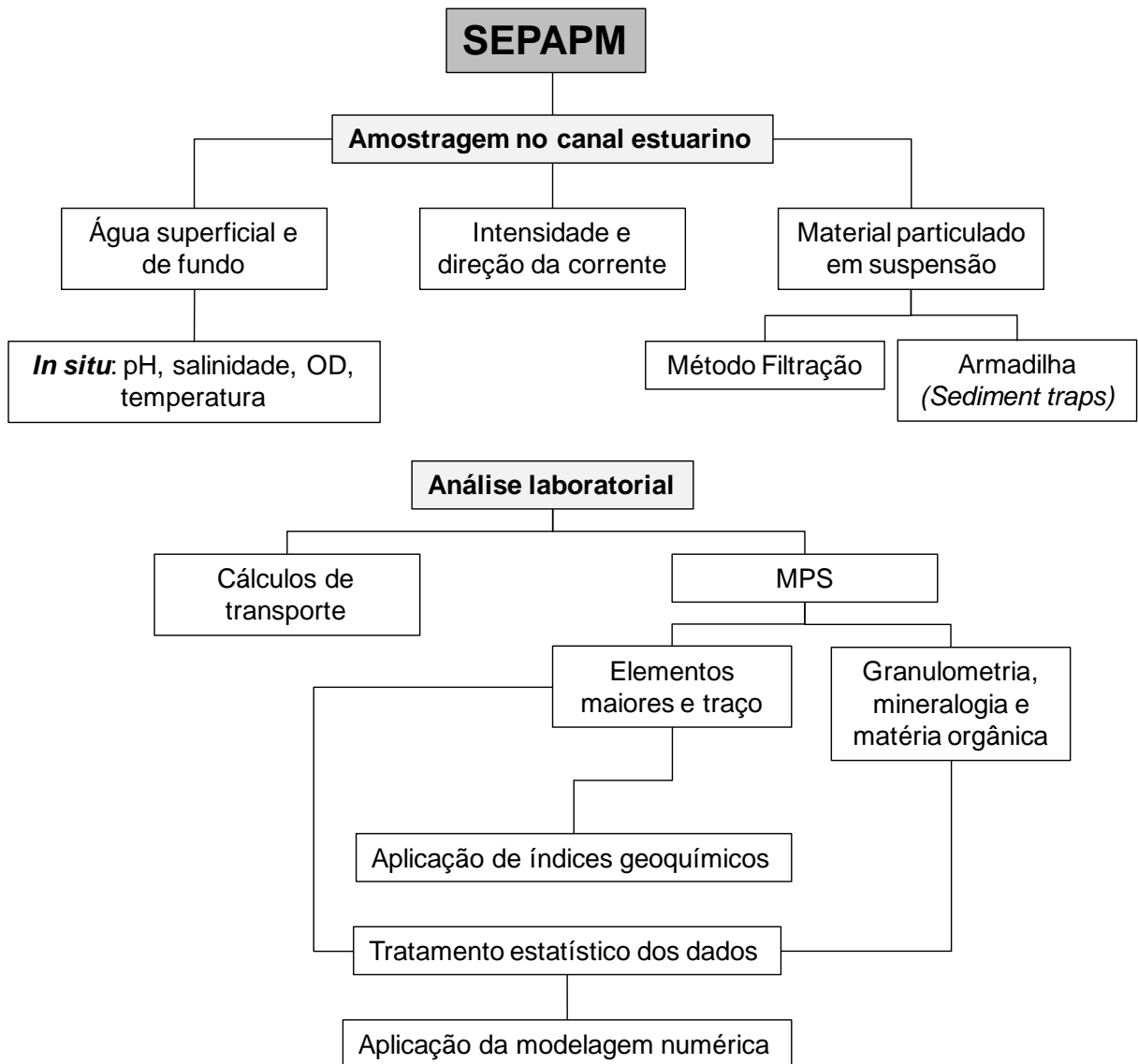


Figura 3: Estratégias de amostragem de MPS e dados hidrodinâmicos; métodos analíticos adotados (OD: oxigênio dissolvido; TDS: sólidos totais dissolvidos; MPS: material particulado em suspensão).

CAPÍTULO 3

MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COMO AGENTE TRANSPORTADOR DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO EM UM SISTEMA ESTUARINO TROPICAL

3.1 INTRODUÇÃO

As regiões estuarinas são consideradas retentores eficazes de material particulado em suspensão (MPS), o qual é um importante carreador de elementos maiores e traço associado, do continente para o oceano (ANDREWS et al, 2008; ANDREWS et al, 2006; CAVE et al, 2005; FORSTNER E SALOMONS, 2008; MONBET, 2006; TURNER et al, 1994). Nestas regiões o MPS também atua como uma fonte ou um sumidouro de elementos dissolvidos na água em função das mudanças na físico-química que ocorre nestes ambientes. Estas condicionantes modificam a distribuição de alguns elementos maiores e traço, considerados contaminantes, os quais ocasionam impacto ecotoxicológico principalmente nas regiões estuarinas.

A variabilidade geoquímica do MPS em estuários é controlada por uma complexa interação de processos físicos e biogeoquímicos (COOPER e MORSE, 1998; WARNKEN et al, 2002), sendo a salinidade um dos principais agentes modeladores (DUARTE e CAÇADOR, 2012; TURNER et al, 1994; ZWOLSMAN et al, 1997). A geoquímica desse material também é afetada pela: 1) mistura entre os elementos de origem fluvial e marinha (TURNER et al, 1991; MULHOLLAND e OLSEN, 1992; VERLAN et al, 1998); 2) floculação e coagulação de material coloidal (BENOIT et al, 1994); 3) adsorção nas regiões de baixa salinidade e na zona de elevada turbidez (ZWOLSMAN et al, 1997); 4) descargas de águas residuais industriais e domésticas; e 5) produção de matéria orgânica por fitoplâncton.

Essas variáveis geoquímicas podem ser significativamente influenciadas pelas variações pluviométricas (OTERO e MACIAS, 2002) e pelos processos hidrodinâmicos locais (intensidade das correntes e descarga hídrica). Nesses casos, ainda há uma escassez de conhecimento sobre a variabilidade geoquímica intra-anual e menos ainda em curto prazo. Esta última pode ser extremamente relevante na detecção de tendências sazonais em sistemas aquáticos, principalmente para as

bacias hidrográficas pequenas e médias, como é o caso do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim (SEPAPM). Considera-se que a mudança em pequena escala temporal (ao longo de um ciclo de maré) é tão acentuada quanto os desvios ocorrentes em diferentes índices de pluviosidade; e que os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim apresentam variabilidade sazonal diferente, devido principalmente a diferença nas taxas de descarga.

Neste capítulo, avaliou-se a variabilidade na concentração dos elementos maiores (Al, Fe, Mn) e traço (Zn, As, Pb, Ni, Cr e Cd) associado ao material particulado em suspensão no SEPAPM e dos processos controladores (físico-químicos e hidrodinâmicos) atuantes em diferentes escalas temporais (variação da maré e em diferentes índices de pluviosidade), além de realizar a quantificação do fluxo de materiais na seção intermediária/inferior deste sistema.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Amostragem

No Sistema Estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim foram realizadas amostragem na coluna d'água em duas profundidades (superfície e fundo) durante o ciclo hidrológico de 2013 (março, junho, setembro e dezembro), levando-se em consideração os diferentes índices de pluviosidade da região e a influência da maré. As campanhas foram realizadas durante a maré de sizígia, sendo duas campanhas realizadas nos períodos de elevada pluviosidade: 26 a 28 de março e 02 a 04 de dezembro; e duas nos de menor pluviosidade: 23 a 25 de junho e 19 a 21 de setembro. As campanhas de março e setembro coincidiram com o período equinocial.

A rede de amostragem é composta por três estações situadas na seção intermediária/inferior do estuário, sendo uma na foz do Piraquê-açu denominada PA-F (376217,96m E, 7796428,15m S), uma na foz do Piraquê-mirim denominada PM-F (374794,85m E, 7794496,52m S), e outra na confluência dos dois rios (377366,13m E, 7793553,61m S) (Figura 4).

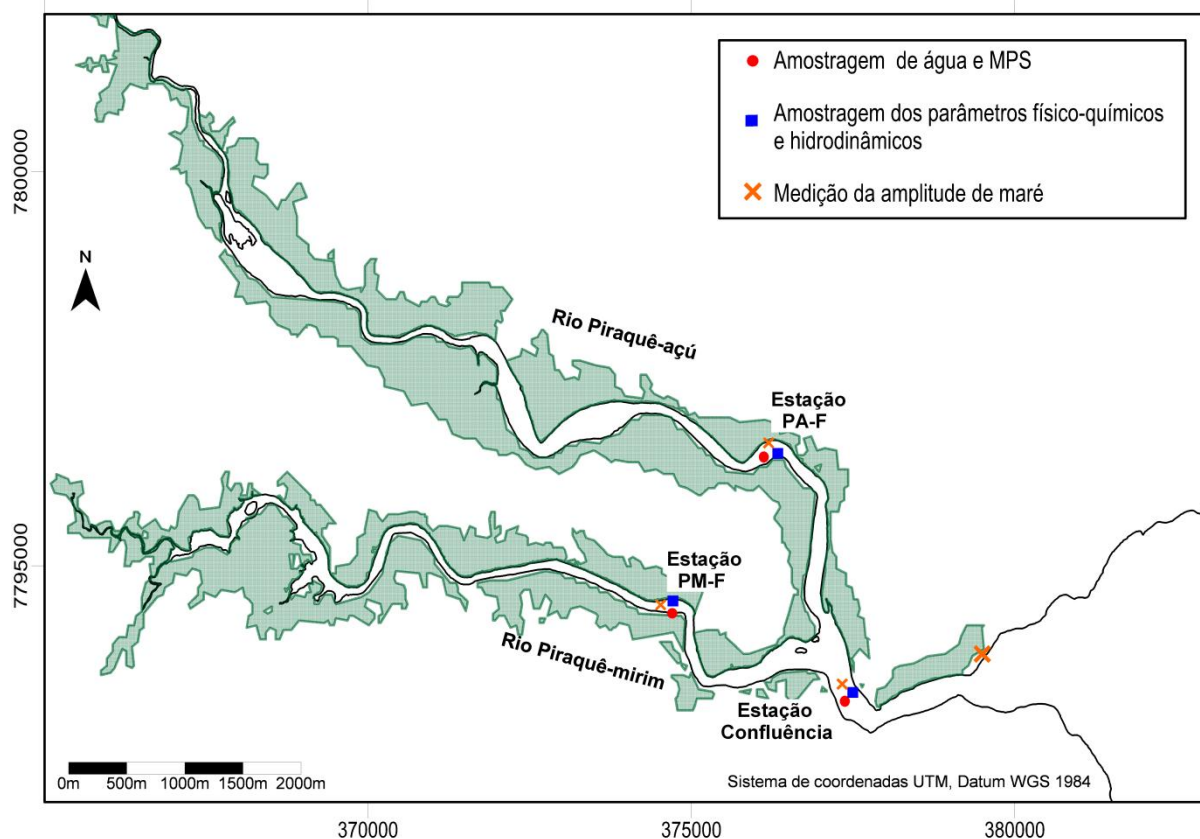


Figura 4: Localização das estações de amostragem de MPS (filtração), parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos na seção intermediária/inferior no SEPAPM: Piraquê-mirim (PM-F); Piraquê-açu (PA-F) e Confluência, durante o período de maior (março e dezembro de 2013) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)

3.2.2 Amostragem de água

A amostragem na coluna d'água foi realizada ao longo de um ciclo de maré (13 h) com intervalo amostral de duas horas, considerando a tábua de maré local a fim de coincidir os momentos de coleta com os períodos de preamar e baixa-mar.

Primeiramente realizou-se medição dos parâmetros físico-químicos da água: pH, oxigênio dissolvido e salinidade com um multianalisador portátil. Em seguida, coletou-se 5 litros de água, em cada profundidade, com o auxílio da garrafa de Van Dorn, as quais foram armazenadas em frascos previamente descontaminados, com ácido nítrico 20% (para análise dos elementos maiores e traço), e foram refrigeradas até a chegada no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LABGAM/UFES), onde foram filtradas e para posterior análise do MPS.

Durante o período amostral foram realizadas medições da intensidade e direção das correntes com um ADP (Acoustic Doppler Profiler) (Sontek XR Argonaut,

1,5 MHz) a cada 15 minutos; e medições do nível da água da maré, sendo utilizado um sensor de pressão da marca Solinst Levellogger Modelo 3001 (a cada 5 minutos). Estes equipamentos foram fundeados próximo ao canal estuarino, em uma profundidade média de 5 m, sendo realizado amostragem primeiramente no Piraquê-açu, depois na confluência e por último no Piraquê-mirim, mantendo esta ordem para todos os períodos.

Esse estudo está baseado na amostragem pontual, dentro de um ambiente complexo e dinâmico, portanto, a avaliação realizada se restringe a estrutura da coluna d'água.

3.2.3 Determinação do material particulado em suspensão (MPS)

O material particulado em suspensão foi determinado por gravimetria, segundo a metodologia de Strickland e Parsons (1972). As amostras de água foram filtradas através de membranas de acetato de celulose (0,45 µm e 47 mm) previamente descontaminadas com ácido nítrico (20%) e pesadas (Peso 1) até a capacidade máxima de cada filtro (aproximadamente 1.500 ml de água) (Figura 15). Posteriormente o filtro foi lavado com água ultrapura até a retirada total dos sais; seco em estufa por duas horas (30°C); acondicionados em um dessecador; e pesados novamente (Peso 2). A diferença entre o peso do filtro após e antes da filtração (Peso 2 e Peso 1, respectivamente) forneceu a concentração do MPS para um exato volume filtrado.

3.2.4 Elementos maiores e traço

Os elementos maiores e traço foram analisados a partir do material (MPS) retido no filtro de celulose, após a filtração da amostra de água.

Cada amostra particulada foi digerida em tubos de teflon (X-press), utilizando 10 ml de ácido nítrico concentrado (conforme EPA 3051A), sendo realizado procedimento de pesagem em cada fase realizada (método gravimétrico). As amostras foram digeridas em Microondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15min - Ramp e 25min - Hold) a temperatura de 185 ± 5 °C e potência de 1600w. Após o resfriamento (2h), o extrato final foi filtrado em papel Whatman 40.

Os extratos foram analisados por meio da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A precisão e acurácia do método foram avaliadas através da análise de material certificado de referência de solo SS-2 (Enviromat da SPCSCIENCE). Além disso, utilizou-se solução multielementar como padrão interno para a correção dos efeitos de interferência.

A recuperação dos elementos no MCR variou entre 83.07% e 99.97%, reportando concentrações semelhantes as do material certificado (Tabela 1) e a aplicação do índice "Z score" ($|ZI| \leq 2$) demonstra que as concentrações obtidas através do método analítico escolhido foram satisfatórias para as amostras analisadas. Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo apresentam exatidão na avaliação proposta.

Tabela 1: Concentrações do material certificado e recuperação dos elementos maiores e traço analisados

Elementos	Certified Reference Standard - EnviroMAT Contaminated Soil - SS2				
	Valor obtido	Valor certificado	% Recuperação	RSD %	Z (score)
Al	11391,34	13265	85,87	3,86	1,63
Cr	31,18	34	91,71	8,48	0,70
Mn	441,61	457	96,63	5,29	0,64
Fe	19777,12	21046	93,97	4,51	0,88
Ni	52,25	54	96,76	7,17	0,44
Zn	456,85	467	97,83	3,45	0,44
As	74,98	75	99,97	8,50	0,00
*Cd	1,99	2	99,50	3,01	0,01
Pb	104,68	126	83,07	4,25	2,13

n=6; *n=2; $|ZI| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |ZI| \leq 3$ = questionável; $|ZI| > 3$ = insatisfatório

3.2.5 Tratamento e interpretação dos resultados

Para a compreensão da geoquímica do SEPAPM, mais especificamente do potencial de retenção e exportação dos elementos metálicos que variam no espaço e no tempo aplicou-se: o cálculo do transporte total do material particulado em suspensão; e o cálculo do transporte de elementos maiores e traço particulado associado ao MPS.

Estatisticamente, verificou-se a normalidade dos dados através do teste de Kolmogorov-Smirnov (sazonalmente) Shapirow-Will (entre estações), e as correlações bivariadas (Pearson) entre as variáveis. Os resultados foram testados

em relação aos efeitos de três fatores: i) três regiões de estudo (Confluência, PA-F e PM-F), ii) quatro meses de estudo (março, junho, setembro e dezembro de 2013) e iii) estágio de maré (enchente e vazante) através de análise de variância de dois fatores (ANOVA). Os níveis de confiança dos testes foram fixados em 95,0%, sendo realizados no pacote computacional SPSS e Origin. Por fim, os índices geoquímicos foram aplicados para avaliar a influência antrópica e natural ao sistema.

3.2.5.1 Correntes de Maré

O vetor das velocidades, em módulo, medidas em campo foi decomposto como apresentado por Miranda et al, (2002), a fim de se obter as componentes longitudinal (u) e transversal (v) do vetor velocidade, considerando a redução do norte magnético (NM) para o norte verdadeiro (N) e a orientação do canal nas estações de amostragem. As componentes u e v são obtidas a partir das seguintes equações:

$$u = V \cos \theta$$

$$v = V \sin \theta$$

V = módulo do vetor velocidade

θ = ângulo trigonométrico formado entre o vetor e o eixo das abscissas (Ox) medido no sentido anti-horário.

O ângulo θ é calculado de acordo com:

$$\theta = 90^\circ - (dd \pm D) \pm \gamma$$

Convencionou-se que os valores positivos da componente longitudinalmente (u) estão associados à corrente de vazante e os negativos a corrente de enchente.

Posteriormente, foram calculadas médias espaciais e temporais de cada seção apenas da componente u ($u \gg v$) e as profundidades dimensionais (z) foram transformadas em profundidades adimensionais (Z) [$Z=z/h(t)$] para minimizar os erros das interpolações em virtude dos efeitos da ação da maré e das variações morfológicas nos locais de amostragens. A profundidade adimensional zero (0) e menos um (-1), correspondem à superfície e ao fundo, respectivamente.

3.2.5.2 Transporte de Volume

O transporte de volume (Tv) baseou-se nas equações de fluxo e transporte de propriedades para um perfil vertical (h) conhecido na seção descrito por Miranda et al, (2002), de acordo com a equação:

$$Tv = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{u}(t)h(t)dt = \langle \bar{u}h \rangle$$

Substituindo na equação acima o $h(t)$ pelo $A(t)$, o cálculo do transporte de volume (Tv) para uma seção transversal de um rio usada neste trabalho, tem-se:

$$Tv = \frac{1}{T} \int_0^T \bar{u}(t) A(t) dt$$

$\bar{u}(t)$ = velocidade longitudinal média;

$A(t)$ = área total da seção (m^2);

dt = tempo ao longo do ciclo de maré.

O transporte de volume resultante é a somatória de todas as seções de medições durante um ciclo de maré, dada em metros cúbicos por ciclo de maré ($m^3/c.m$), mostrando se houve importação ou exportação na área.

3.2.5.3 Transporte de MPS

O cálculo das cargas diárias do material particulado em suspensão (Q_{SS}) baseou-se no princípio que a massa e o volume de água que passa por uma seção transversal, por unidade de tempo, é igual (MIRANDA et al, 2002). Assim, utilizou-se a metodologia simplificada de Colby (1957), que relaciona a velocidade média das correntes na seção da área da estação de amostragem (expressa em $m^3.s^{-1}$) e a concentração do material particulado em suspensão, contudo, incluiu-se a ação da maré, já que a equação original considera apenas o movimento unidirecional, considerando que o tempo de ação da maré enchente ou vazante, através da seguinte equação:

$$Q_{SS} = t (\mathbf{v} \text{ ou } \mathbf{e}). Q. C_{SS} / 10^6$$

10^6 = fator de conversão de miligramas para toneladas;

Q_{SS} = transporte de MPS (t/e ou t/v);

t = tempo de enchente ou vazante da medição (em segundos);

Q = transporte de volume da + \mathbf{e} (enchente) ou - \mathbf{v} (vazante) (m^3/s);

C_{SS} = média da concentração de MPS (mg/L) da **e** ou **v**.

O transporte resultante para um ciclo de maré foi calculado a partir da somatória das cargas e enchente e vazante.

3.2.5.4 Transporte de elementos maiores e traço particulado

O transporte de elementos maiores e traço na fase particulada, expressa em Kg.c.m^{-1} (ton.c.m^{-1}), baseou-se no mesmo princípio do transporte de MPS. Contudo, foi necessário a conversão das unidades de concentrações dos elementos maiores e traço de mg.kg^{-1} para mg.L^{-1} , sendo realizado o cálculo de elemento por volume de amostra filtrado e posteriormente, aplicou-se a equação citada acima.

3.2.5.5 Aplicação dos índices geoquímicos

Para a detecção das possíveis alterações na qualidade dos sedimentos investigados além da identificação da ordem de grandeza em que o elemento ultrapassa a concentração basal utilizou-se dois índices: fator de contaminação (F_c) e fator de enriquecimento (FE).

O fator de contaminação é expresso pela razão entre a concentração do metal na amostra de sedimento (Me_s) e o nível basal estimado para a área de estudo ou *background* (El_b) (FÖRSTNER, 1989), de acordo com a equação:

$$FC = \frac{Me_s}{El_b}$$

Este método permite visualizar se a concentração do metal excede ou não seu valor no padrão de *background*, conforme as seguintes interpretações:

$FC < 1$: inexistência de contaminação

$1 < FC < 3$: contaminação moderada

$3 < FC < 6$: contaminação considerável

$FC > 6$: alta contaminação

O fator de enriquecimento verifica se os valores anômalos de metais correspondem a flutuações naturais ou envolvem aportes antrópicos, através da normalização dos teores metálicos em relação as concentrações de um elemento conservativo (em geral, ferro ou alumínio), de acordo com a equação abaixo:

$$FE = \frac{[Me_n]_s / [El_c]_s}{[Me_n]_b / [El_c]_b}$$

$[Me_n]_s$ = concentração do metal n a amostra de sedimento considerada

$[El_c]_s$ = concentração de alumínio/ferro na amostra de sedimento considerada

$[Me_n]_b$ = concentração do metal n a amostra de sedimento do ponto controle

$[El_c]_b$ = concentração de alumínio/ferro na amostra de sedimento do ponto controle

O FE do presente estudo será comparado com os seguintes intervalos:

$FE \leq 1$: não enriquecimento

$1 < FE < 3$: pouco enriquecimento

$3 < FE < 5$: moderado enriquecimento

$5 < FE < 10$: enriquecimento moderadamente severo

$10 < FE < 25$: enriquecimento severo

$25 < FE < 50$: enriquecimento muito severo

$FE > 50$: enriquecimento extremamente severo

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As campanhas foram realizadas sob condições de maré de sizígia, com amplitudes de 1,60 m (maior pluviosidade) e 1,40 m (menor pluviosidade) (DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO-DHN, 2014).

A pluviosidade local, nos meses de amostragem, apresentou padrões em conformidade com a normal climatológica. Os maiores índices registrados na estação de Santa Cruz e Aracruz, respectivamente, ocorreram nos meses de março (268.6 e 190.1 mm) e dezembro (534.3 e 765.2 mm), enquanto que os menores ocorreram em junho (44.1 e 55.6 mm) e setembro (32.6 e 45.4 mm) (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, ANA, 2014) (Figura 5). Destaca-se, contudo, que no mês de novembro, quando não houve amostragem, o índice registrado foi semelhante ao de março, o que influenciou diretamente na amostragem realizada em dezembro. Desta forma, considerou-se também os índices de pluviosidade diários correspondente a 7 dias antecedentes e aos 3 dias durante a amostragem para verificar a influência instantânea da pluviosidade sob a bacia de drenagem. Assim,

considerando somente a estação pluviométrica de Aracruz (por ser interna a bacia de drenagem), a amostragem realizada no período de maior pluviosidade foi influenciada por 94.4 mm e 128.2 mm de chuvas em março e dezembro, respectivamente; enquanto que no período de menor pluviosidade os índices foram 2.1 e 38.4 mm em junho e setembro, respectivamente.

A variação dos parâmetros físico-químicos no SEPAPM, para cada mês e em cada estação são apresentadas na Figura 6. A média da salinidade aumentou gradualmente (29.3 ± 2.1 a 34.3 ± 1.1) à medida que a pluviosidade diminuía. Os menores valores de salinidade médios (25.6 ± 1.5 em março e 25.8 ± 1.9 em dezembro) ocorreram no Piraquê-açu e são atribuídas à pluviosidade durante o período de amostragem, enquanto que os máximos (36.9 ± 0.6 em setembro) ocorreram na confluência no período de menor pluviosidade, favorecendo a maior intrusão marinha. A influência marinha também favoreceu a elevação dos valores de pH, sendo o máximo em dezembro, sobretudo na confluência (8.3 ± 0.1) e no Piraquê-mirim (8.2 ± 0.2).

A temperatura média da água variou de $23.4 \pm 0.6^\circ\text{C}$ em junho e $26.6 \pm 1.16^\circ\text{C}$ em março, não havendo diferenças entre as estações de amostragem. A mínima saturação de oxigênio dissolvido mínima ($40.67\% \pm 5.48$) e máxima ($84.1\% \pm 14.8$) ocorreram na estação do Piraquê-mirim em junho e setembro, respectivamente, enquanto que nas outras estações ao longo do ano apresentou média de $58.8 \pm 13.5\%$.

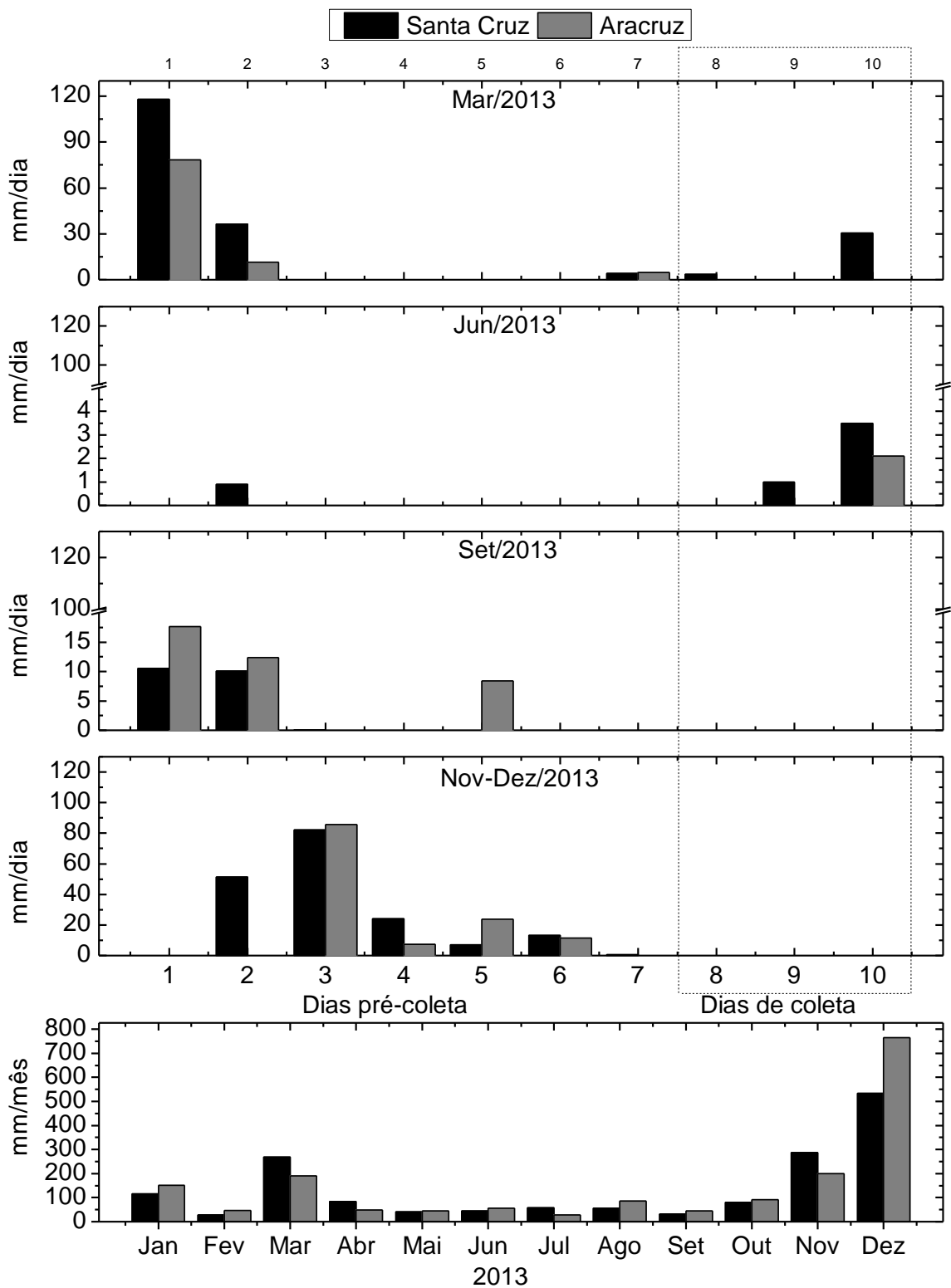


Figura 5: Variação na pluviosidade durante o ano de 2013 em duas estações localizadas próximo ao SEPAPM

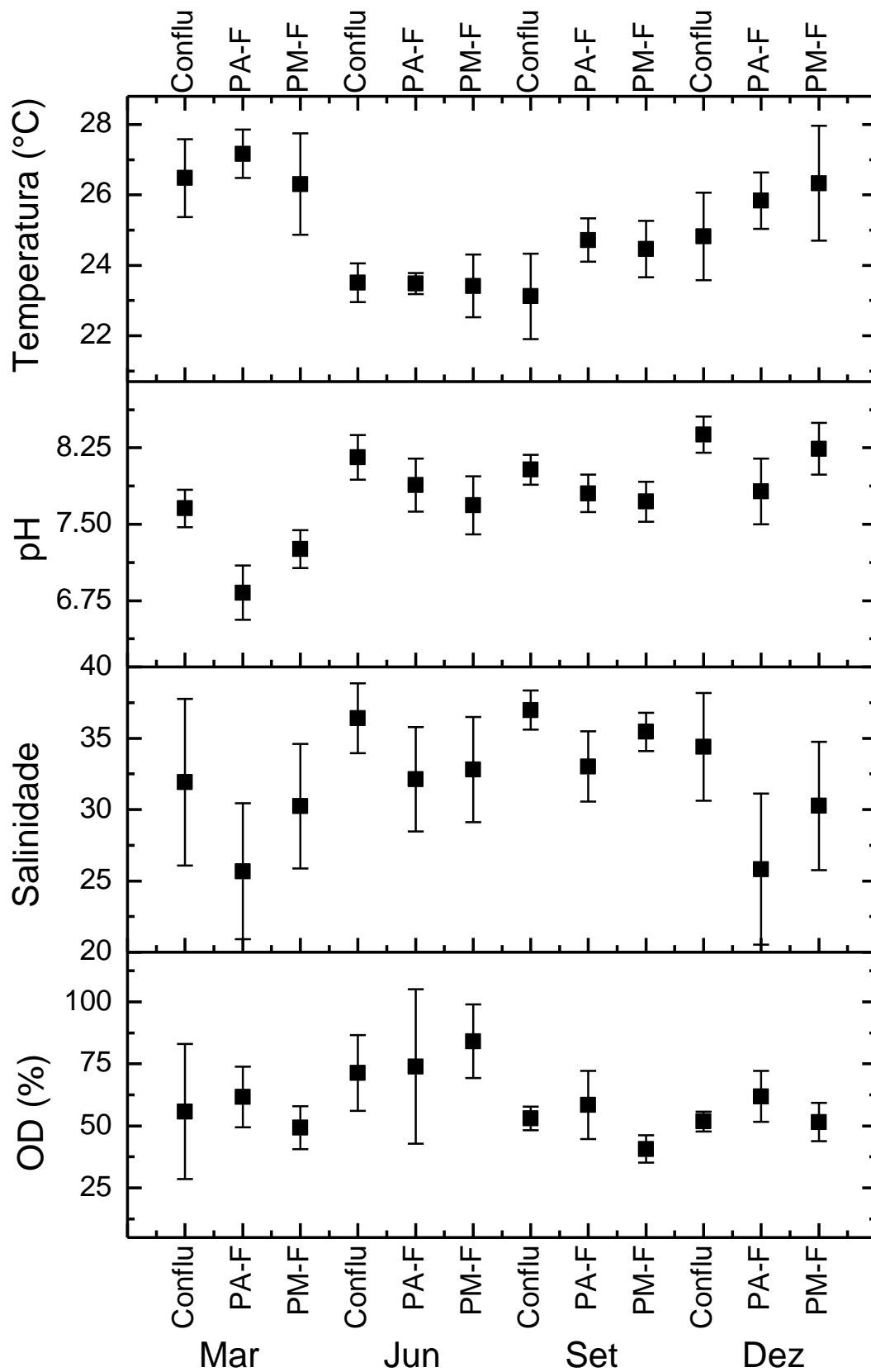


Figura 6: Variação dos parâmetros físico-químicos no SEPAPM nas estações de amostragem: Confluência (Conflu), Piraquê-açu (PA-F) e Piraquê-mirim (PM-F) no período de menor (junho e setembro/2013) e maior (março e dezembro/2013) pluviosidade

3.3.1 Variação espacial e temporal do MPS

As concentrações de MPS não apresentaram variações significativas (Anova, sig.>0.05) entre os períodos de estudo (maior e menor pluviosidade) ou entre as três regiões fluvio-estuarinas, com média anual de $27.74 \pm 2.0 \text{ mg.L}^{-1}$ (28.77 ± 4.4 e $26.78 \pm 3.5 \text{ mg.L}^{-1}$ nos períodos de maior e menor pluviosidade, respectivamente), ressaltando-se, contudo, que as concentrações de MPS mínimas (20.30 mg.L^{-1}) e máximas (33.26 mg.L^{-1}) ocorreram nos meses de junho e setembro, caracterizados por menor pluviosidade (Figura 7).

Entre as estações, o Piraquê-açu apresentou máximas concentrações no período de maior pluviosidade (37.68 e 39.19 mg.L^{-1} em março e dezembro, respectivamente), enquanto que o Piraquê-mirim as menores (21.95 e 23.11 mg.L^{-1}), no mesmo período. Estas variações estão relacionadas principalmente às descargas hídricas fluviais, condicionadas pela área da bacia hidrográfica, considerando que a bacia do Piraquê-açu é aproximadamente cinco vezes maior que a do Piraquê-mirim, e conseqüentemente sua competência em transportar MPS é superior.

No período com menor pluviosidade, a confluência apresentou as máximas concentrações (21.91 e 37.23 mg.L^{-1} em junho e setembro, respectivamente) e as mínimas alternaram entre o Piraquê-mirim (18.01 mg.L^{-1} em junho) e o Piraquê-açu (26.46 mg.L^{-1} em setembro).

No período de elevada pluviosidade, a grande carga de MPS carregada pela bacia de drenagem do rio Piraquê-açu influencia diretamente nas concentrações deste material na confluência estuarina, o que pode indicar que a porção investigada do estuário atua como uma área receptora do material aportado por este rio. No período de menor pluviosidade, contudo, as concentrações de MPS na confluência não refletem esta influência fluvial, indicando que o aporte de materiais para essa região não pode ser atribuída somente à descarga fluvial, mas também a presença de mecanismos atuantes que favorecem a disponibilização desse material nesta região. Portanto, deve-se considerar que os processos hidrodinâmicos (correntes e maré) são mais representativos neste período, principalmente no mês de setembro quando ocorre o menor índice de pluviosidade. Além disso, deve-se considerar que a circulação residual no estuário pode ser tão representativa quanto o fluxo de material particulado em suspensão proveniente do rio ou do mar (EISMA, 1993).

A significativa influência dos processos hidrodinâmicos também é observada através das concentrações médias de MPS do Piraquê-mirim (35.87 mg.L^{-1}) que são superiores a do Piraquê-açu (26.46 mg.L^{-1}) no mês de setembro. Esta variação pode está relacionado: ao estreitamento da foz do Piraquê-açu que funciona como uma barreira hidráulica dificultando a propagação da onda de maré; e a maior profundidade e direcionamento do Piraquê-mirim em relação à foz. Estas características favorecem a maior influência da ação das correntes, principalmente na confluência e no Piraquê-mirim. Além disso, a intensidade das correntes observadas no Piraquê-mirim são superiores as do Piraquê-açu, assim, os dois rios apresentam características hidrodinâmicas diferenciadas (NEVES, 2010).

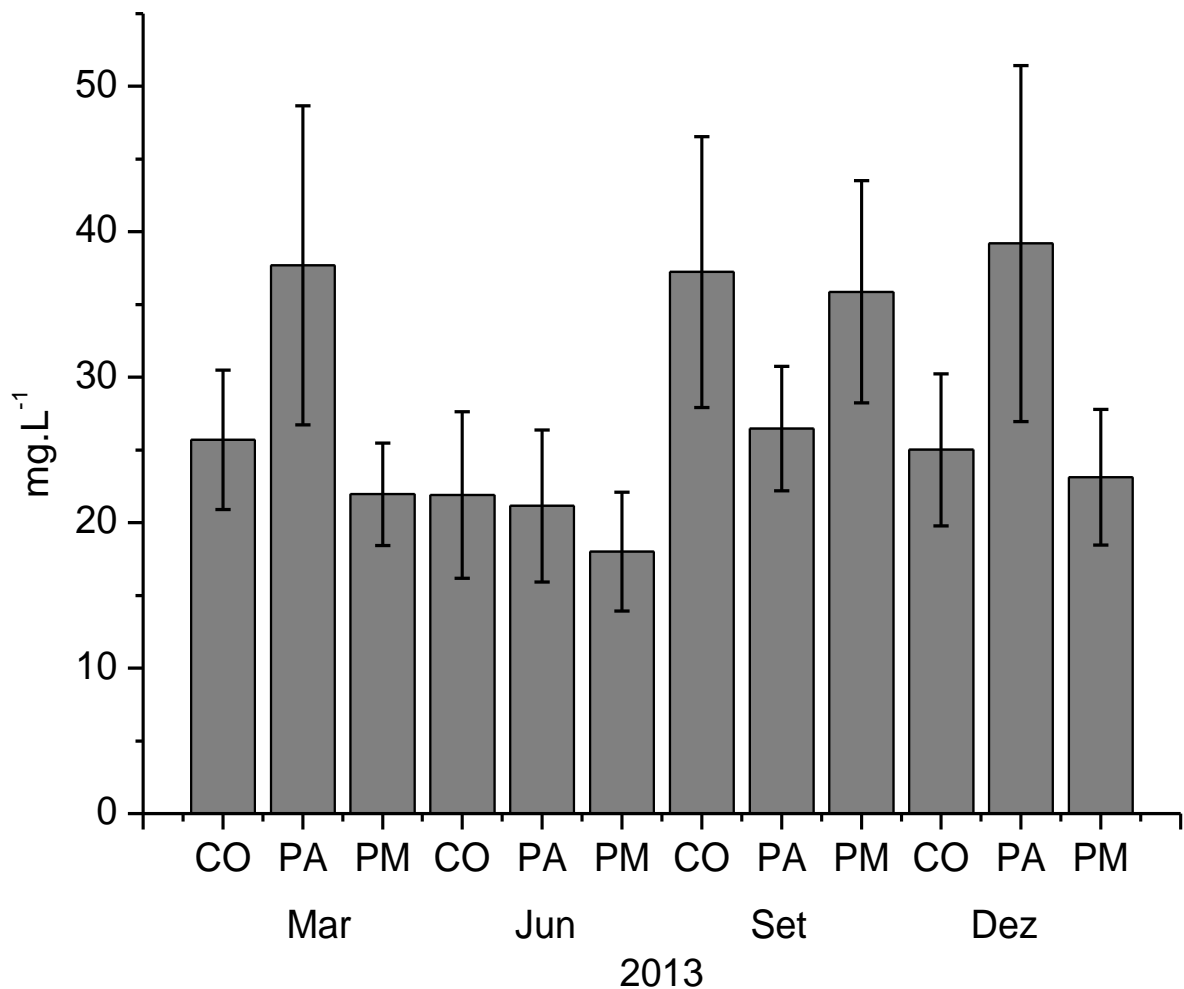


Figura 7: Concentrações médias do MPS (mg.L^{-1}) no SEPAPM no período de maior (março e dezembro) e menor pluviosidade (junho e setembro) em 2013 (PM: Piraquê-mirim; PA: Piraquê-açu e CO: Confluência)

3.3.2 Variação espacial e temporal dos elementos maiores e traço na fase particulada

As concentrações dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, As, Cd e Pb) são representados em função dos períodos de amostragem na Figura 8 e as análises de variância entre as estações, períodos e suas interações estão expostas na Tabela 5.

Os elementos maiores e traço associado ao material particulado em suspensão apresentaram variações significativas (análise de variância, $p < 0.05$) tanto em função da estação de amostragem quanto do período.

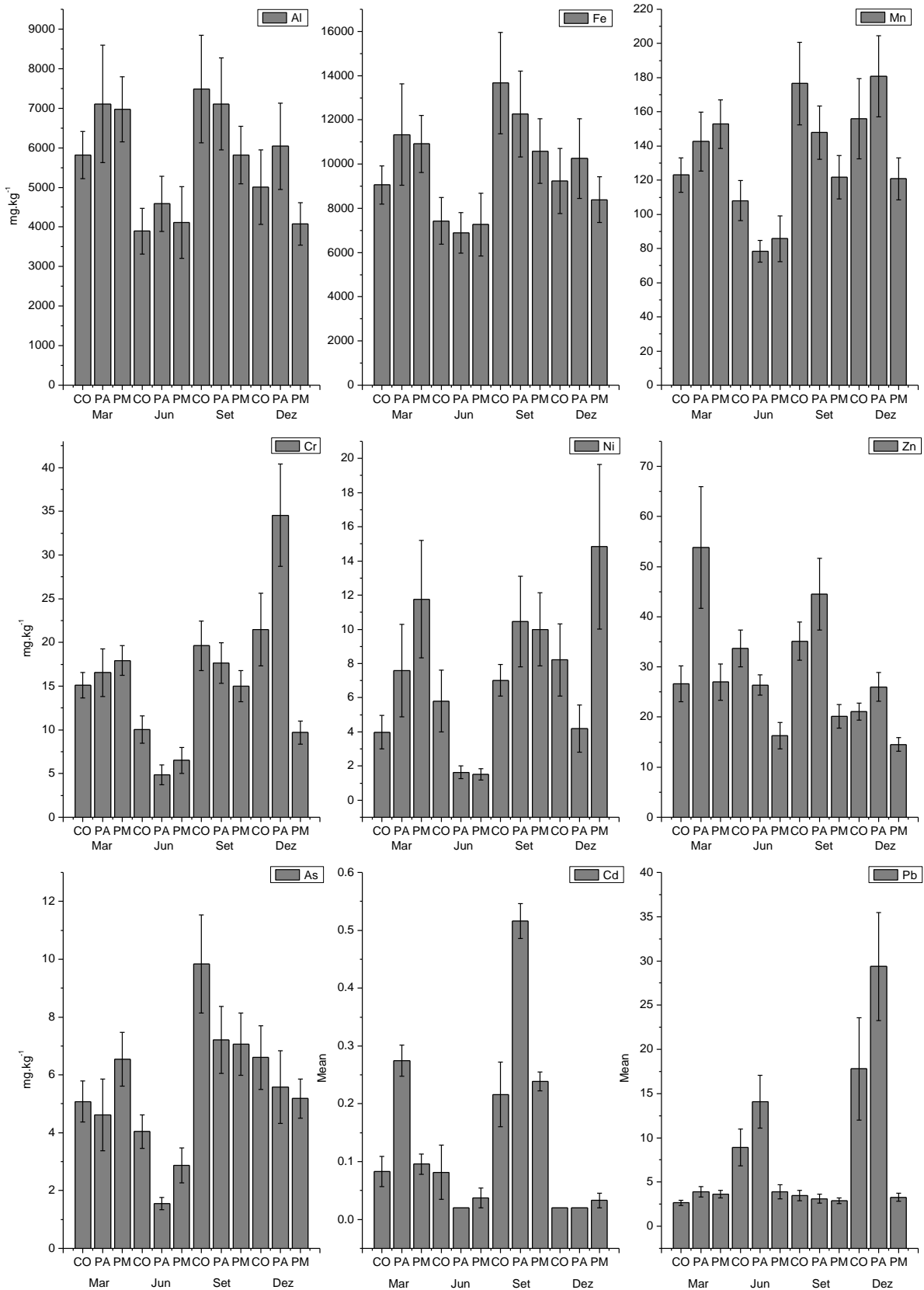


Figura 8: Concentrações médias dos elementos maiores e traço (mg.kg⁻¹) na fase particulada no SEPAPM no período de maior (março e setembro/2013) e menor pluviosidade (junho e setembro/2013) (PM: Piraquê-mirim; PA: Piraquê-açu e CO: Confluência)

- **Variação entre os períodos**

As concentrações dos elementos maiores e traço variaram significativamente (análise de variância, $p < 0.05$) entre os períodos de estudo (maior e menor pluviosidade). Os elementos Al, Fe, Mn, Cr, Ni, Pb e As apresentaram as maiores concentrações médias no período de maior pluviosidade (março/dezembro), sendo que as máximas concentrações para alguns destes elementos ocorreram em dezembro (21.90 mg.Kg⁻¹ de Cr, 152.59 mg.Kg⁻¹ de Mn e 16.81 mg.Kg⁻¹ de Pb). Contudo, os elementos Al (6780.71 mg.Kg⁻¹), Fe (12132.20 mg.Kg⁻¹), Ni (9.17 mg.Kg⁻¹) e As (8.01 mg.Kg⁻¹) apresentaram máximas concentrações em setembro (menor pluviosidade).

As comparações múltiplas de Tukey entre os meses em estudo mostraram que as concentrações médias diferem significativamente ($p < 0.05$) somente para o As e Cd. O As apresentou concentração média de 5.42 ± 0.56 mg.Kg⁻¹ em março/2013 (maior pluviosidade) e 8.01 ± 0.77 mg.Kg⁻¹ em setembro/2013 (menor pluviosidade) e o Cd variou entre 0.14 ± 0.01 e 0.32 ± 0.03 mg.Kg⁻¹ entre março e setembro, respectivamente (Tabela 2).

Os elementos Zn e Cd variaram significativamente nos meses correspondente ao período de maior pluviosidade. O Zn variou entre 35.37 ± 4.57 e 20.52 ± 1.42 mg.Kg⁻¹ e o Cd entre 0.14 ± 0.01 e 0.02 ± 0.0 mg.Kg⁻¹ nos meses de março e dezembro, respectivamente. Vale ressaltar que apenas estes dois elementos apresentarem maiores concentrações médias (29.07 ± 2.55 mg.Kg⁻¹ de Zn e 0.18 ± 0.02 mg.Kg⁻¹ de Cd) no período de menor pluviosidade (junho/setembro), indicando que suas concentrações não são controladas somente pelo aporte proveniente da descarga fluvial.

As variações que ocorrem em curto prazo, ou seja, mês a mês, podem resultar em significativas mudanças ao longo do período sazonal, condicionado pela pluviosidade. Durante os meses de menor pluviosidade, as concentrações de elementos traço podem aumentar em até cinco vezes (SALOMONS, 1995), pois a redução da descarga fluvial influencia diretamente na: 1) menor diluição das concentrações dos elementos (assumindo que existe uma carga constante de elementos entrando no sistema fluvial); 2) na composição do tamanho do grão, pois o material em suspensão é relativamente mais fino, aumentando a superfície para

adsorção de elementos (SALOMONS, 1995), como será apresentado no capítulo 5; 3) maior disponibilidade de partículas biogênicas, levando ao aumento nas concentrações de elementos maiores e traço associados (HATJE, BIRCH, HILL, 2001). A interferência dos processos biológicos sobre a composição química do MPS, favorecendo o aumento nas concentrações de elementos maiores e traço durante o período de baixa pluviosidade já foi relatado em outros estudos (VALENTA et al, 1986; WINDOM et al, 1989; ZWOLSMAN e VAN ECK, 1999).

Tabela 2: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS: teste entre períodos de amostragem correlacionando os meses de março, junho, setembro e dezembro de 2013, sem considerar as variações entre estações de amostragem

Comparações múltiplas: Tukey							
Variável dependente			Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
MPS	Mar	Jun	7.92	5.73	0.51	-6.97	22.80
		Set	-5.04	5.73	0.82	-19.92	9.84
		Dez	-0.89	5.66	1.00	-15.59	13.82
	Jun	Set	-12.96	5.77	0.12	-27.93	2.02
		Dez	-8.81	5.70	0.41	-23.60	5.99
	Set	Dez	4.15	5.70	0.89	-10.64	18.95
Al	Mar	Jun	2425.12403*	768.65	0.01	429.40	4420.85
		Set	-160.25	768.65	1.00	-2155.97	1835.48
		Dez	1581.20	759.33	0.16	-390.33	3552.72
	Jun	Set	-2585.36981*	773.38	0.01	-4593.38	-577.36
		Dez	-843.93	764.12	0.69	-2827.89	1140.03
	Set	Dez	1741.44	764.12	0.11	-242.52	3725.40
Fe	Mar	Jun	3220.78	1252.29	0.05	-30.67	6472.24
		Set	-1717.01	1252.29	0.52	-4968.46	1534.45
		Dez	1122.83	1237.11	0.80	-2089.20	4334.86
	Jun	Set	-4937.78989*	1260.00	0.00	-8209.25	-1666.33
		Dez	-2097.95	1244.91	0.33	-5330.24	1134.33
	Set	Dez	2839.84	1244.91	0.11	-392.45	6072.12
Mn	Mar	Jun	48.84441*	13.74	0.00	13.16	84.52
		Set	-8.61	13.74	0.92	-44.29	27.07
		Dez	-13.18	13.58	0.77	-48.43	22.07
	Jun	Set	-57.45478*	13.83	0.00	-93.35	-21.55
		Dez	-62.02659*	13.66	0.00	-97.50	-26.56
	Set	Dez	-4.57	13.66	0.99	-40.04	30.90

Continua.

Variável dependente		Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%		
					Limite inferior	Limite superior	
Cr	Mar	Jun	9.41324*	2.50	0.00	2.92	15.91
		Set	-0.83	2.50	0.99	-7.32	5.66
		Dez	-5.38	2.47	0.13	-11.79	1.03
	Jun	Set	-10.24218*	2.52	0.00	-16.77	-3.71
		Dez	-14.79450*	2.49	0.00	-21.25	-8.34
Set	Dez	-4.55	2.49	0.26	-11.01	1.90	
Ni	Mar	Jun	4.84	2.01	0.08	-0.37	10.05
		Set	-1.40	2.01	0.90	-6.60	3.81
		Dez	-1.30	1.98	0.91	-6.44	3.85
	Jun	Set	-6.23637*	2.02	0.01	-11.48	-1.00
		Dez	-6.13765*	1.99	0.01	-11.31	-0.96
Set	Dez	0.10	1.99	1.00	-5.08	5.28	
Cu	Mar	Jun	20.63	11.22	0.26	-8.51	49.77
		Set	18.44	11.22	0.36	-10.70	47.58
		Dez	18.78	11.09	0.33	-10.01	47.57
	Jun	Set	-2.18	11.29	1.00	-31.50	27.14
		Dez	-1.85	11.16	1.00	-30.82	27.12
Set	Dez	0.34	11.16	1.00	-28.63	29.31	
Zn	Mar	Jun	10.15	4.28	0.09	-0.97	21.28
		Set	2.44	4.28	0.94	-8.68	13.57
		Dez	14.84668*	4.23	0.00	3.86	25.83
	Jun	Set	-7.71	4.31	0.28	-18.90	3.48
		Dez	4.69	4.26	0.69	-6.36	15.75
Set	Dez	12.40224*	4.26	0.02	1.35	23.46	
As	Mar	Jun	2.60970*	0.83	0.01	0.45	4.77
		Set	-2.58374*	0.83	0.01	-4.74	-0.43
		Dez	-0.36	0.82	0.97	-2.49	1.77
	Jun	Set	-5.19344*	0.84	0.00	-7.36	-3.02
		Dez	-2.96745*	0.83	0.00	-5.11	-0.82
Set	Dez	2.22599*	0.83	0.04	0.08	4.37	
Cd	Mar	Jun	.10359*	0.03	0.00	0.03	0.18
		Set	-.17313*	0.03	0.00	-0.25	-0.10
		Dez	.12520*	0.03	0.00	0.05	0.20
	Jun	Set	-.27672*	0.03	0.00	-0.35	-0.20
		Dez	0.02	0.03	0.86	-0.05	0.09
Set	Dez	.29833*	0.03	0.00	0.23	0.37	
Pb	Mar	Jun	-5.45	2.54	0.14	-12.05	1.14
		Set	0.24	2.54	1.00	-6.36	6.83
		Dez	-13.43492*	2.51	0.00	-19.95	-6.92
	Jun	Set	5.69	2.56	0.12	-0.95	12.33
		Dez	-7.98026*	2.53	0.01	-14.54	-1.42
Set	Dez	-13.67023*	2.53	0.00	-20.23	-7.11	

*. A diferença média é significativa no nível 0.05. Mar: Março; Jun: Junho; Set: Setembro; Dez: Dezembro

- **Variação entre as estações de amostragem**

As três estações amostrais apresentaram variação significativa ($p > 0.05$), somente para os elementos Cr, Zn, Cd e Pb (Tabela 3), com concentrações médias anuais diferenciadas entre os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, respectivamente: 18.69 ± 2.29 e 12.28 ± 0.97 mg.Kg^{-1} para o Cr, 37.46 ± 3.84 e 19.46 ± 1.43 mg.Kg^{-1} para o Zn, 0.20 ± 0.03 e 0.10 ± 0.01 mg.Kg^{-1} para Cd e 12.93 ± 2.28 e 3.41 ± 0.26 mg.Kg^{-1} para o Pb.

Para melhor compreender a variação significativa (análise de variância, $p > 0.05$) dos elementos Cr, Zn, Cd e Pb entre os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, as concentrações destes elementos foram normalizadas utilizando concentração de Al. Este elemento foi utilizado para normalizar as concentrações de metais em ambientes estuarinos tanto no material depositado quanto no particulado em suspensão (SCHROPP et al, 1990; HERUT KRESS, 1997; FENG et al, 1999), por ser abundante na estrutura dos minerais de argila (SALOMONS e FORSTNER, 1984) e refletir as mudanças na composição do MPS. Além disso, o Al apresentou uma forte correlação bivariada (Pearson, $p > 0.7$) com o material particulado em suspensão (Tabela 4).

A normalização das concentrações dos metais Cr, Zn, Cd e Pb em relação ao Al serviu como base para verificar a origem destes metais, além de indicar suas reatividades químicas com o MPS nos diferentes períodos amostrados.

As razões Cr/Al, Zn/Al, Cd/Al e Pb/Al decrescem linearmente com o aumento da concentração de MPS, em ambos os rios (Figura 9). Contudo, observou-se uma elevação nas razões de Cr, Pb e Zn em baixas concentrações de MPS ($\sim 10 \text{ mg.L}^{-1}$) no Piraquê-açu, durante a amostragem em dezembro, as quais podem ser associadas a lixiviação da bacia de drenagem em função das chuvas (~ 128 mm em sete dias) que ocorreram antes da amostragem. Os elementos Cr e Pb apresentam comportamento correlacionado (Pearson, $p = 0.63$; sig. < 0.05 , Tabela 4), assim, provavelmente podem ser controlados por forçantes comuns aos dois rios, como as influências dos processos hidrodinâmicos e de interações biogeoquímicas. O Zn, entretanto, não apresentou correlação com estes elementos e também apresentou elevadas razões no Piraquê-mirim.

Tabela 3: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS: teste entre as três estações de amostragem (Confluência, Piraquê-açu e Piraquê-mirim), desconsiderando as variações sazonais

Comparações múltiplas: Tukey							
Variável dependente			Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
MPS	Conflu	PAF	-3.89	5.03	0.72	-15.78	8.00
	Conflu	PMF	2.65	4.96	0.85	-9.08	14.38
	PAF	PMF	6.54	4.98	0.39	-5.24	18.33
Al	Conflu	PAF	-659.57	694.78	0.61	-2303.24	984.10
	Conflu	PMF	302.31	685.33	0.90	-1318.98	1923.61
	PAF	PMF	961.88	688.61	0.34	-667.18	2590.95
Fe	Conflu	PAF	-364.44	1137.92	0.95	-3056.44	2327.56
	Conflu	PMF	532.21	1122.43	0.88	-2123.15	3187.57
	PAF	PMF	896.65	1127.81	0.71	-1771.43	3564.73
Mn	Conflu	PAF	2.63	12.72	0.98	-27.47	32.73
	Conflu	PMF	20.58	12.55	0.23	-9.12	50.27
	PAF	PMF	17.95	12.61	0.33	-11.89	47.78
Cr	Conflu	PAF	-2.07	2.35	0.65	-7.63	3.50
	Conflu	PMF	4.34	2.32	0.15	-1.15	9.83
	PAF	PMF	6.40*	2.33	0.02	0.89	11.92
Ni	Conflu	PAF	0.32	1.78	0.98	-3.89	4.53
	Conflu	PMF	-3.28	1.76	0.15	-7.43	0.87
	PAF	PMF	-3.60	1.76	0.11	-7.77	0.58
Zn	Conflu	PAF	-8.53	3.62	0.05	-17.09	0.03
	Conflu	PMF	9.46*	3.57	0.02	1.02	17.91
	PAF	PMF	18.00*	3.59	0.00	9.52	26.49
As	Conflu	PAF	1.62	0.79	0.11	-0.26	3.49
	Conflu	PMF	0.96	0.78	0.44	-0.89	2.81
	PAF	PMF	-0.66	0.79	0.68	-2.52	1.20
Cd	Conflu	PAF	-.10*	0.03	0.00	-0.18	-0.03
	Conflu	PMF	0.00	0.03	0.99	-0.08	0.07
	PAF	PMF	.10*	0.03	0.00	0.03	0.18
Pb	Conflu	PAF	-4.65	2.34	0.12	-10.19	0.88
	Conflu	PMF	4.87	2.31	0.09	-0.59	10.33
	PAF	PMF	9.52*	2.32	0.00	4.04	15.01

*A diferença média é significativa no nível 0.05; PAF: Piraquê-açu; Conflu: Confluência; PMF: Piraquê-mirim; Valores marcados em negrito apresentam variação significativa (<0.05) entre estações de amostragem

O Cr e Pb associa-se aos minerais de Fe (NRIAGU, 1988), e segundo Elbaz-Poulichet et al, (1984) a dinâmica destes elementos é influenciada pela forte associação com os óxidos de ferro e manganês. Neste caso, a maior disponibilidade de Fe no Piraquê-açu ($10185.63 \text{ mg.kg}^{-1}$) pode favorecer a associação de Cr e Pb aos óxidos de Fe e Mn. As correlações, entretanto, mostraram que Cr apresenta correlações mais significativas com Fe e Mn (Pearson, $\rho=0.61$ e 0.82 respectivamente) quando comparado ao Pb, que apresenta correlação fraca somente com o Mn ($\rho=0.28$). Este elemento, então, pode ter suas concentrações alteradas pela adsorção à matéria orgânica, contudo, não é possível verificar estas correlações, por este parâmetro não ter sido analisado, como também, deve-se considerar a influência de fontes antrópicas presentes próximas as estações de amostragem, como a Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), que descarta os resíduos na confluência estuarina do SEPAPM.

O Zn/Al destacou-se por apresentar elevadas razões no Piraquê-açu e Piraquê-mirim em todas as amostragens, as quais podem ser relacionadas à influência antrópica a longo das bacias de drenagem, como por exemplo, o cultivo de eucalipto, como será discutido com a aplicação dos índices geoquímicos.

Tabela 4: Coeficientes de correlação bivariada (Pearson) entre os elementos maiores e traço associados ao MPS no SEPAPM

Correlações		SAL	OD	MPS	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd
OD	ρ	.286**										
	Sig.	0.00										
MPS	ρ	0.12	-.176*									
	Sig.	0.12	0.02									
Al	ρ	0.15	-.185*	.749**								
	Sig.	0.05	0.02	0.00								
Fe	ρ	.221**	-.156*	.784**	.972**							
	Sig.	0.00	0.05	0.00	0.00							
Mn	ρ	.158*	-.207**	.610**	.858**	.873**						
	Sig.	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00						
Cr	ρ	0.00	-.259**	.425**	.639**	.617**	.824**					
	Sig.	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Ni	ρ	.188*	-0.14	0.10	0.13	.163*	0.13	0.05				
	Sig.	0.02	0.07	0.19	0.09	0.04	0.09	0.56				
Zn	ρ	0.10	0.04	.279**	.432**	.419**	.343**	.205**	0.10			
	Sig.	0.21	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.21			
As	ρ	.368**	-0.15	.712**	.801**	.888**	.787**	.491**	.247**	.347**		
	Sig.	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Cd	ρ	0.09	-0.12	0.07	.171*	0.15	0.07	0.03	0.10	.317**	.156*	
	Sig.	0.26	0.14	0.39	0.03	0.06	0.35	0.67	0.20	0.00	0.05	
Pb	ρ	-0.13	-0.10	-0.02	0.08	0.03	.280**	.638**	-0.12	-0.06	-0.11	-.259**
	Sig.	0.10	0.20	0.79	0.31	0.71	0.00	0.00	0.13	0.45	0.15	0.00

** . A correlação é significativa no nível 0,01. * . A correlação é significativa no nível 0,05. Sal: salinidade; OD: oxigênio dissolvido. Valores marcados em negrito apresentam forte correlação

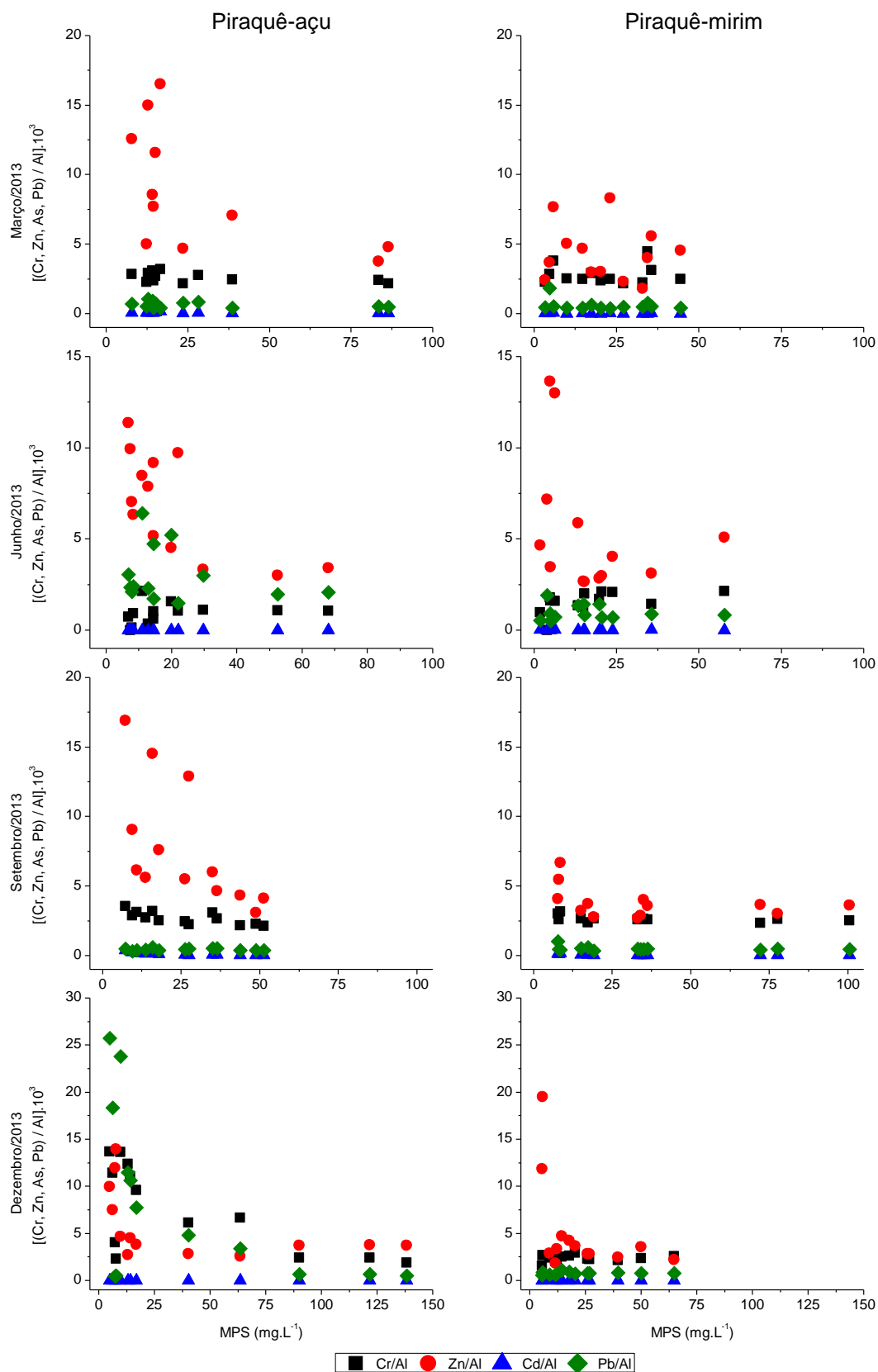


Figura 9: Razões dos elementos Cr/Al, Zn/Al, As/Al e Pb/Al no material particulado em suspensão nos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim no período de maior (março e dezembro/2013) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)

Os elementos que não variaram significativamente entre as estações de amostragem (Al, Fe, Mn, Cu, Ni e As), também apresentaram máximas concentrações anuais no Piraquê-açu e mínimas no Piraquê-mirim, exceto Mn e As que apresentaram máximas concentrações na confluência estuarina e Ni no Piraquê-mirim.

As elevadas concentrações de elementos maiores e traço no Piraquê-açu têm sua fonte ligada à origem litogênica do MPS, constituído por biotita, magnetita, hematita, ilmenita (observado nas análises mineralógicas, Capítulo 5), além de epítodo, turmalina e limonita, constituintes da Formação Barreiras (JACOMINE, 1974; ACHÁ PANOSO, 1976; EMBRAPA, 1978; EMBRAPA, 1996; MELO, 1998; DUARTE et al, 2000). Além disso, o provável aporte superficial dos solos da bacia de drenagem, onde as condições físico-químicas (Eh e pH associados a pequenos percentuais de água doce) também podem controlar o equilíbrio das espécies na coluna d'água, sendo as mesmas precipitadas na forma de óxidos e hidróxidos.

O rio Piraquê-açu também responde diretamente aos efeitos da pluviosidade, aumentando as concentrações de MPS e elementos maiores e traço durante os meses mais chuvosos. As concentrações destes no rio Piraquê-mirim, entretanto, são condicionadas principalmente pela remobilização provocada pela ação da maré, já que o aporte fluvial da bacia de drenagem é bastante reduzido em comparação a do rio Piraquê-açu.

As concentrações dos elementos maiores e traço no rio Piraquê-mirim e na confluência estuarina decrescem significativamente em relação as do Piraquê-açu em função da influência das águas marinhas, com maiores salinidades observadas nestas regiões (média anual de 32.06 ± 0.56 no Piraquê-mirim e 34.85 ± 0.57 na confluência), o que ocasiona a deposição de MPS e conseqüentemente os elementos maiores e traço. Molisani et al, (1999) explica que as concentrações dos elementos maiores e traço variam ao longo do sistema estuarino, principalmente porque cerca de 90% do MPS, e portanto, os elementos maiores e traço (STONE e DROPPA, 1996), são depositados em função da influência das águas marinhas, pelo processo de floculação. Desta forma, os estuários são caracterizados como eficientes filtros biogeoquímicos, retendo elevadas concentrações de materiais, que podem ser influenciadas pelos processos hidrodinâmicos que constantemente redistribuem este material (SALOMONS e FÖRSTNER, 1984; SHI et al, 1998).

O aumento nas concentrações de Mn e As em direção a confluência indica também uma provável contribuição litogênica, corroborado pelas significativas correlações (Pearson, $\rho > 0.80$) com Fe e Al, como observado em outros sistemas estuarinos do Brasil (HATJE, 2009; TAVARES, 1981) e do mundo (ZWOLSMAN e VAN ECK, 1999; HATJE et al, 2001; LEBLANC e SCHROEDER, 2008). Estes estudos indicam que uma série de fatores pode contribuir para este incremento nas porções inferiores dos estuários, como o aumento de sorção de metais no material particulado em suspensão, causado pelo incremento do pH ao longo do gradiente estuarino, e fontes antrópicas amplamente distribuídas nas bacias de drenagem.

Considera-se ainda que a especiação, mobilidade e comportamento do As está relacionado diretamente as concentrações de Fe, já que os óxidos e hidróxidos de Fe são os principais responsáveis pela adsorção de As ao material particulado (BOSTICK et al, 2004 e MOORE et al, 1988), controlando sua retenção na fase particulada (BOSTICK e FENDORF, 2003, BOSTICK et al, 2003 , BOSTICK et al, 2004, DIXIT e HERING, 2003, O'DAY et al, 2004, ROOT et al, 2007).

Deve-se avaliar também que as elevadas concentrações de Mn e As na confluência estuarina podem ser: 1) um indicativo da redistribuição e remobilização destes elementos pelos processos hidrodinâmicos, o que pode acentuar o fluxo deste material para zona costeira; 2) um indicativo de aporte de materiais da região externa ao sistema estuarino, como da plataforma continental, conforme será discutido no próximo capítulo.

Tabela 5: Resumo da análise de variância de dois fatores das concentrações de MPS e dos elementos maiores e traço associados, considerando o fator estação: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência; e o fator período: março, junho, setembro e dezembro de 2013

		MPS			Al			Fe			Mn		
	d.f.	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ
Período	3	1154.064	1.729	0.164	64248100.000	5.281	0.002	174556000.000	5.360	0.002	33068.316	9.085	0.000
Estação	2	557.951	0.836	0.436	13145600.000	1.081	0.342	11181800.000	0.343	0.710	6721.702	1.847	0.161
Interação	6	635.938	0.953	0.460	6337060.000	0.521	0.792	18009200.000	0.553	0.767	7522.370	2.067	0.060
Erro	151	667.566	--	--	12165800.000	--	--	32568700.000	--	--	3639.732	--	--

		Cr			Zn			Cd			Pb		
	d.f.	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ
Período	3	1565.497	15.331	0.000	2043.443	6.787	0.000	0.754	81.705	0.000	1701.396	16.810	0.000
Estação	2	537.838	5.267	0.006	4529.997	15.046	0.000	0.205	22.204	0.000	1154.612	11.408	0.000
Interação	6	596.754	5.844	0.000	768.078	2.551	0.022	0.111	12.065	0.000	519.489	5.133	0.000
Erro	151	102.114	--	--	301.069	--	--	0.009	--	--	101.212	--	--

		As			Ni		
	d.f.	MS	F	ρ	MS	F	ρ
Período	3	182.762	13.308	0.000	342.076	4.504	0.005
Estação	2	36.913	2.688	0.071	215.702	2.840	0.062
Interação	6	12.775	0.930	0.475	172.452	2.271	0.040
Erro	151	13.733	--	--	75.951	--	--

Cada elemento foi analisado separadamente. d.f.: grau de liberdade; MS: quadrado médio; F=teste F-razão; parâmetros em negrito apresentam variação significativa ($\rho \leq 0.05$)

O SEPAPM, em geral, apresentou as concentrações de elementos maiores e traço semelhantes a outros estuários do Brasil e do mundo, conforme detalhado na Tabela 6. Contudo, deve-se considerar que este ainda é um sistema preservado principalmente por ser amplamente influenciado pela litologia da região, diferente de outros ambientes estuarinos que são altamente impactados antropicamente.

Tabela 6: Comparação das concentrações dos elementos maiores e traço associado ao MPS em diversos estuários

Estuário	MPS	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Ni	As
Confluência ¹	20.22 - 135.20	0.15 - 1.98	0.26 - 3.40	43.53 - 405.64	0.64 - 52.77	10.89 - 61.35	0.02 - 0.63	0.64 - 25.93	1.18 - 24.68
Piraquê-açu ¹	4.82 - 138.2	0.12 - 2.05	0.26 - 3.05	41.95 - 344.23	0.62 - 53.89	9.46 - 186.96	0.02 - 0.71	0.17 - 38.15	0.07 - 14.98
Piraquê-mirim ¹	1.8 - 100.53	0.08 - 1.27	0.18 - 1.99	22.74 - 248.22	0.47 - 9.65	4.03 - 50.86	0.01 - 0.35	0.13 - 52.82	0.71 - 14.85
Curimataú (RN - Brasil) ²	11.00 - 76.00	0.51 - 0.82	0.11 - 0.24	20.50	1.90 - 2.80	3899 - 4348	-		-
Paraíba do Sul (RJ - Brasil) ³	5.00 - 193.00	-	3.10 - 9.30	948 - 4324	-	34 - 787	-		-
Port Jackson (Austrália) ⁴	0.50 - 40.50	-	0.74 - 1.59	400 - 2200	180 - 332	566 - 817	-		-
Severn Estuary ⁵	-	-	-	-	65 - 78	60 - 907	-		0.20 - 42
Escalda (Holanda) ⁶	26.40	-	-	170	12	32	-		-

N=53; MPS (mg.L⁻¹); Al e Fe (%); Mn, Pb, Zn, Cd, As (mg.Kg⁻¹); ¹Presente trabalho; ²Garlipp (2006); ³Carvalho et al, (2002); ⁴Hatje et al, (2001); ⁵Duquesne et al, (2006); Jonas e Millward (2010); ⁶Zwolsman e Van Eck (1999)

3.3.3 Variação do MPS e dos elementos maiores e traço em um ciclo de maré

O material particulado em suspensão e os elementos Al, Fe, Mn, Zn e As apresentaram variação significativa (análise de variância, $p < 0.05$) ao longo de um ciclo de maré (13 h), considerando a média da coluna d'água (superfície e fundo) (Tabela 7).

As concentrações anuais médias de MPS variaram entre 22.58 ± 2.12 mg.L⁻¹ durante a enchente e 31.62 ± 2.85 mg.L⁻¹ durante a vazante, com máximas

concentrações no Piraquê-açu ($24.60 \pm 2.51 \text{ mg.L}^{-1}$ na enchente e $36.01 \pm 3.70 \text{ mg.L}^{-1}$ na vazante).

As concentrações médias na confluência e no Piraquê-mirim excederam as do Piraquê-açu, no período de menor pluviosidade, especialmente em setembro, nos dois momentos da maré: vazante (43.84 ± 4.32 e $41.13 \pm 2.21 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente) e enchente (29.51 ± 1.81 e $28.86 \pm 3.64 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente). A similaridade nas concentrações entre estas duas estações também ocorreram no mês de dezembro (elevada pluviosidade): na enchente (20.54 ± 1.63 e $21.96 \pm 1.66 \text{ mg.L}^{-1}$) e na vazante (28.37 ± 2.21 e $23.97 \pm 1.91 \text{ mg.L}^{-1}$, na confluência e no Piraquê-mirim, respectivamente). Neste período, entretanto, as concentrações no Piraquê-açu foram superiores ($28.43 \pm 3.26 \text{ mg.L}^{-1}$ na enchente e $47.26 \pm 5.44 \text{ mg.L}^{-1}$ na vazante).

Durante o período de menor pluviosidade, a similaridade nas concentrações do MPS entre o Piraquê-mirim e a confluência reflete a direta influência da ação das correntes de marés sob estas regiões, por decorrência da menor descarga fluvial neste período. No período consecutivo, quando há o início das chuvas (dezembro) observa-se que o Piraquê-açu responde diretamente a maior descarga fluvial, por isso apresenta concentrações superiores de MPS, principalmente na vazante. Neste período, contudo, por apresentar menor bacia de drenagem, o Piraquê-mirim continua sendo influenciado pelas correntes de maré.

Os elementos maiores e traço que apresentaram variação significativa (Al, Fe, Mn e As) ao longo de um ciclo de maré, mostraram correlação direta com o MPS, apresentando as maiores concentrações média durante a vazante no período de menor pluviosidade (setembro) ($14241.49 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Fe, $8059.20 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Al, $168.58 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Mn). Somente o As apresentou máximas concentrações, neste período, tanto na enchente (6.05 mg.kg^{-1}) quanto na vazante (9.45 mg.kg^{-1}). Os demais elementos apresentaram as maiores concentrações anuais médias no período de maior pluviosidade (março).

No período com menor precipitação (junho/setembro), os elementos maiores e traço apresentaram máximas concentrações na confluência nas duas fases da maré, com exceção do Al. Este elemento apresentou elevadas concentrações no Piraquê-açu durante a vazante ao longo do ano (março, setembro e dezembro), o

que pode ser atribuído à composição do material particulado, constituído predominantemente por caulinita.

No período de maior pluviosidade, principalmente em março, observou-se que os elementos maiores apresentaram máximas concentrações no Piraquê-mirim durante a enchente (10664.47, 6915.21 e 149.09 mg.kg⁻¹ de Fe, Al e Mn, respectivamente) e no Piraquê-açu durante a vazante (12237.89 e 7656.62mg.kg⁻¹ de Fe e Al, respectivamente). Nesta fase da maré, as concentrações de Mn também foram maiores (155.59 mg.kg⁻¹) no Piraquê-mirim. As maiores concentrações dos elementos no Piraquê-mirim estão relacionadas a transferência de materiais particulados do Piraquê-açu, processo este que será melhor discutido no Capítulo 4.

As diferenças entre as concentrações destes elementos nos dois rios não é significativa nas duas fases de maré. As maiores concentrações no Piraquê-mirim durante a fase da enchente estão associadas: 1) a retenção de materiais no canal fluvial no momento da enchente, visto que as correntes de maré apresentam domínio sobre este canal; 2) aporte de materiais provenientes tanto do Piraquê-açu quanto da confluência.

Tabela 7: Resumo da análise de variância do fator maré (enchente e vazante) das concentrações de MPS e dos elementos maiores e traço associados

	d.f.	MS	F	ρ	MS	F	ρ
		MPS			Cr		
Maré	1	3241.035	4.855	0.029	428.035	2.893	0.091
Error	157	667.519			147.944		
		Al			Ni		
Maré	1	81543000.000	6.454	0.012	265.444	3.146	0.078
Error	157	12634300.000			84.373		
		Fe			Cd		
Maré	1	262936000.000	7.824	0.006	0.001	0.023	0.879
Error	157	33605900.000			0.027		
		Mn			Pb		
Maré	1	25376.862	5.977	0.016	14.329	0.096	0.757
Error	157	4245.596			148.980		
		As			Zn		
Maré	1	139.078	8.548	0.004	1349.642	3.989	0.048
Error	157	16.271			338.330		

Cada elemento foi analisado separadamente. d.f.: grau de liberdade; MS: quadrado médio; F=teste F-razão; parâmetros em negrito apresentam variação significativa ($\rho \leq 0.05$)

A variação em pequena escala (ciclo de maré) apresenta uma correlação direta com a pluviosidade, assim, entende-se que o maior aporte hídrico proveniente da bacia de drenagem do rio Piraquê-açu influencia diretamente a concentração destes elementos, principalmente quando se considera que o uso e ocupação do solo, com diferentes atividades desenvolvidas (agrícola, efluentes industriais e domésticos), são importantes fontes de elemento maiores e traço para região estuarina.

As mudanças na descarga fluvial modifica consideravelmente a penetração das águas marinhas e, portanto, os teores de sais dentro do ambiente estuarino, os quais promovem importantes transformações nas características do sistema, tornando ainda mais complexo o entendimento dos elementos maiores e traço ao longo do ciclo de maré, considerando que estes são influenciadas por diversos processos biogeoquímicos relacionados ao corpo hídrico (adsorção, floculação, precipitação química, assimilação e regeneração biológica) ou ao seu entorno (intemperismo, uso do solo, precipitação pluviométrica, escoamento superficial, etc), os quais são diretamente influenciados pela descarga fluvial e mistura com água do mar. A descarga fluvial é apontada como um dos fatores de grande importância no controle da hidrodinâmica e, portanto dos processos biogeoquímicos, em ambientes estuarinos (BORSUK et al, 2004; DAGG et al, 2004; TAPPIN, 2002; MULLER-KARULIS, 1999; SCHETTINI et al, 1998; DYER, 1997).

3.3.4 Índices geoquímicos

A aplicação dos índices geoquímicos foi baseada em três níveis de base, considerando concentrações de elementos maiores e traço em sedimento de fundo de testemunhos da área fluvial descritos por Zotto (2012) para o rio Piraquê-açu e por Costa (2014) para o Piraquê-açu e para o Piraquê-mirim; e concentrações correspondentes ao folheto mundial (MASON e MOORE, 1982) (Tabela 8). A utilização de diferentes níveis de base teve o objetivo de buscar o valor de referência mais adequado para o cálculo do fator de enriquecimento no SEPAPM.

Tabela 8: Níveis de base utilizados para cálculos de índices geoquímicos

Elemento	Background local (ZOTTO, 2012)	Background Piraquê-açu (COSTA, 2014)	Background Piraquê-mirim (COSTA, 2014)	Folhelho (MASON E MOORE, 1982)
Al	70847,38	49580,45	35125,32	80000,00
Fe	84112,31	59652,52	56425,34	43200,00
Mn	276,73	306,47	412,22	850,00
Cr	109,90	73,03	80,53	90,00
Ni	37,16	16,73	19,81	68,00
Zn	351,97	68,85	63,77	95,00
As	541,23	44,88	79,10	10,00
Cd	0,52	0,69	0,80	0,30
Pb	61,48	18,43	17,00	20,00
Cu	21,55	10,07	7,80	45,00

Background local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) são de amostras de sedimento coletadas em testemunhos

A aplicação do fator de contaminação indicou que a concentração dos elementos associados ao MPS não excedem as concentrações do nível de base (*background*), indicando que não existe contaminação na região do SEPAPM (Figura 9), já que os valores calculados estão compreendidos no intervalo entre 0<1 (Anexo A: Tabela 25).

O fator de enriquecimento baseado no *background* do folhelho apresenta o seguinte grau decrescente (considerando os valores médios): As>Pb>Cd>Zn>Fe>Cr≥Mn>Ni>Cu sendo que o As, Pb e Cd apresenta um enriquecimento moderadamente severo; Fe e Zn um enriquecimento moderado; Cr, Mn e Ni pouco enriquecimento, e somente o Cu não apresentara enriquecimento (Figura 10).

O fator de enriquecimento calculado de acordo com as concentrações de Zotto (2012) apresentou a sequência, em ordem decrescente: Mn>Cd>Ni>Pb≥Cr≥Fe>Zn >As, com a maioria dos elementos apresentando pouco enriquecimento, enquanto que o baseado em Costa (2014): Pb≥Zn≥Mn≥Ni>Cr>Cd≥Fe>As, variando entre moderadamente a pouco enriquecido. As diferenças nos enriquecimentos de acordo com cada nível de base indicam que o nível de base dos folhelhos não é o mais aconselhável para a região do SEPAPM, pois mostram um enriquecimento superestimado, principalmente porque as concentrações dos elementos Pb, Cd, As, Zn, Cr são inferiores as observadas por Zotto (2012) e Costa (2014) para o SEPAPM (Anexo A: Tabela 26).

Neste trabalho, portanto, foram considerados os dois *backgrounds* locais, com maior ênfase aos níveis estipulados por Costa (2014) que apresenta resultados para os dois rios em estudo, são mais próximos a estação de coleta deste trabalho e diferem significativamente para alguns elementos,

O As, Fe, Cd e Cr, por exemplo, podem ser enriquecidos por fontes naturais devido à influência do clima e da geologia local ($0,5 < FE < 2,0$) (FORSTNER, 1989; SPOSITO, 1989; GROUSSET et al, 1995). Enquanto que Ni, Mn, Zn e Pb, apresentam um fator de enriquecimento acima de 2 ($FE > 2$), indicando um aporte antrópico. O enriquecimento destes elementos no SEPAPM provavelmente é oriundo de fontes distribuídas ao longo da bacia de drenagem, a pontuar principalmente os resíduos urbanos (*runoff* urbano) e agrícolas a partir dos resíduos de fertilizantes e fungicidas, os quais são considerados fonte potencial de Zn (PÁEZ-OSUNA et al, 2003).

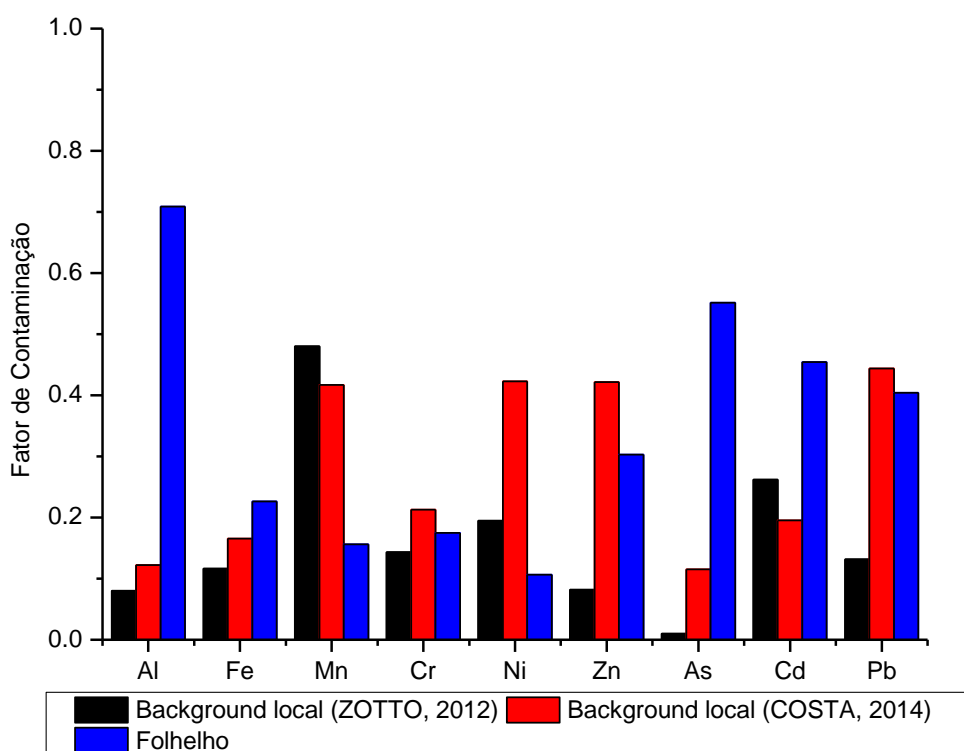


Figura 10: Comparação do fator de contaminação do SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência), entre níveis de base (background) local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982)

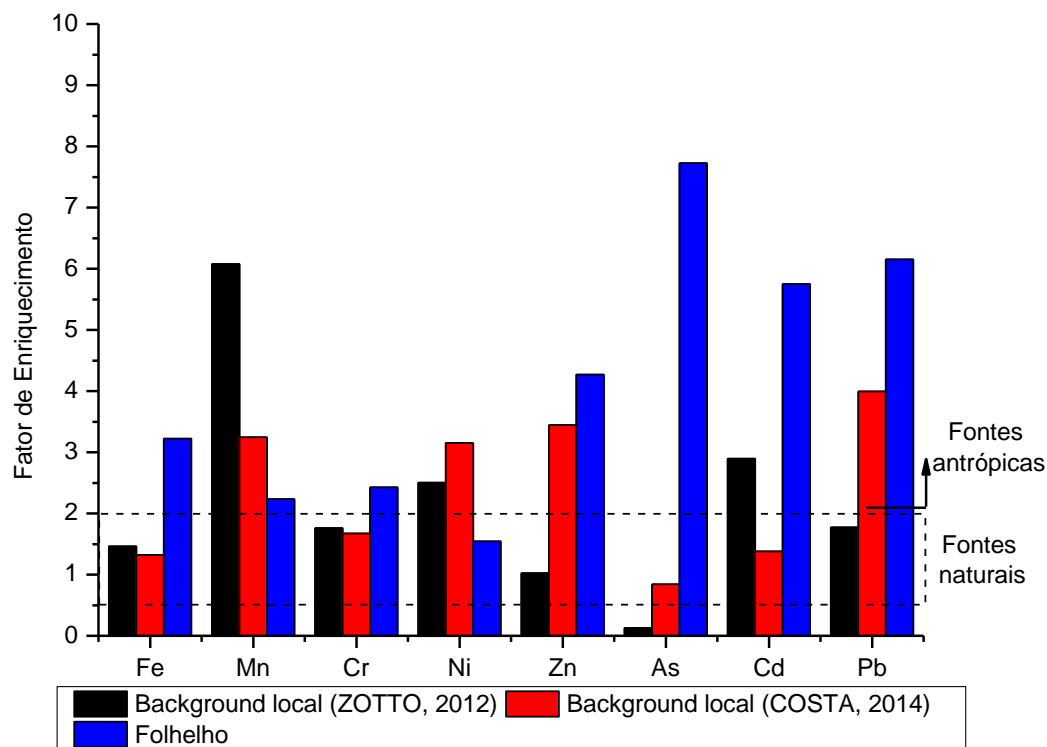


Figura 11: Fator de enriquecimento do SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência): comparação entre três níveis de base (background) locais descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982)

A análise comparativa do fator de enriquecimento entre as estações amostrais ao longo do ano considerou apenas os elementos traço e baseou-se em três grupos: elementos não enriquecidos ($FE \leq 1$); elementos enriquecidos ($1 < FE < 2$) e elemento altamente enriquecido ($FE \geq 2$) (DELGADO et al, 2010, MAGESH et al, 2011, MILMANS et al, 2006 e ZHANG e LIU, 2002).

Esta classificação indica que Ni e Zn foi altamente enriquecido nas amostras de material particulado em suspensão nas três estações de estudo ao longo do ano e o Cr, Cd e Pb somente no rio Piraquê-açu e na confluência estuarina, principalmente no período de elevada pluviosidade. O Pb apresentou os maiores enriquecimentos (8.25-13.10 no Piraquê-açu e 6.16-9.55 na confluência nos meses de junho e dezembro, respectivamente).

O As não apresentou enriquecimento no Piraquê-mirim, enquanto que no Piraquê-açu e na confluência, enriqueceu, porém com valores de FE próximos de 1,

sugerindo que este elemento está dentro da faixa natural e não foi enriquecido por atividades antrópicas. A correlação positiva e significativa (Pearson, $p > 0.80$, sig. < 0.01) entre o As e os elementos normalizadores (Al e Fe), indica a sua origem principalmente litogênica ou a sua remobilização em relação ao elemento de normalização (MIL-MANS et al, 2006).

As baixas a moderadas correlação de Ni, Zn, Cr, Cd e Pb com os elementos normalizadores, entretanto, sugerem a provavelmente influência biológica ou antrópica, relacionada ao aporte atmosférico, ao deflúvio urbano e agrícola e à drenagem de efluentes industriais ao longo da bacia de drenagem, principalmente a do Piraquê-açu por apresentar maior densidade de núcleos urbanos (municípios de Fundão, Aracruz, Santa Cruz) que a bacia do Piraquê-mirim.

Entre os períodos estudados não há variações no fator de enriquecimento, com exceção do Pb que apresentou aumento abrupto no mês de dezembro, quando há um incremento na pluviosidade (Figura 12). Este elevado enriquecimento no Piraquê-açu e na confluência pode está relacionado ao aporte das bacias de drenagem, a fontes pontuais como a Estação de Tratamento de Esgotos localizada próximo a confluência, a contribuições atmosféricas ou, em menor grau, indiretamente, através de dissolução e rápida re-adsorção do Pb em partículas pré-existentes.

Estes enriquecimentos de elementos traço no material particulado em suspensão podem alterar os fluxos naturais de elementos exportados para a região oceânica adjacente.

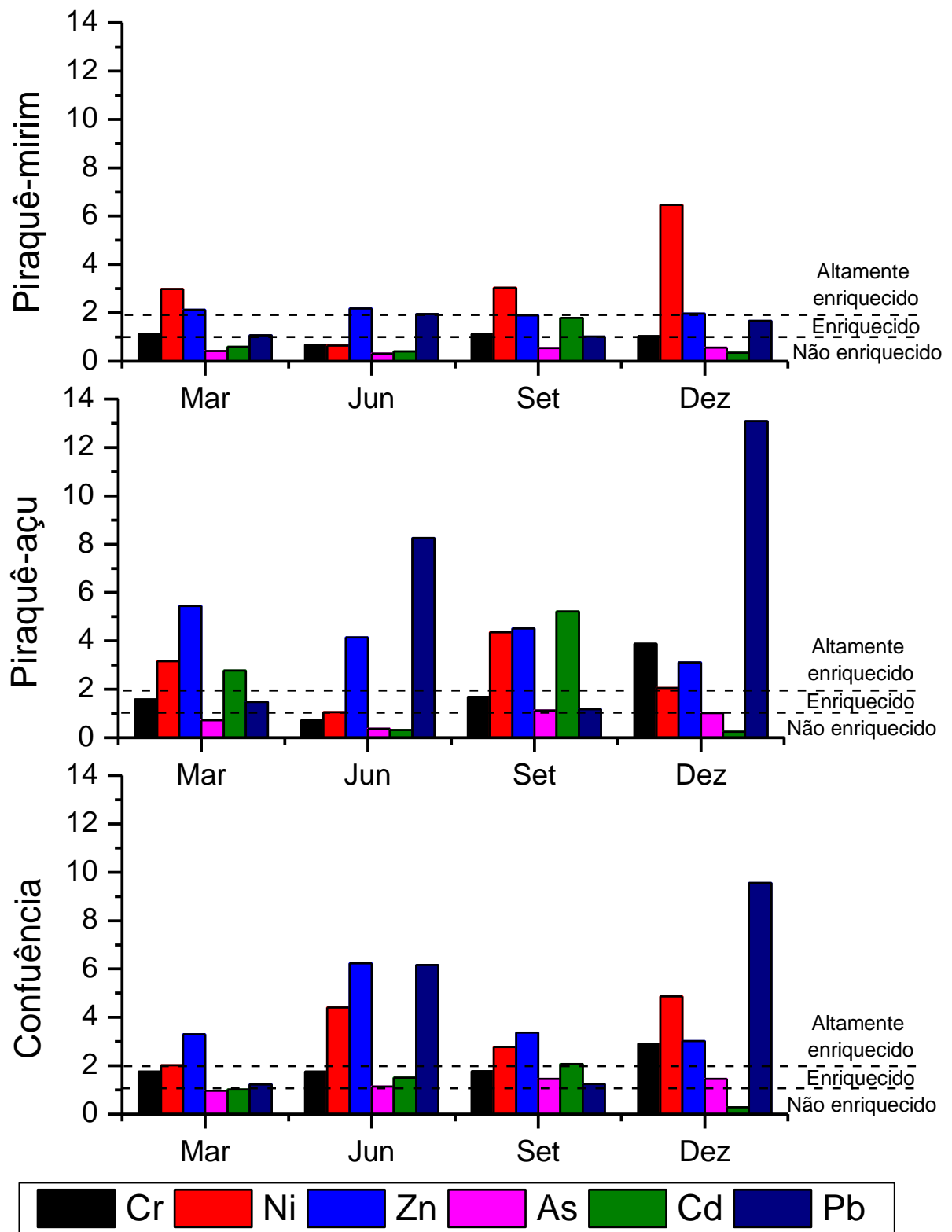


Figura 12: Comparação fator de enriquecimento entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência em quatro períodos de amostragem (março, junho, setembro e dezembro de 2013) baseado no background descrito por Costa (2014)

3.3.5 Fluxo de materiais na fase particulada

O cálculo do transporte de massa em uma seção transversal é fundamental para se compreender a capacidade de exportação de materiais para a região costeira (DYER et al, 1992). Apesar dos dados hidrodinâmicos do presente estudo não abrangerem toda a seção transversal, e sim reportar um único ponto em cada estação de amostragem localizado no meio do canal fluvial, este pode demonstrar claramente a variabilidade hidrodinâmica nos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, que são relativamente estreitos (aproximadamente 200 m e 150 m, respectivamente) na seção onde foi realizada a amostragem, não apresentando diferenças batimétricas significativas (SILVA, 2012). Apesar da confluência estuarina ser uma região mais larga (aproximadamente 400 m) e apresentar diferentes características batimétricas, com um canal preferencial de enchente e vazante na margem sul, demonstrando intensidades de correntes diferentes entre uma margem e outra (MELADO, 2011), o ponto amostral nessa região foi definido de forma a abranger toda a seção. Assim, a localização das três estações de amostragem fornece uma boa aproximação da ordem de grandeza e do sentido do transporte da massa de MPS e dos elementos maiores e traço nas seções estudadas.

Em ambientes estuarinos as concentrações de material particulado em suspensão, e conseqüentemente dos elementos associados, têm estreita relação com a descarga fluvial (RESTREPO e KJERFVE, 2000). O aumento do escoamento fluvial intensifica a vazão, a qual está relacionada à pluviosidade. Neste trabalho, o período de amostragem é caracterizado por dois períodos bem definidos quanto à pluviosidade no ano de 2013: elevada pluviosidade (março/setembro) e baixa pluviosidade (junho/setembro), o que promove uma diferença na vazão da região e conseqüentemente na capacidade de transporte de material particulado no SEPAPM.

3.3.5.1 Vazão hídrica

Durante o período de elevada pluviosidade (março e dezembro de 2013), as máximas intensidades das correntes de vazante foram registradas, principalmente durante o mês de março, na seção da confluência estuarina (0.98 m.s^{-1} , média de

0.47 m.s⁻¹), seguida pelo Piraquê-açu (0.86 m.s⁻¹, média 0.46 m.s⁻¹) e Piraquê-mirim (0.68 m.s⁻¹, média de 0.32 m.s⁻¹). Durante o momento da enchente, contudo o Piraquê-mirim apresentou as máximas intensidades (0.56 m.s⁻¹, média de 0.32 m.s⁻¹), seguida pelo Piraquê-açu (0.40 m.s⁻¹, média 0.22 m.s⁻¹) e confluência (0.22 m.s⁻¹, média de 0.11 m.s⁻¹) (Figura 13).

As elevadas intensidades de corrente durante a enchente no Piraquê-mirim são ocasionadas pelo maior estreitamento do canal, comparando-o as outras seções estudadas. Neves (2010) descreve velocidades variando entre 0.6 e 1.0 m.s⁻¹ neste rio. Além disso, o menor aporte fluvial da bacia de drenagem pode facilitar a intrusão das águas marinhas durante a enchente. O Piraquê-açu, entretanto, onde um forte controle do aporte fluvial dificulta a penetração das águas marinhas, apresenta as menores intensidades de corrente de enchente durante o período de elevada pluviosidade. No mês de dezembro, por exemplo, o Piraquê-açu apresentou máximas velocidades durante a vazante (0.93 m.s⁻¹ média de 0.34 m.s⁻¹), contudo, por se tratar do início do período das chuvas, a influência marinha sobre o canal fluvial era significativa, favorecendo as máximas velocidades também durante a enchente tanto no Piraquê-açu (0.73 m.s⁻¹ média de 0.28 m.s⁻¹) quanto no Piraquê-mirim (0.60 m.s⁻¹).

Durante o período de menor pluviosidade, as máximas intensidades das correntes também foram registradas na confluência estuarina, com um aumento gradual entre os meses de junho e setembro. Durante a vazante as intensidades médias variaram, respectivamente, de 0.20 e 0.35 m.s⁻¹ e durante a enchente entre 0.14 e 0.22 m.s⁻¹ em junho e setembro. Este aumento entre os meses, não foi verificado para o Piraquê-açu, o qual apresentou maiores intensidade médias em junho (0.14 m.s⁻¹ na vazante e 0.11 m.s⁻¹ na enchente) (Figura 14).

A comparação entre os dois períodos estudados, considerando os meses extremos (março e setembro) indica uma redução significativa na intensidade médias das correntes de vazante durante o período de menor pluviosidade (setembro), sendo que a confluência estuarina apresentou a menor redução (25%), quando comparada ao Piraquê-açu (78%) e ao Piraquê-mirim (87.5%). Estes percentuais também foram observados durante o período da enchente nos dois braços fluviais, porém, na seção da confluência observou-se o aumento na intensidade das correntes.

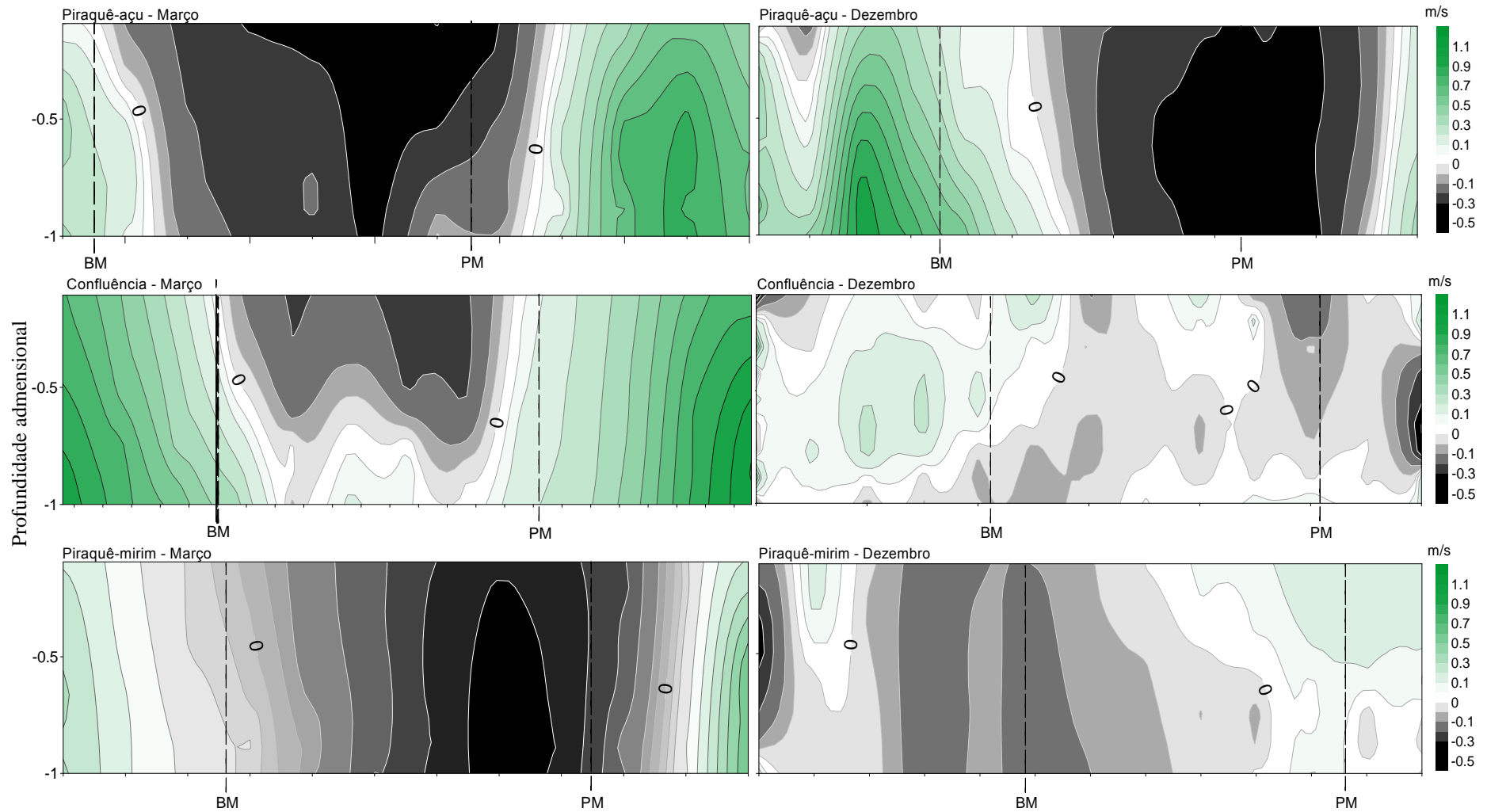


Figura 13: Velocidade do escoamento superficial em um ciclo de maré no período de elevada pluviosidade (março e dezembro de 2013) nas estações do Piraquê-açu, confluência e Piraquê-mirim (Profundidade adimensional; (-) enchente e (+) vazante); BM: Baixa-mar; PM: Preamar)

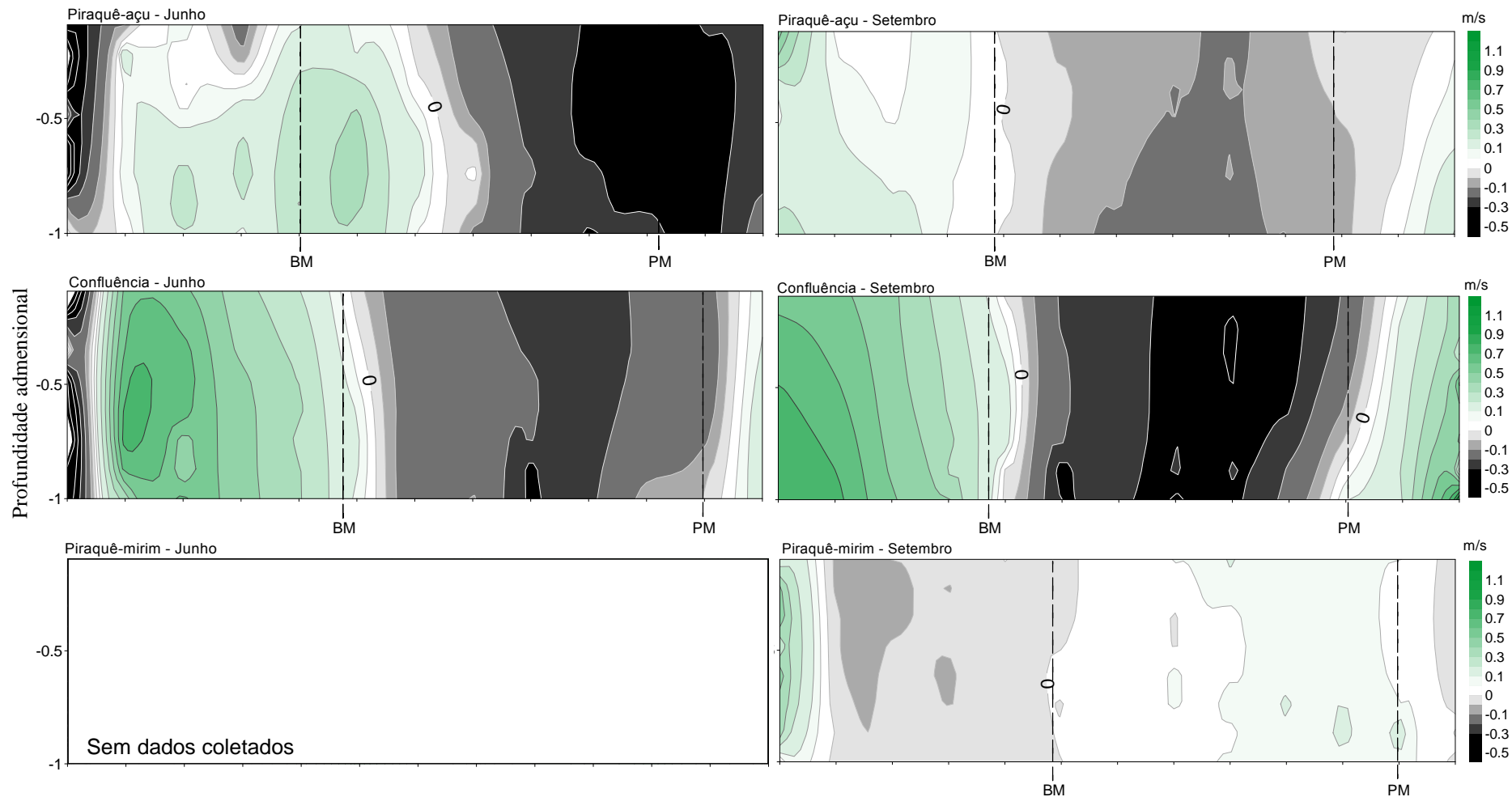


Figura 14: Velocidade do escoamento superficial em um ciclo de maré no período de baixa pluviosidade (junho e setembro de 2013) nas nas estações do Piraquê-açu, confluência e Piraquê-mirim (Profundidade adimensional; (-) enchente e (+) vazante); BM: Baixa-mar; PM: Preamar

A vazão residual ao longo de um ciclo de maré reflete a influência da sazonalidade da precipitação, com valores máximos no período de elevada pluviosidade, principalmente em março: 314.71 ton.c.m⁻¹ na confluência, 152.37 ton.c.m⁻¹ no Piraquê-açu e 20.34 ton.c.m⁻¹ no Piraquê-mirim. A proporção entre as vazões dos dois canais fluviais já foi verificada por Leite (2012), indicando que a vazão anual da bacia do Piraquê-açu (13.69 m³.s⁻¹) é cinco vezes superior a do Piraquê-mirim (2.59 m³.s⁻¹). Em dezembro, também caracterizada por elevadas pluviosidades, observou-se uma redução significativa na vazão, sobretudo na seção do Piraquê-mirim que apresentou um padrão residual negativo, típica de importação hídrica (-15.12 ton.c.m⁻¹) (Tabela 9).

No período de baixa pluviosidade a confluência e o Piraquê-açu apresentaram uma redução de 75 e 80%, respectivamente, em relação às vazões calculadas no período de elevada pluviosidade, enquanto que o Piraquê-mirim apresentou a menor redução, atingindo uma vazão residual de 8.62 ton.c.m⁻¹ no período de baixa pluviosidade.

Estas diferenças nas vazões residuais calculadas são resultados da: 1) variação da precipitação pluviométrica sobre as bacias de drenagem nos dois canais fluviais e 2) ação das correntes de maré. O primeiro fator influencia diretamente o canal do Piraquê-açu, que apresenta uma maior bacia hidrográfica (378.6 km²) e drena um maior volume de água, sobretudo no período de elevada pluviosidade. Neste período, a vazão fluvial do Piraquê-açu influencia diretamente a vazão medida na confluência estuarina.

A vazão residual do Piraquê-mirim, entretanto, reflete pouca influência da rede de drenagem fluvial sobre a seção estudada, principalmente por ser uma bacia de pequeno porte (69.4 km²). Isto favorece a maior influência das correntes de maré principalmente no período de menor pluviosidade (2.1 mm em junho e 38.4 mm em setembro), ou início das chuvas, como em dezembro (128.2 mm em 7 dias antecedentes a coleta), quando ocorre o influxo de águas marinhas, demonstrado pelos valores negativos de vazão. Este influxo também é favorecido pela orientação do canal fluvial em relação à costa (O), o qual é semelhante ao da confluência (O-E), como observado por Neves (2010).

Assim, a vazão fluvial de ambos os rios influenciam diretamente a vazão residual na confluência estuarina no período de elevada pluviosidade, sendo a

influência do Piraquê-açu predominante. No período oposto, entretanto, as seções da confluência e do Piraquê-mirim são fortemente controladas pela influência das correntes de maré, as quais direcionam o fluxo de água para o continente, causando a redução da vazão residual.

Tabela 9: Variação média da vazão residual e vazões de entrada e saída no SEPAPM

Estação / Período amostral	Confluência			Piraquê-açu			Piraquê-mirim		
	Q Entrada	Q Saída	Q residual	Q Entrada	Q Saída	Q residual	Q Entrada	Q Saída	Q residual
Março	-93.41	408.12	314.71	-142.97	295.34	152.37	-144.06	164.40	20.34
Junho	-122.26	131.84	9.57	-64	83.20	19.20	-156.80	190.32	SD
Setembro	-208.37	277.49	69.11	-44.8	64.00	19.20	-12.33	20.95	8.62
Dezembro	-42.32	54.28	11.96	-147.2	192.00	44.80	-49.28	34.16	-15.12

As vazões estão reportadas em $m^3.c.m^{-1}$; SD: sem dados coletados

3.3.5.2 Fluxo de elementos maiores e traço na fase particulada

O transporte de material particulado em suspensão de origem fluvial é um importante vetor de transporte de elementos para região oceânica adjacente. Tipicamente, mais de 50% do Pb, Zn, Cr e Co associados ao MPS são transportados nos estuários, mesmo quando as concentrações de material particulado em suspensão nas águas são baixas (HOROWITZ, 1991). Em uma escala global, cerca de 43% de Cd e 52% de Zn ultrapassam a barreira de sedimentação representada pelos estuários e alcançam os oceanos (YEATS e BEWERS, 1983).

O transporte de elementos maiores e traço associado ao MPS variou significativamente (análise de variância, $p < 0.05$) em função da vazão hídrica, com excessão do Cd, Ni e As. O transporte de cada elemento nas seções estudadas é influenciado pelos ciclos biogeoquímicos, onde diversos processos interferem na disponibilidade e mobilidade dos elementos associados as partículas em suspensão. Nos cálculos de transporte consideraram-se somente as influências hidrológicas, não sendo abordados os processos biogeoquímicos.

No período de elevada pluviosidade, o sistema estuarino foi fortemente controlado pelo intenso regime fluvial, com máxima exportação em março, principalmente durante a vazante: Fe>Al>Mn>Zn>Cr>Ni>As>Pb>Cd. Somente o Cd

apresentou maior exportação em dezembro. A estação do Piraquê-açu apresentou o maior fluxo de exportação, sendo este aproximadamente quatro vezes maior que o do Piraquê-mirim, com um destaque para o Zn que apresentou uma taxa de exportação oito vezes maior no Piraquê-açu.

Durante o período da enchente, o transporte de elementos maiores em direção ao continente seguiu o padrão da vazante (Fe>Al>Mn), contudo, os elementos traço apresentaram um padrão diferente na importação (Cr>As>Ni>Zn>Cd >Pb).

As taxas de transporte dos elementos traço nas duas fases de maré refletem o aporte de materiais da região fluvial ou da região externa ao sistema. O Zn, por exemplo, é considerado um elemento de origem fluvial, com elevadas concentrações principalmente no Piraquê-açu, por isso, apresenta a maior taxa de exportação quando comparado aos demais elementos. Enquanto que o As, com provável origem relacionada as deposições na plataforma adjacente ao sistema estuarino, apresenta maiores taxas de importação (Tabela 10).

No período de menor pluviosidade, apesar da intensa intrusão marinha, o sistema estuarino atuou como exportador de elementos (Fe>Al>Mn>Zn>Cr>As>Pb≥Ni>Cd) durante a vazante, principalmente na confluência estuarina, que apresentou fluxo médio seis vezes maior que os dois rios. Nesta estação, o influxo de elementos foi significativo durante a enchente, sendo aproximadamente cinco vezes maior que os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim.

Tabela 10: Transporte de MPS e elementos maiores e traço (ton) no Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência do SEPAPM nas diferentes fases de maré (enchente e vazante) no período de maior (março e dezembro) e menor pluviosidade (junho e setembro de 2013)

Elemento	Confluência							
	Março		Junho		Setembro		Dezembro	
	Ench.	Vaz.	Ench.	Vaz.	Ench.	Vaz.	Ench.	Vaz.
MPS	-106.15	470.85	-76.37	179.30	-262.01	562.12	-40.99	71.17
Al	-42.66	244.80	-11.13	45.33	-74.02	369.85	-7.37	22.17
Fe	-65.09	375.56	-21.31	82.86	-133.74	658.07	-14.91	38.85
Mn	-0.91	4.93	-0.34	1.14	-1.79	8.07	-0.25	0.65
Cr	-0.10	0.63	-0.02	0.10	-0.19	0.87	-0.03	0.08
Ni	-0.02	0.17	-0.03	0.05	-0.08	0.26	-0.01	0.04
Zn	-0.13	1.04	-0.11	0.27	-0.36	1.06	-0.03	0.06
As	-0.05	0.24	-0.01	0.05	-0.11	0.52	-0.01	0.03
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.04
Pb	-0.02	0.14	-0.05	0.06	-0.04	0.18	-0.02	0.06
Piraquê-mirim								
MPS	-107.98	191.55	Sem dados		-15.16	39.82	-47.93	36.72
Al	-44.98	90.05			-3.15	16.09	-16.57	13.58
Fe	-70.38	139.15			-6.11	28.50	-27.50	23.36
Mn	-0.94	1.94			-0.07	0.33	-0.48	0.36
Cr	-0.10	0.23			-0.01	0.04	-0.09	0.06
Ni	-0.06	0.18			0.00	0.03	-0.01	0.01
Zn	-0.18	0.25			-0.01	0.04	-0.06	0.04
As	-0.05	0.10			0.00	0.02	-0.02	0.02
Cd	0.00	0.00			0.00	0.00	-0.07	0.04
Pb	-0.03	0.05			0.00	0.01	-0.08	0.05
Piraquê-açu								
MPS	-184.84	576.79	-61.57	76.64	-31.81	96.38	-178.33	419.24
Al	-110.06	401.77	-18.51	40.89	-11.55	36.82	-30.94	86.15
Fe	-178.36	637.91	-26.47	53.33	-19.48	62.09	-63.03	177.18
Mn	-2.23	6.74	-0.26	0.49	-0.22	0.69	-0.92	2.53
Cr	-0.23	0.84	-0.01	0.04	-0.03	0.08	-0.06	0.19
Ni	-0.07	0.35	0.00	0.01	-0.02	0.03	-0.11	0.28
Zn	-0.44	2.43	-0.06	0.12	-0.05	0.19	-0.09	0.17
As	-0.09	0.32	-0.01	0.02	-0.01	0.04	-0.05	0.13
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	-0.06	0.22	-0.04	0.09	-0.01	0.02	-0.03	0.08

O transporte de elementos maiores e traço está reportado em toneladas em cada fase de maré

A avaliação das três seções estudadas mostrou que a estação da confluência apresentou as maiores variações nas taxas de exportação, ao longo do ciclo

hidrológico de Al (14.79 - 295.83 ton.c.m⁻¹), Fe (23.94 - 524.33 ton.c.m⁻¹), Mn (0.39 - 6.28 ton.c.m⁻¹), Cr (0.04 - 0.68 ton.c.m⁻¹) e As (0.01 - 0.41 ton.c.m⁻¹), cujos extremos ocorreram em dezembro e setembro, respectivamente. A estação do Piraquê-açu apresentou as maiores variações somente para Ni (0.00 - 0.28ton.c.m⁻¹) e Zn (0.05 - 1.99 ton.c.m⁻¹), ambos em junho e março respectivamente. E, na estação do Piraquê-mirim as taxas de exportação nos meses de coleta foram bastante semelhantes (Figura 15).

O transporte resultante médio de elementos maiores e traço durante um ciclo de maré foi máximo em direção ao oceano durante o período de elevada pluviosidade, principalmente no mês de março. O Piraquê-açu e confluência apresentaram os maiores fluxos de exportação, os quais são superiores aos do Piraquê-mirim em aproximadamente cinco vezes.

As taxas de exportação entre os meses março e dezembro, caracterizados pela maior influência da pluviosidade nos dias que antecederam a coleta, apresentaram uma redução significativa, principalmente no canal do Piraquê-mirim, que apresentou fluxos de importação dos elementos maiores e traços analisados durante o mês de dezembro, os quais foram favorecidos pela maior penetração de águas marinha ocasionadas pela menor influência da descarga fluvial.

Esta importação no Piraquê-mirim é favorecida pelo reduzido fluxo fluvial, durante o período de menor pluviosidade (junho a setembro), o qual permite a formação de uma barreira mais eficiente dos fluxos fluviais pela maré, que penetram até a montante do canal fluvial, aumentando o tempo de residência das águas na região estuarina e, portanto, a mobilidade de substâncias químicas (como será discutida no próximo capítulo).

Ao comparar os dois períodos sazonais verificou-se uma redução nas taxas de exportação a qual foi menor no Piraquê-mirim. O Piraquê-açu, entretanto, reduziu em aproximadamente 8 vezes suas taxas de exportação entre o período de maior e menor pluviosidade, a qual ocorre principalmente devido à diminuição na descarga hídrica da bacia de drenagem. Assim, apesar de ambos serem controlados pelo regime das descargas fluviais, somente as taxas de exportação do Piraquê-açu refletem o domínio fluvial, já que o Piraquê-mirim esboça uma maior influência da ação das correntes de maré.

As taxas de exportação da confluência estuarina também são influenciadas pelos processos hidrodinâmicos (correntes e ondas), principalmente no período de menor pluviosidade, já que as taxas de exportação de elementos maiores e traço foram máximas em setembro, com exceção do Zn ($0.91 \text{ ton.c.m}^{-1}$) e Cd ($0.02 \text{ ton.c.m}^{-1}$) que foram mais exportados em março e dezembro, respectivamente.

A atuação do SEPAPM como um ambiente exportador já foi descrita no estudo de MELADO (2011), que quantificou os fluxos de sal e MPS transportados durante um ciclo de maré neste sistema estuarino. Assim, tanto a descarga hídrica quanto a ação das correntes de maré são responsáveis pela exportação de elementos para a zona costeira, pois a atenuação desses parâmetros favorece a mistura da coluna d'água e, assim, diminui a eficiência da barreira geoquímica formada nas regiões estuarinas a partir da penetração das águas marinhas (MELO, 2004; DIAS, 2007; GARLIPP, 2006; SILVA, 2008).

Considera-se que o SEPAPM funciona como um importante canal de transferência de material particulado para a plataforma adjacente durante a maior parte do ano, sobretudo quando há maior influência da pluviosidade.

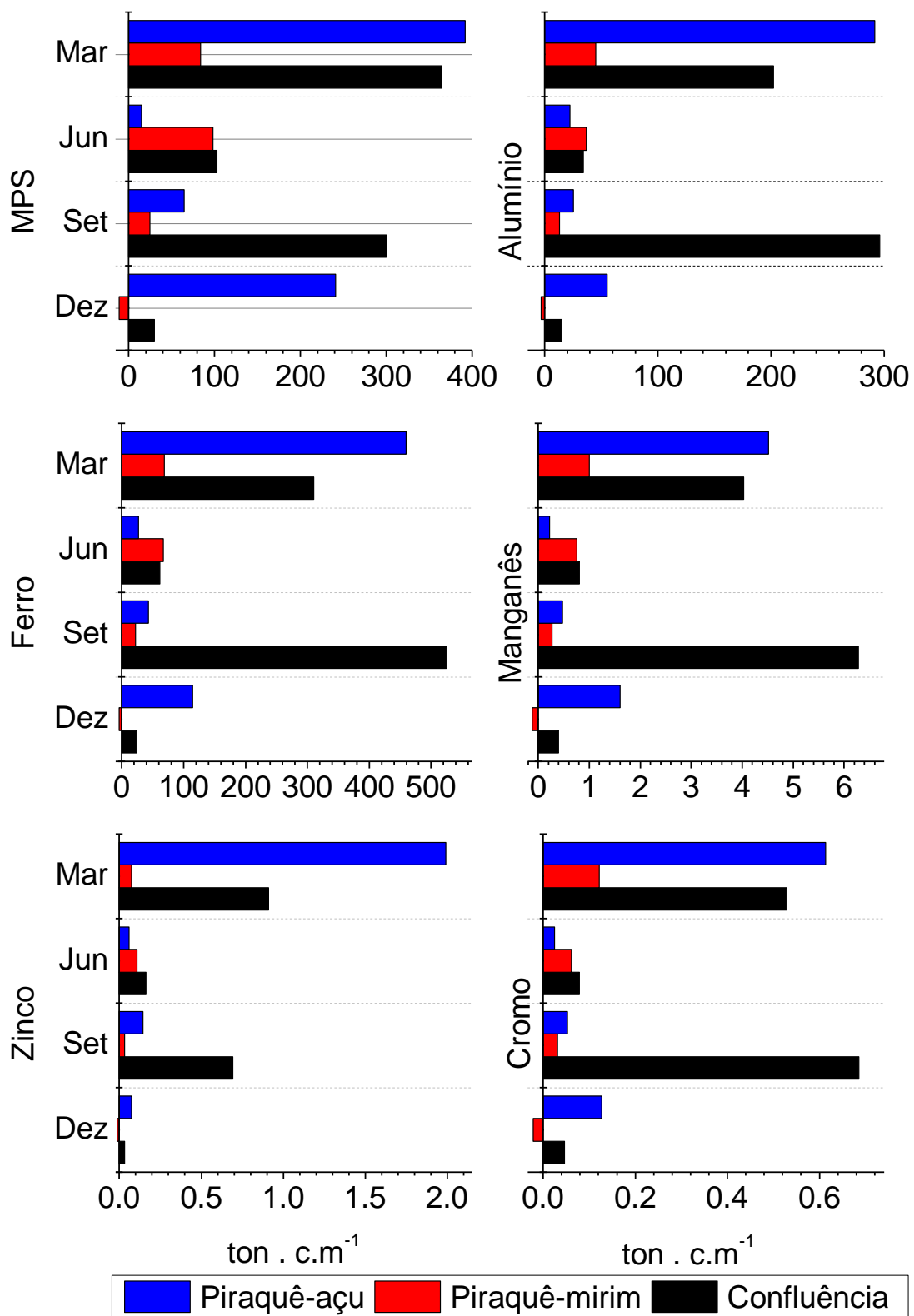


Figura 15: Transporte resultante de MPS e elementos maiores e traço durante um ciclo de maré no SEPAPM: (+): vazante; (-) enchente (continua)

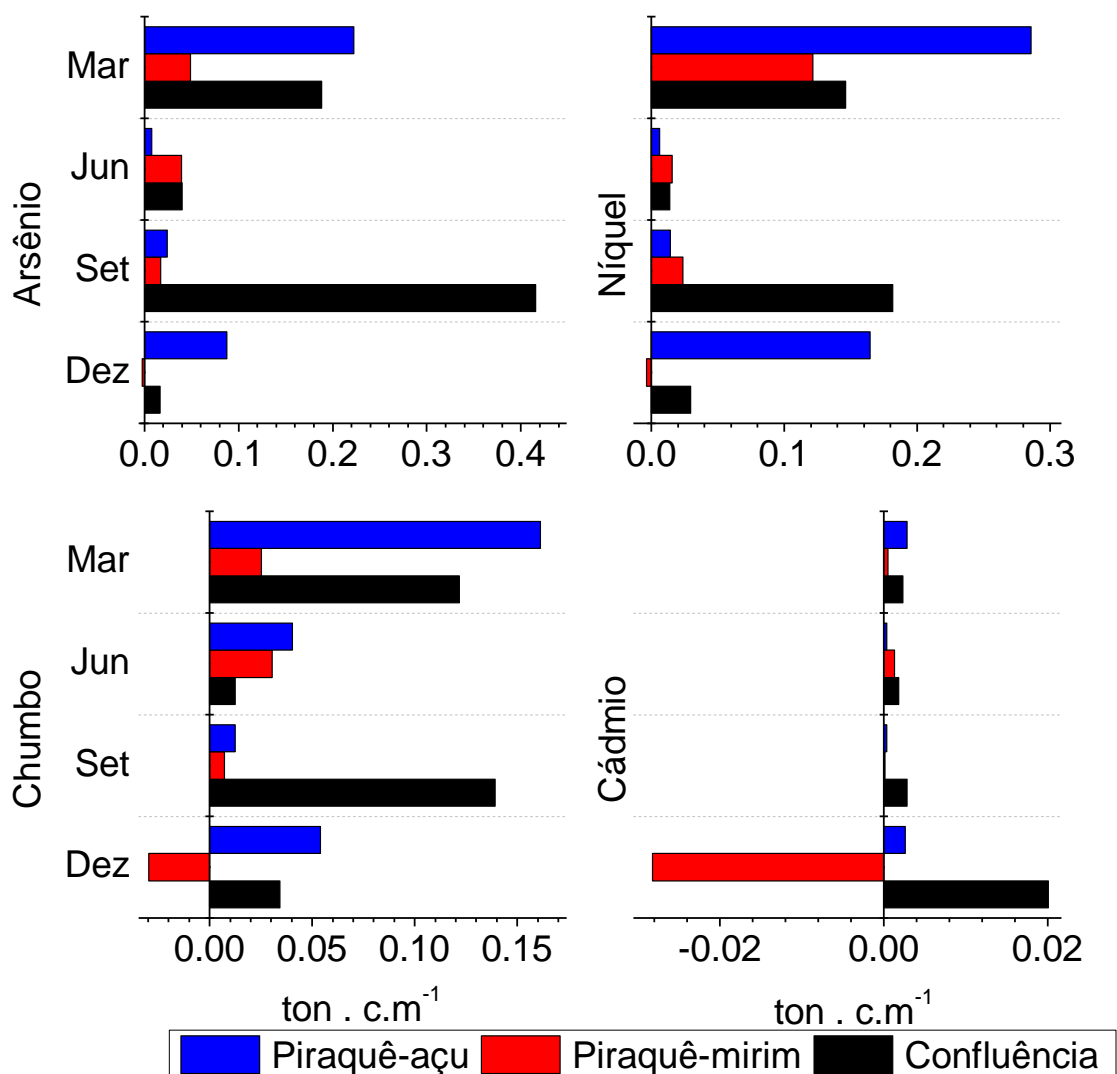


Figura 15: Transporte resultante de MPS e elementos maiores e traço durante um ciclo de maré no SEPAPM: (+): vazante; (-) enchente

3.4 CONCLUSÃO

O SEPAPM apresenta sua dinâmica controlada por duas forçantes principais: a marinha, durante o período de baixa vazão (junho e setembro/2013), quando as marés controlam a dinâmica do MPS e dos elementos maiores e traço; e pela forçante fluvial, em condições de vazão elevada (março e dezembro/2013), quando há maior aporte hídrico para a região estuarina, sendo este o fator controlador das concentrações de materiais.

No período de elevada pluviosidade o Piraquê-açu apresentou as maiores concentrações de elementos maiores e traço quando comparado ao Piraquê-mirim em função do aporte de materiais proveniente da sua maior bacia de drenagem.

A confluência estuarina apresentou maiores concentrações de elementos maiores e traço, quando comparada aos dois rios, principalmente no período de menor pluviosidade, quando há maior influência da ação das marés.

Em ambos os períodos o SEPAPM atua como exportador de materiais (MPS e elementos maiores e traço) para a região costeira adjacente, sendo esta exportação mais evidenciada no período de elevada pluviosidade, quando a descarga fluvial controla o escoamento dos materiais. O Piraquê-açu e confluência apresentaram fluxos de exportação cinco vezes superior aos do Piraquê-mirim.

CAPÍTULO 4

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO TRANSPORTE DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU/PIRAQUÊ-MIRIM

4.1 INTRODUÇÃO

As bacias de drenagem atualmente recebem um elevado aporte de descargas naturais e antrópicas (agrícolas, industriais e urbanas) que aumentam as concentrações do material particulado e dissolvido nas regiões estuarinas e, conseqüentemente, resultam em uma degradação deste ambiente (WOLLANSKI DE, 2007). Estas regiões desempenham um papel importante como exportador deste material particulado e dissolvido (principalmente nutrientes e elementos maiores e traço), oriundo das bacias de drenagem, para as regiões costeiras adjacentes (TUNCER et al, 1998, JAMES et al, 2005 e PAN e WANG, 2012). Neste sentido, alguns estudos são realizados com o intuito de compreender esse aporte continental para a zona costeira, contudo existe uma dificuldade em entender as complexas interações geoquímicas (DAVIS e KOOP, 2006) e os vários processos controladores (CLOERN, 2001) que atuam sobre a dinâmica desse material.

Nos sistemas estuarinos, a dinâmica do material particulado em suspensão pode variar em pequenas escalas espaciais e temporais, devido à interação da circulação hidrodinâmica com fortes gradientes de salinidade, sedimentos em suspensão, as concentrações de nutrientes e dos parâmetros físico-químicos (salinidade, pH e oxigênio dissolvido), além das mudanças nos ciclos de maré e nas descargas de fontes pontuais que aumentam a variabilidade destes materiais e promovem uma interpretação equivocada dos resultados (TAPPIN, 2002). No caso de sistemas estuarinos tropicais, a vazão é uma das condicionantes mais importantes, pois se relaciona às condições meteorológicas locais, que podem apresentar uma grande variabilidade anual e interanual dos índices de pluviosidade. Além disso, o fluxo de água doce e a estratificação salina gerada pela diluição da água do mar são apontados como fundamentais para a dinâmica estuarina e, em conseqüência, para os processos de transporte e mistura em seu interior.

A utilização da modelagem numérica como ferramenta para estudos sobre o comportamento hidrodinâmico e geoquímico de regiões estuarinas pode ser aplicada na simulação de processos hidrodinâmicos e de transporte de substâncias (orgânicas, inorgânicas, químicas e biológicas), e podem determinar o comportamento da bacia hidrográfica (DALRYMPLE e ZAITLIM, 1992). E o método de transporte Lagrangeano é amplamente utilizado na investigação do transporte e mistura de material em suspensão e de espécies químicas associadas nas regiões estuarinas (ZIMMERMAN, 1986; PEARSON E BARBER, 1998; INOUE e WISEMAN, 2000; THOMPSON et al. 2002; BILGILI et al, 2003).

Neste capítulo serão aplicados modelos hidrodinâmicos e de transporte Lagrangeano no Sistema Estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim (SEPAPM) a fim de entender a circulação hidrodinâmica e verificar o transporte de material particulado em suspensão em dois períodos distintos, considerando as variações da pluviosidade. Este conhecimento indicará as tendências de dispersão dos elementos maiores (Al e Fe) e traço (Mn, Zn e Cr) associados ao material particulado em suspensão, além de permitir a quantificação o tempo de residência deste material.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo será utilizado o software SisBAHia[®] (Sistema Base de Hidrodinâmica Ambiental), versão 9.0, com ênfase ao módulo Hidrodinâmico e de Transporte Lagrangeano. O SisBaHiA[®] pode ser aplicado em simulações de cenários em águas costeiras, baías, estuários, rios, canais, reservatórios, lagos ou lagoas, visando à compreensão da dinâmica de processos nestes complexos sistemas ambientais (ROSMAN, 2012).

O módulo hidrodinâmico utilizado é da linhagem FIST (Filtered in Space and Time) que representa um sistema de modelagem de corpos d'água com superfície livre, nos quais a modelagem da turbulência é baseada em técnicas de filtragem, semelhantes às empregadas na Simulação de Grandes Vórtices (LES - Large Eddy Simulation) (ROSMAN, 2012).

Para a simulação dos diferentes padrões de circulação existentes no SEPAPM foi utilizado o Modelo Hidrodinâmico 2DH, que determina para cada

intervalo de tempo as componentes das velocidades médias na vertical na direção x ($U(x, y, t)$) e y ($V(x, y, t)$) e as elevações da superfície livre, $z=\zeta(x, y, t)$.

A três equações necessárias para calcular as três incógnitas (U , V , ζ) de circulação hidrodinâmica previstas em um escoamento 2DH integrado na vertical são: Equação de quantidade de movimento 2DH para um escoamento integrado vertical na direção x e y ; e Equação da continuidade (do volume) integrada ao longo da vertical.

Os cenários foram gerados para condições típicas de marés de sizígia, em períodos diferenciados pelos índices de pluviosidade: período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013). A escolha do modelo 2DH baseou-se na baixa estratificação do sistema estuarino observada nas medições in situ e em trabalhos anteriores que descrevem esta condição (NEVES, 2010; MELADO, 2011).

O Modelo de Transporte Lagrangeano foi utilizado para a análise do transporte de materiais em suspensão na coluna d'água e para cálculo do tempo de residência destes materiais no sistema estuarino.

4.2.1 Amostragem

No SEPAPM foram realizadas amostragem de água em duas profundidades (superfície e fundo) durante o ciclo hidrológico de 2013, levando-se em consideração os diferentes índices de pluviosidade da região e a influência da maré. As campanhas foram realizadas durante a maré de sizígia, durante o período de maior pluviosidade (março/2013) e de menor (setembro/2013), coincidindo com o período equinocial.

A amostragem de água foi realizada ao longo de um ciclo de maré (13 h) com intervalo amostral de duas horas, considerando a tábua de maré local a fim de coincidir os momentos de coleta com os períodos de preamar e baixa-mar. Coletou-se aproximadamente 5 litros de água, em duas profundidade (superfície e próximo ao fundo), com o auxílio da garrafa de Van Dorn, as quais foram filtradas para determinação de material particulado em suspensão (MPS), analisados através do método gravimétrico segundo a metodologia de Strickland e Parsons (1972). Os

elementos maiores e traço foram analisados conforme EPA 3051A, por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Durante o período amostral foram realizadas medições da intensidade e direção das correntes com um ADP (Acoustic Doppler Profiler) (Sontek XR Argonaut, 1,5 MHz) a cada 15 minutos; e medições do nível da água da maré, sendo utilizado um sensor de pressão da marca Solinst Levellogger Modelo 3001, com frequência de um registro a cada 5 minutos. Estes equipamentos foram fundeados próximo ao canal estuarino, em uma profundidade média de 5 m.

4.2.2 Condições de contorno

- **Malha e domínio de modelagem**

O domínio modelado compreende o SEPAPM com uma área total de 15.114.325,883 m². A malha foi confeccionada através do programa Argus ONE Student®, utilizando-se a opção *quadmesh* para elementos quadrangulares. A malha utilizada possui 491 elementos quadrangulares, com o total de 2.435 nós (Figura 16).



Figura 16: Malha de elementos quadrangulares utilizada para aplicação do modelo hidrodinâmico SisBahia® no SEPAPM

- **Mapeamento batimétrico e rugosidade**

Os dados batimétricos utilizados na implementação do modelo foi baseado no mapa batimétrico do SEPAPM descrito por Silva (2012). Este sistema estuarino apresentou profundidade média de 3,6 m e máxima de ~14m. Os valores de amplitude de rugosidade (ϵ) foram calculados, segundo Abbot e Basco (1989), baseados no mapa de distribuição granulométrica dos sedimentos, que variam de cascalho à lama, também descritos por Silva (2012).

Considerou-se que o domínio de modelagem é caracterizado por um leito com transporte de sedimento e os valores equivalentes para esse tipo de fundo situam-se na faixa de 0.01 m a 0.05 m.

- **Constantes harmônicas**

As constantes harmônicas utilizadas para o modelo hidrodinâmico foram obtidas através do Módulo de Análise e Previsão de Maré do SisBaHiA[®], através de dados coletados por um Sensor de Pressão Solinst Levellogger Modelo 3001 fixado em uma estrutura fixa próximo ao fundo na margem esquerda do estuário. O sensor de pressão realizou medições por um período de 31 dias, registrando o nível da água em uma taxa de 1 registro a cada 5 minutos (Tabela 11).

Os módulos implementados no SisBaHiA[®] para análise e previsão das marés foram elaborados a partir das rotinas propostas por M. Foreman do *Institute of Ocean Sciences*, British Columbia, as quais também constituem a base do sistema TOGA utilizado pela Universidade de Honolulu – Hawaii para o controle de qualidade dos dados do programa GLOSS - *Global Sea Level Observing System* (ROSMAN, 2011).

Tabela 11: Constantes harmônicas obtidas pelo Módulo de Análise de maré do SisBaHiA® para 31 dias de registro na estação maregráfica temporária na margem esquerda do estuário

Constante	Periodo (s)	Amplitude (cm)	Fase (rad)	Constante	Periodo (s)	Amplitude (cm)	Fase (rad)
Mm	2380713.4	1.1	4.1	M6	14904.7	0.5	0.4
2MK5	17751.2	0.2	3.5	M8	11178.5	0.2	4.3
2MN6	14998.6	0.3	0.5	MK3	29437.7	0.8	4.7
2MS6	14732.6	0.5	0.3	MN4	22569.0	0.8	2.1
2Q1	100822.4	0.4	1.5	MNS2	47258.2	1.0	3.3
2SK5	17270.5	0.1	5.4	MO3	30190.7	0.4	1.8
2SM6	14564.4	0.4	0.9	MS4	21972.0	1.4	2.4
3MK7	12706.7	0.1	0.7	MSf	1275721.4	3.5	1.2
alpha1	104661.6	0.1	2.2	mu2	46338.3	3.7	3.1
J1	83154.5	0.3	2.1	N2	45570.1	6.7	2.1
K1	86164.1	3.2	3.6	O1	92949.6	8.8	2.0
KJ2	42316.3	1.2	3.3	OO1	80301.9	0.7	0.7
KQ1	77681.7	0.0	0.2	Q1	96726.1	2.9	1.3
L2	43889.8	2.5	2.6	S2	43200.0	24.0	2.6
M1	89399.7	1.2	1.2	S4	21600.0	0.8	3.0
M2	44714.2	46.6	2.2	SK3	28773.7	0.5	5.8
M3	29809.4	0.6	2.2	SN4	22176.7	0.7	2.9
M4	22357.1	1.8	2.1				

- **Variáveis meteorológicas**

O modelo foi alimentado com dados de precipitação das estações pluviométricas do município de Aracruz: Santa Cruz (01940002) operadas pela CPRM; e Aracruz (01940042) operada pelo INMET, para o período de 2013.

Os dados de vento não foram adicionados no modelo após serem testado alguns cenários nos quais não foram verificadas influências significativas desta forçante dentro do sistema estuarino. Por ser uma região alongada, estreita e com margens vegetadas que praticamente impedem a passagem livre do vento, a energia transferida para a coluna d'água pode ser muito pequena quando comparada as forçantes principais: onda de maré e vazão fluvial.

4.2.3 Configurações do modelo hidrodinâmico

Para todas as simulações, o intervalo de tempo dos resultados, espaciais e temporais, foi de 1800s, sendo fornecidos dois resultados para cada hora modelada, durante 2592000s ou 30 dias de simulações, a um passo de tempo de 25s.

Considerou-se os efeitos de alagamento e secamento existentes nas áreas de mangue e bancos de lama do estuário. Tais efeitos foram modelados utilizando o Método Poroso Rugoso, implementado no SisBaHiA[®].

Foram demarcados dois tipos de contorno no SEPAPM: contornos de terra ou fronteiras terrestres e o contorno de mar ou fronteira aberta representada pelo encontro da massa d'água a ser modelada com a massa d'água exterior. A fronteira terrestre correspondeu às margens do sistema estuarino, considerando que pontos com afluxo e efluxo ocorreram a montante dos afluentes: Piraquê-açu e Piraquê-mirim, sendo inseridos valores de vazão fluvial calibrados a partir de dados coletados em campo durante um ciclo de maré. Os ângulos e as cotas de alagamento da fronteira de terra foram calculados automaticamente a partir da batimetria e fisiografia do domínio fornecido.

4.2.4 Modelo de transporte Lagrangeano

Para análise do transporte de MPS e elementos maiores e traço associados, utilizou-se o módulo de transporte Lagrangeano. A Figura 17 ilustra os limites do SEPAPM que foi subdividido em seis regiões, sendo: duas regiões localizadas no estuário inferior, sob maior influência marinha correspondendo a porção entre a confluência dos rios e a jusante (Estação *Confluência* e *Foz*, respectivamente); duas estações no estuário médio, sob maior influência da maré, correspondendo a porção intermediária, sendo uma no Piraquê-açu (*PA-F*) e outra no Piraquê-mirim (*PM-F*); e duas estações no estuário superior sob maior influência fluvial do rio Piraquê-açu (*PAM*) e do Piraquê-mirim (*PMM*). Em cada região utilizou-se os valores das concentrações médias de MPS coletadas *in situ* para os dois períodos analisados (Tabela 12). Em todas as simulações, as partículas foram distribuídas uniformemente no domínio usando 2 m de espaçamento nas direções Norte-Sul e

Leste-Oeste e o lançamento foi realizado simultaneamente nas seis regiões durante o período de preamar.

Foi lançado um total de 101.632 partículas, subdivididas nas seis regiões do SEPAPM. A posição das partículas foi registrada a cada 30 minutos e as transferências serão apresentadas ao longo do primeiro ciclo de maré (preamar, vazante, baixa-mar e enchente) após o lançamento, e em três instantes no intervalo de: um dia, sete dias e quinze dias nos momentos de preamar.

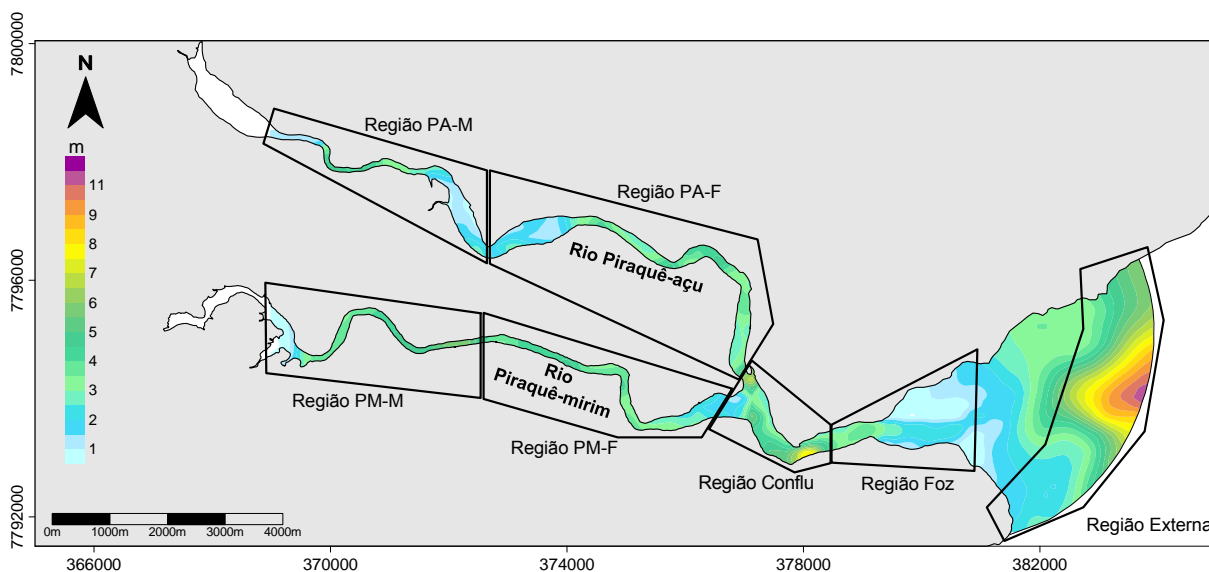


Figura 17: Mapa batimétrico do SEPAPM adaptado de Silva (2010) e regiões do estuário subdivididas para análise do transporte de MPS

Tabela 12: Concentrações médias de MPS coletadas "in situ" para os períodos analisados

Estação	Latitude	Longitude	Concentração MPS (mg.L^{-1})*	
			Março	Setembro
Confluência	7793553,61m S	377366,13m E	32.39	21.51
Foz	7793221,95m S	378276,11m E	47.43	21.43
PA-F	7796428,15m S	376217,96m E	50.40	26.18
PA-M	7798671,43m S	368670,00m E	26.25	8.26
PM-F	7794496,52m S	374794,85m E	27.13	45.66
PM-M	7794992,18m S	369277,78m E	38.50	4.36

*MPS determinado por filtração e gravimetria quantificado e discutido no capítulo anterior

Cenários considerando a influência do oceano também foram simulados com o objetivo de verificar a influência da região externa sob o SEPAPM, com momentos de lançamento de partículas iniciais nas duas fases de maré (preamar e baixa-mar) (Figura 17). Nesta região, onde não ocorreu amostragem, considerou-se uma concentração do MPS de 50.00 mg.L^{-1} , correspondente ao maior valor observado no sistema estuarino.

As partículas lançadas podem ser interpretadas como traçadores que são passivamente transportados conforme a dinâmica das massas d'água. As simulações calcularam a trajetória e a quantidade das partículas lançadas, os quais foram utilizados para calcular as probabilidades de troca do sistema estuarino com a região costeira adjacente.

As partículas que extrapolam os limites da região modelada permitem o registro do tempo de residência, e este valor é calculado a partir da posição inicial de lançamento da partícula, sendo possível estipular o tempo de residência do material particulado em suspensão no sistema estuarino.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Validação do modelo hidrodinâmico

A calibração do modelo hidrodinâmico objetivou representar adequadamente a elevação da coluna d'água e as intensidades das correntes em dois cenários: 1) período de maior pluviosidade (março de 2013); 2) menor pluviosidade (setembro de 2013), os quais correspondem as séries temporais de maré e as vazões fluviais afluentes ao estuário.

Os dados de elevação e correntes de maré (componente longitudinal "u" e transversal "v") foram tratados estatisticamente para verificar a variação entre as séries de dados medidos e modelados nas estações do Piraquê-açu (PA) e Piraquê-mirim (PM), e estão expostos na Tabela 13. Neste canal estuarino o fluxo longitudinal, representado pela componente "u", que durante a vazante é positiva para leste, é mais representativo que o fluxo transversal (componente "v", positiva para o norte).

O resultado gerado pelo modelo para o SEPAPM pode ser considerado satisfatório, pois os valores simulados para as estações de amostragem localizadas

nos dois braços fluviais reproduzem os padrões hidrodinâmicos do sistema estuarino, considerando os objetivos do estudo. As faixas de erros da elevação e das intensidades das correntes apresentaram-se menor que 5 e 20%, respectivamente, as quais são consideradas aceitáveis para as regiões costeiras, conforme descrito por Cawley e Hartnett (1992).

A relação entre a elevação do nível de água medida e modelada apresentou uma correlação forte (0.98), assim como a componente "u": 0.88 e 0.89 no Piraquê-açu e 0.94 e 0.76 no Piraquê-mirim, durante o período de elevada e menor pluviosidade, respectivamente. Portanto, considera-se uma satisfatória calibração tanto para a maré quanto para a componente longitudinal.

As menores correlações entre a componente "v" medida e modelada, principalmente no Piraquê-mirim em setembro (0.54) não compromete a calibração do modelo, pois as intensidades desta componente apresentam baixos valores. A menor influência da componente "v" já foi descrita por Oliveira (2010), que observou valores máximos próximo a 0.017 m.s^{-1} . Assim, considera-se que a componente "u", a qual apresenta fortes correlações, apresenta a maior influência nas intensidades das correntes no sistema estuarino.

Após a validação do modelo hidrodinâmico, os padrões de circulação no SEPAPM foram apresentando em cenários temporais em intervalos que representam a hidrodinâmica local em um ciclo completo de maré em períodos com diferentes pluviosidades (Figura 18 e 19).

Tabela 13: Comparações entre os valores de elevações e corrente de maré (componentes u e v) medidas utilizando um ADP nas três estações de amostragem (Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) durante um ciclo de maré e os valores modelados pelo SisBahia[®] no SEPAPM

		N	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Variância	Intervalo de confiança (95%)		R ²
								Inferior	Superior	
	Elevação medida	342	0.94	2.74	1.92	0.49	0.24	1.87	1.97	0.982
	Elevação modelada	342	1.11	2.44	1.74	0.34	0.12	1.70	1.77	
Março	u -PA medido	26	-0.41	0.86	0.08	0.39	0.15	-0.07	0.24	0.884
	u -PA modelado	26	-0.30	0.45	0.03	0.25	0.06	-0.07	0.14	
	v -PA medido	26	-0.18	0.19	-0.01	0.12	0.01	-0.05	0.04	0.818
	v -PA modelado	26	-0.06	0.08	0.00	0.05	0.00	-0.01	0.02	
	u -PM medido	26	-0.53	0.59	-0.03	0.33	0.11	-0.17	0.10	0.946
	u -PM modelado	26	-0.33	0.31	0.02	0.20	0.04	-0.11	0.06	
	v -PM medido	26	-0.11	0.07	0.00	0.05	0.00	-0.02	0.02	0.735
	v -PM modelado	26	-0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	-0.00	0.00	
Setembro	u -PA medido	26	-0.10	0.12	0.05	0.07	0.01	-0.01	0.05	0.890
	u -PA modelado	26	-0.12	0.10	0.07	0.09	0.01	-0.01	0.06	
	v -PA medido	26	-0.07	0.07	0.00	0.06	0.00	-0.03	0.02	0.703
	v -PA modelado	26	-0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	-0.01	0.01	
	u -PM medido	26	-0.08	0.09	0.02	0.05	0.00	-0.01	0.04	0.767
	u -PM modelado	26	-0.14	0.08	0.06	0.08	0.01	-0.02	0.05	
	v -PM medido	26	-0.09	0.07	-0.01	0.04	0.00	-0.02	0.01	0.541
	v -PM modelado	26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Os resultados simulados demonstram que no período de elevada pluviosidade, a influência da descarga fluvial controla a intensidade das correntes, sendo estas máximas no momento da vazante, sobretudo no Piraquê-açu. A penetração de águas marinhas durante a enchente, com maiores intensidades de corrente, é evidenciada no Piraquê-mirim, principalmente no período com menor pluviosidade, quando há uma ampla redução na descarga fluvial.

A confluência e a foz do estuário, assim como as regiões que apresentam um estreitamento da largura do canal, apresentam as maiores intensidades de corrente nos dois períodos de maré (0.55 m.s^{-1} na enchente e 0.71 m.s^{-1} na vazante). Esta influência do afunilamento fluvial já foi retratada por Oliveira (2010) em seu estudo utilizando o modelo Regional Ocean Modeling System (ROMS) aplicado neste estuário.

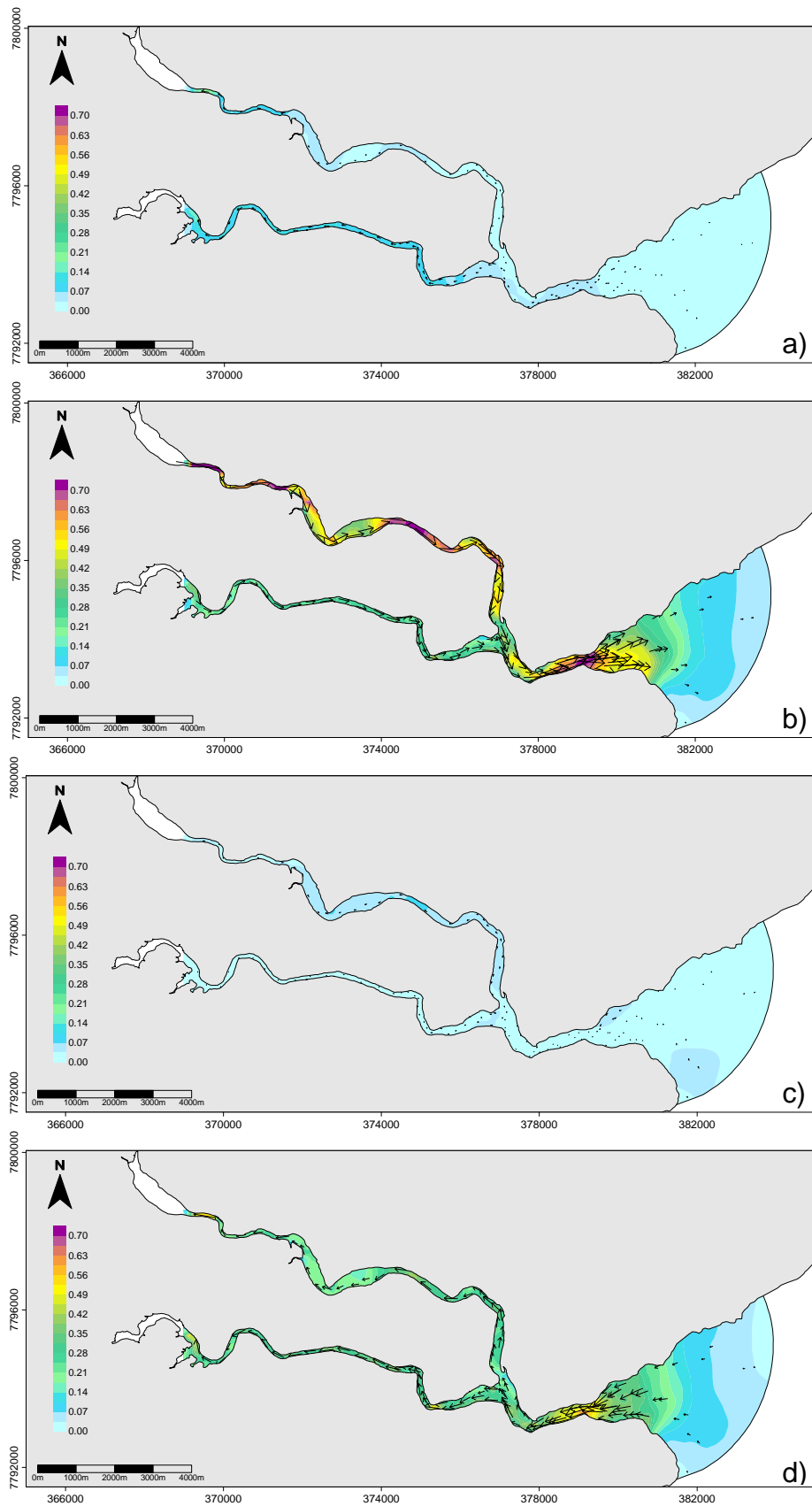


Figura 18: Intensidade da corrente modelada ($m.s^{-1}$) em um ciclo de maré (13h) de sizígia do SEPAPM no período de elevada pluviosidade (março/2013): a) preamar; b) vazante; c) baixa-mar; d) enchente

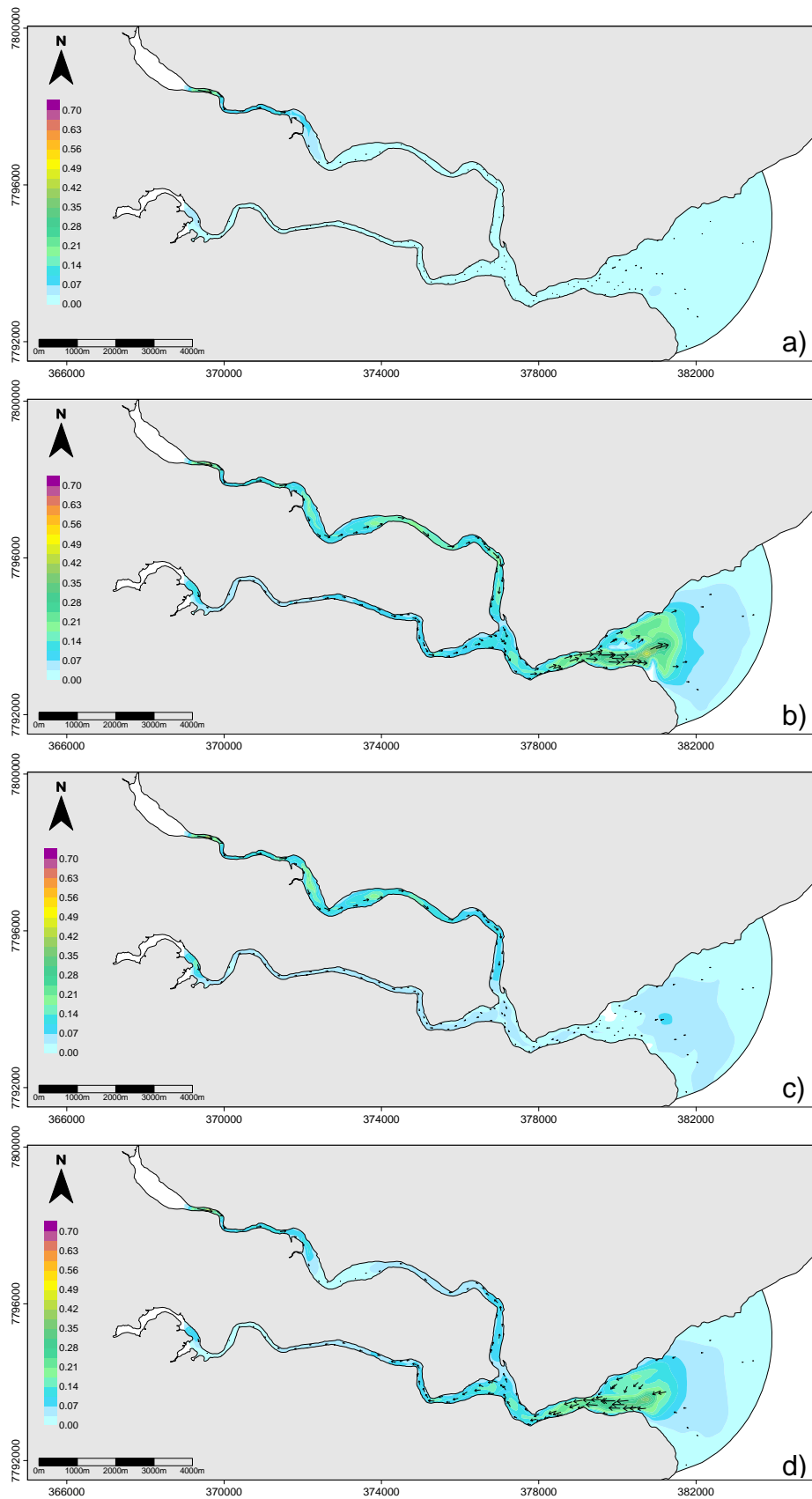


Figura 19: Intensidade da corrente modelada ($m.s^{-1}$) em um ciclo de maré (13h) de sizígia do SEPAPM no período de menor pluviosidade (setembro/2013): a) preamar; b) vazante; c) baixa-mar; d) enchente

4.3.2 Padrões de transporte modelados no SEPAPM

A Figura 20 resume o transporte das partículas entre as regiões do sistema estuarino e a região costeira adjacente, sendo que as figuras 19 a e b correspondem ao momento inicial do lançamento na preamar no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente.

A distribuição dos materiais particulados no SEPAPM está relacionada à influência da maré e da descarga fluvial. Em escala de poucas horas, as diferentes fases da maré, promovem a mistura das partículas carregadas pelos dois cursos fluviais: 1) durante a vazante e baixa-mar, há maior influência da drenagem dos rios sobre a confluência e foz, ocorrendo a renovação das águas desta região, sobretudo no período de elevada pluviosidade (Figura 20 c a f); 2) na fase da enchente e preamar, a mistura das partículas na confluência favorece a transferência de características do Piraquê-açu para o Piraquê-mirim, e o contrário, pela influência das marés sobre a região fluvial (Figura 20 g a j). Esta transferência é mais evidenciada no período de elevada pluviosidade quando, em escala de dias, as partículas do Piraquê-açu avançam em direção a montante do Piraquê-mirim (Figura 20 m). Esta intrusão no Piraquê-mirim é favorecida por sua menor descarga fluvial, por sua morfologia menos meandrante e por sua maior profundidade, o que ocasiona nas fases de enchente maiores intensidade de corrente de maré (média de 0.32 m.s^{-1}).

Este aporte de material proveniente do Piraquê-açu soma-se aos materiais presentes na região PM-M, que não são exportados do sistema. Verificou-se que ao longo dos 15 dias simulados não houve alteração na porcentagem de partículas lançadas nesta região (Figura 20 o), o que indica uma menor capacidade de transporte desta região. A morfologia meandrante da região PM-M, com menor profundidade (média de 1m) e mais larga que o curso fluvial do Piraquê-mirim pode favorecer a redução nas intensidades das correntes (enchente e vazante), e com isso, promover a intensa deposição de material em suspensão.

Os cenários modelados correspondem a um período de amostragem que representou um padrão sazonal típico da descarga fluvial, condicionada pelos índices de pluviosidade próximos as normais climatológicas. Sob tais condições, as partículas são transportadas em direção a confluência e foz estuarina, sendo o

transporte mais efetivo realizado pelo Piraquê-açu, o qual apresenta maior descarga fluvial e, por isso, sua renovação parcial das águas ocorre em dois ciclos de maré (1 dia lunar) (Figura 20 k-l).

No intervalo de 7 e 15 dias após o início da simulação, verifica-se que as partículas são exportadas para a região adjacente ao estuário em ambos os períodos, principalmente as lançadas na região da confluência e foz (Figura 20 m a p). As partículas das regiões dos cursos fluviais, contudo, no período de elevada pluviosidade, misturam-se principalmente no Piraquê-mirim, onde existem condições favoráveis para sua deposição, dentre elas, a descarga fluvial aproximadamente 5 vezes menor que a do Piraquê-açu (LEITE, 2012), o que possibilita a maior influência das correntes de maré. No período oposto, menor pluviosidade, este padrão de influência do Piraquê-açu sobre o Piraquê-mirim não é verificado. Neste caso, o menor volume hídrico fluvial, permite uma uniformidade na ação das correntes em ambos os rios, favorecendo que a carga transportada por ambos seja misturada na confluência, onde há intensa ação das correntes e, posteriormente, exportada.

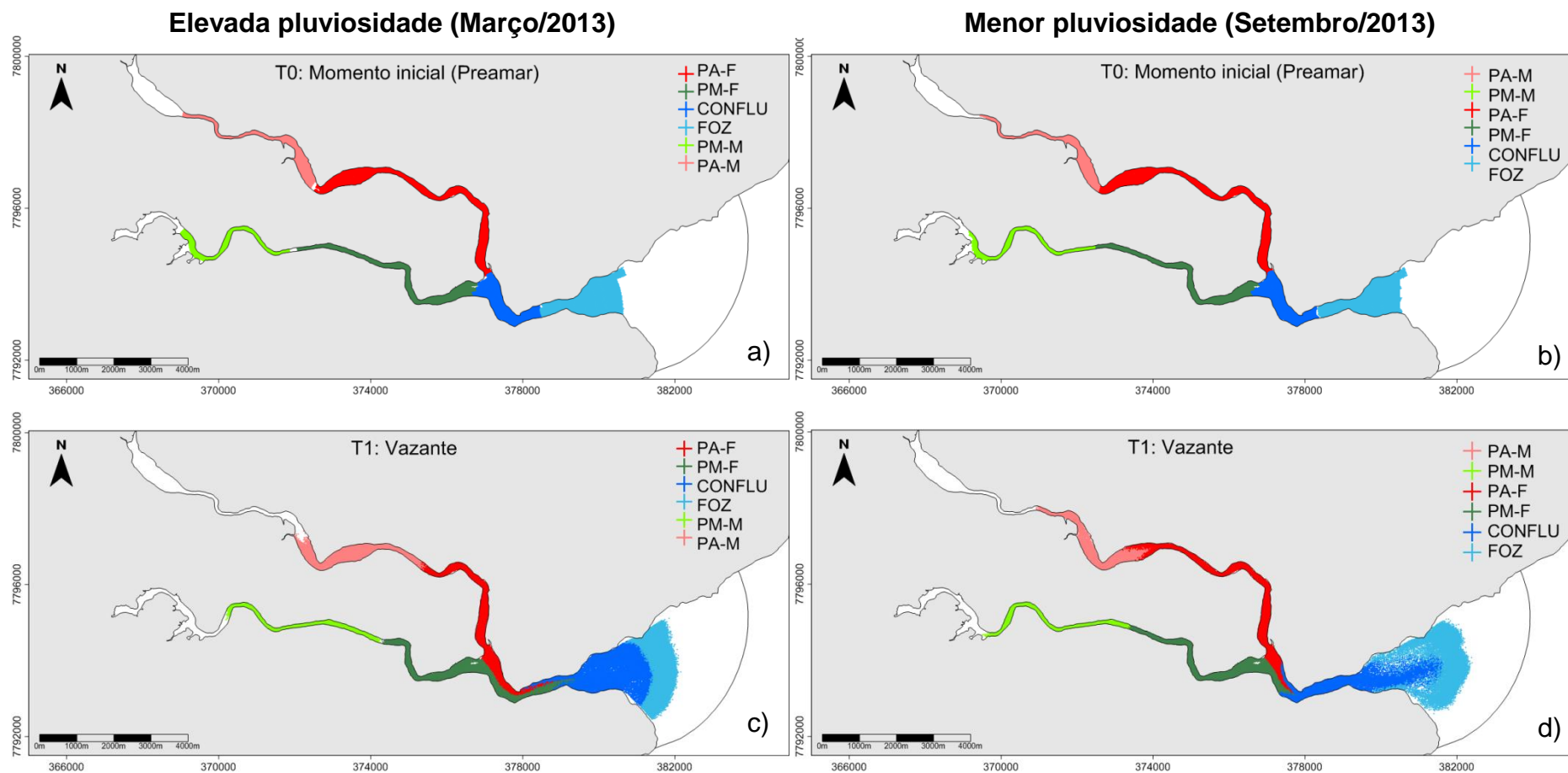


Figura 20: Cenários temporais de dispersão de partículas no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente: a, b) momento inicial de dispersão das partículas; c,d) dispersão durante a vazante; e, f): dispersão durante baixa-mar; g, h) dispersão durante a enchente; i, j) dispersão durante a preamar; k, l) dispersão após 1 dia lunar (24h50min); m, n) dispersão após 7 dias; o,p) dispersão após 15 dias (continua)

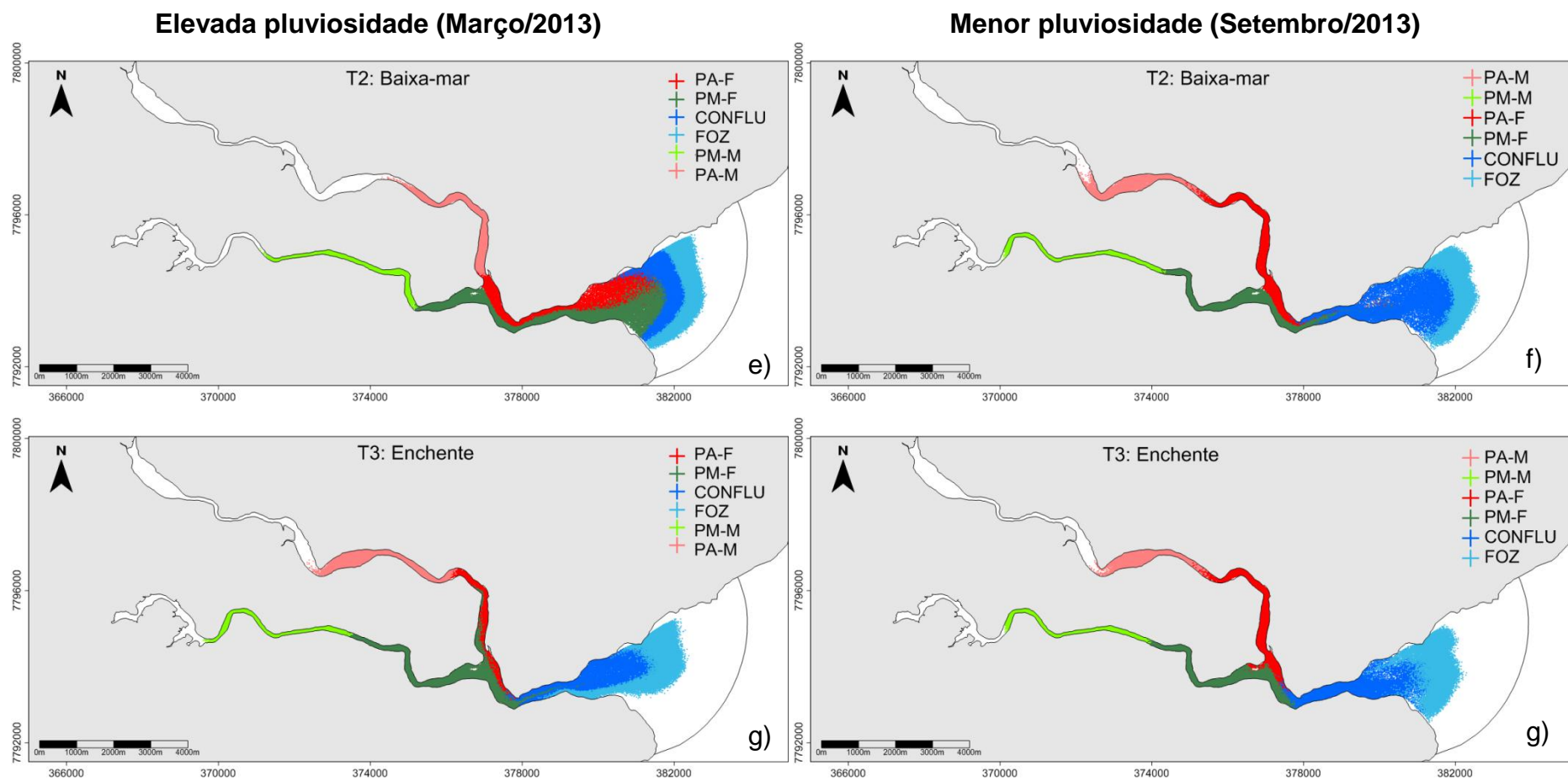


Figura 20: Cenários temporais de dispersão de partículas no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente: a, b) momento inicial de dispersão das partículas; c,d) dispersão durante a vazante; e, f): dispersão durante baixa-mar; g, h) dispersão durante a enchente; i, j) dispersão durante a preamar; k, l) dispersão após 1 dia lunar (24h50min); m, n) dispersão após 7 dias; o,p) dispersão após 15 dias (continua)

Elevada pluviosidade (Março/2013)

Menor pluviosidade (Setembro/2013)

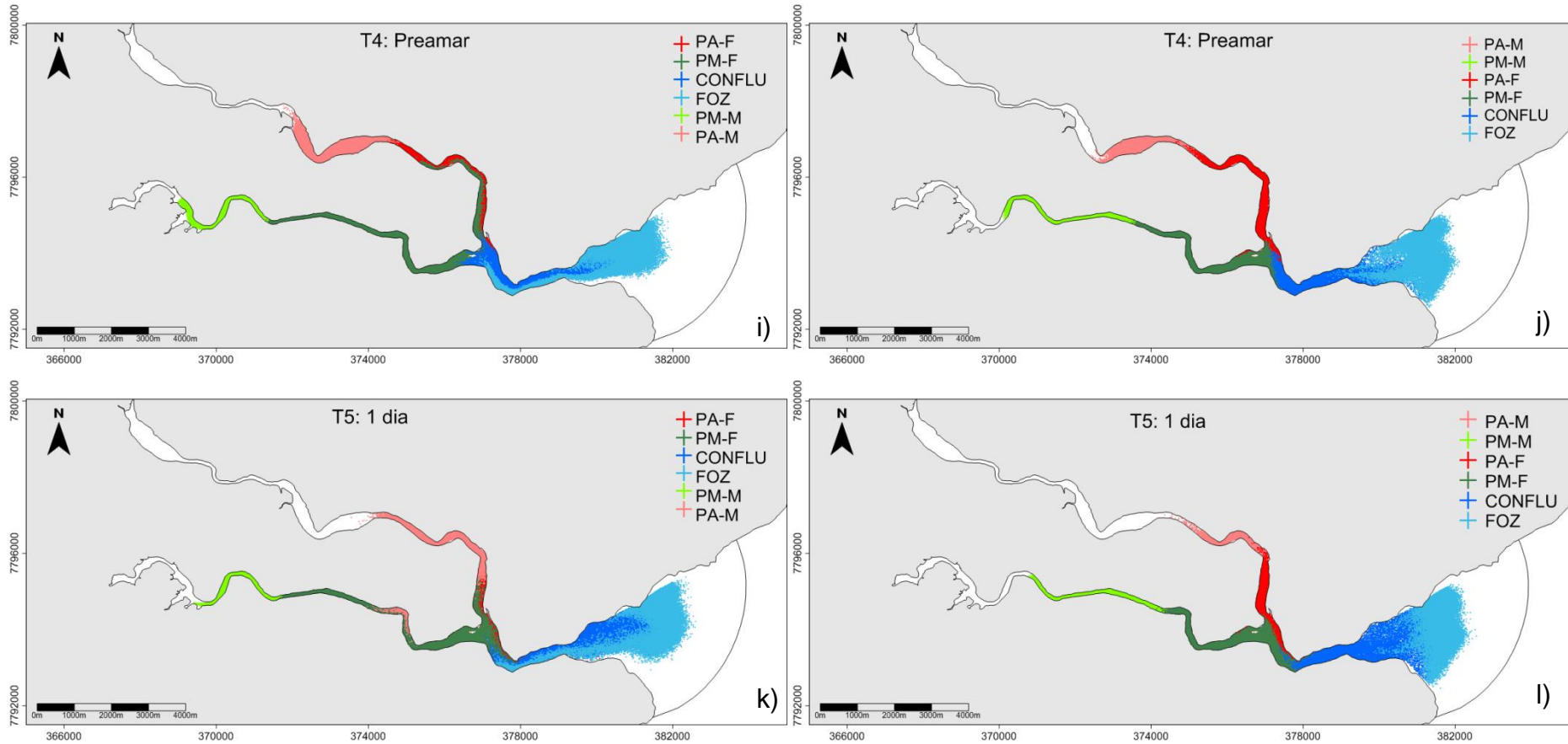


Figura 20: Cenários temporais de dispersão de partículas no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente: a, b) momento inicial de dispersão das partículas; c,d) dispersão durante a vazante; e, f): dispersão durante baixa-mar; g, h) dispersão durante a enchente; i, j) dispersão durante a preamar; k, l) dispersão após 1 dia lunar (24h50min); m, n) dispersão após 7 dias; o,p) dispersão após 15 dias (continua)

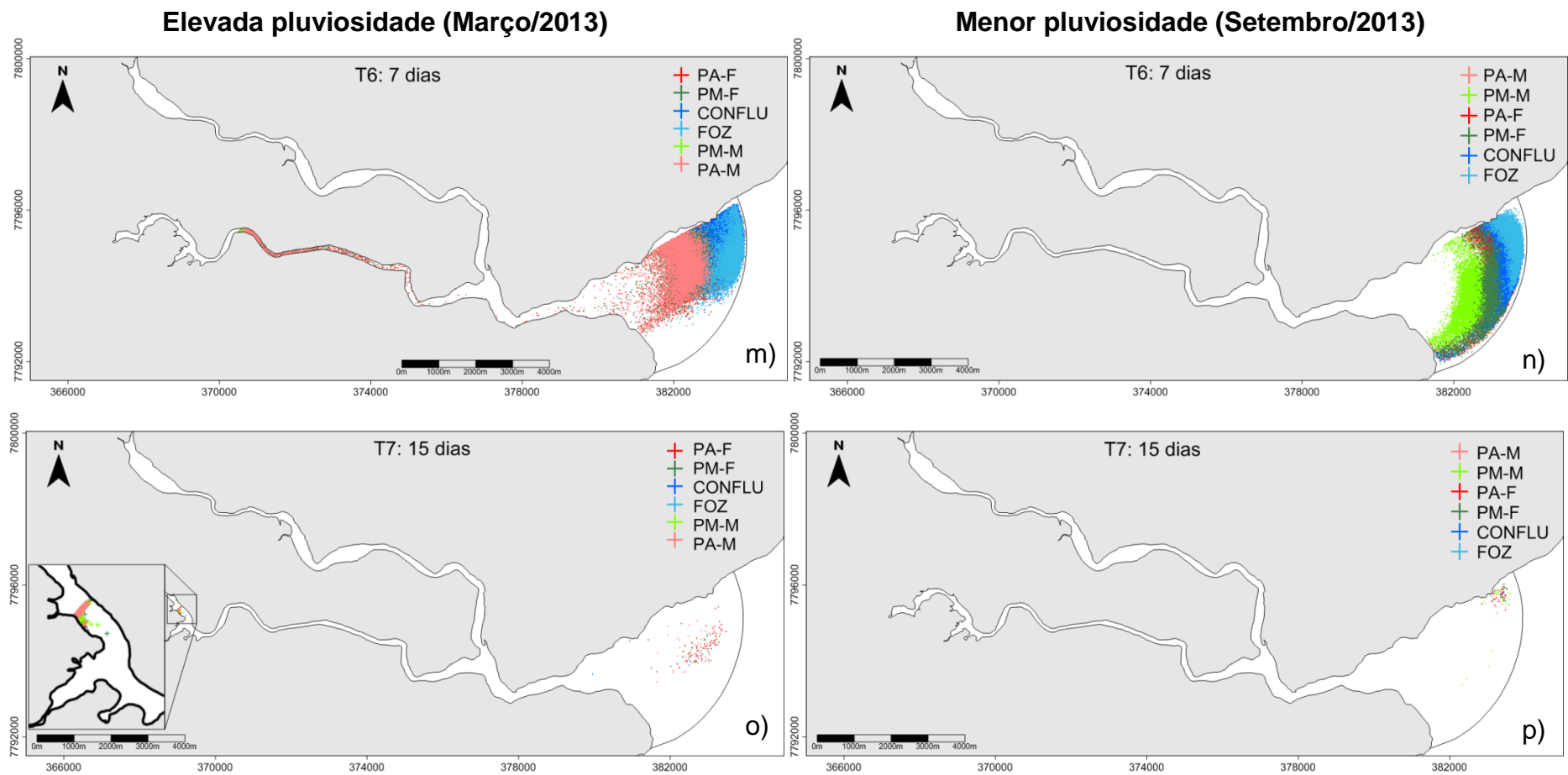


Figura 20: Cenários temporais de dispersão de partículas no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013), respectivamente: a, b) momento inicial de dispersão das partículas; c,d) dispersão durante a vazante; e, f): dispersão durante baixa-mar; g, h) dispersão durante a enchente; i, j) dispersão durante a preamar; k, l) dispersão após 1 dia lunar (24h50min); m, n) dispersão após 7 dias; o,p) dispersão após 15 dias

Para verificar os efeitos da vazão fluvial e da forçante das marés nas previsões de transferência das partículas, a Figura 21 apresenta as taxas de transporte de partículas para cada região, e o transporte resultante do SEPAPM, durante 30 ciclos de maré.

Durante o período de elevada pluviosidade, o Piraquê-mirim apresenta menor exportação das partículas lançadas nas suas regiões (55.86% no PM-F e exportação nula no PM-M), enquanto que o Piraquê-açu apresenta as maiores taxas (92.31% no PA-F e 78.93% no PA-M). O padrão de exportação total das partículas apresentou a seguinte taxa: Conflu→Foz→PA-F>PA-M>PM-F.

No período de menor pluviosidade a taxa de exportação das partículas foi semelhante para todas as regiões, ocorrendo a exportação total ao longo dos 30 ciclos de maré. No entanto, a ordem de exportação diferenciou-se: Conflu→Foz→PA-F→PM-F→PA-M→PM-M.

As regiões do sistema estuarino apresentam significativas taxas de transferência de partículas após o 20º ciclo de maré, para ambos os períodos, sendo que neste momento a região da confluência e foz exportou 99.99% das partículas lançadas. A exportação destas regiões inicia-se a partir do 8º ciclo de maré, em função da maior proximidade com a região externa, onde as partículas ultrapassam o domínio modelado.

A quantidade de partículas que permaneceram dentro do sistema corresponde a 21.94% no período de elevada pluviosidade e apenas 0.02% de menor pluviosidade. Esta retenção de partículas durante o período de elevada pluviosidade, ocorre devido à transferência de materiais para o Piraquê-mirim, influenciado, sobretudo, pelos efeitos residuais de alguns fatores, como diferenças significativas na descarga fluvial e a distância que as partículas atingem durante as fases de enchente da maré. Neste contexto, desconsiderando a descarga fluvial, os efeitos em curto prazo (ciclo de maré) são preponderantes na transferência de materiais de uma região para outra.

Os resultados modelados definem as características de transferência de materiais do SEPAPM para a região costeira adjacente sob condições típicas. Assim, esta abordagem tem aplicabilidade potencial para simular processos de mistura no SEPAPM além de realizar previsões em longo prazo considerando parâmetros ecológicos ou contaminantes neste sistema.

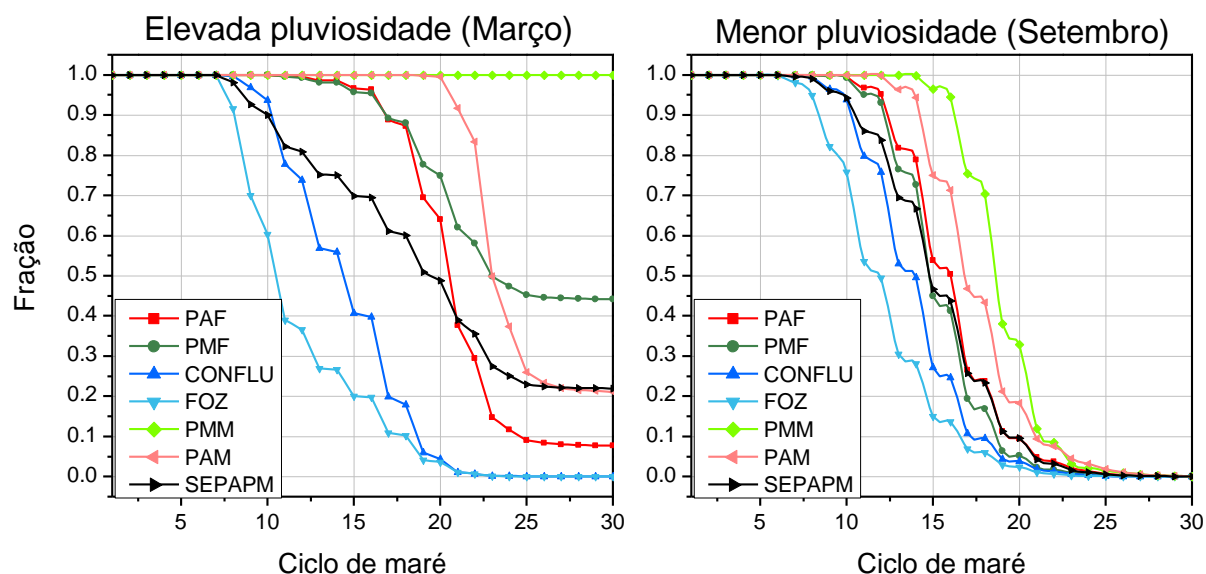


Figura 21: Transporte de partículas nas 6 regiões e a resultante no SEPAPM em períodos influenciados por diferentes níveis de pluviosidade

4.3.2.1 Transporte de elementos maiores e traço no SEPAPM

No modelo de transporte utilizado neste estudo as reações biogeoquímicas não serão consideradas. Neste sentido, o transporte das espécies químicas apresenta uma abordagem limitante, porém, permite a visualização de tendências de transporte e dispersão. Esta abordagem conservativa ilustra a movimentação das partículas pela forçante de maré, que promoverá a sua mistura e distribuição em direção a região fluvial ou marinha. A previsão de poluentes não conservativos é mais complexa, pois as concentrações decrescem em função da mistura e do tempo (DYER, 1973).

A Figura 22 apresenta a taxa resultante de transporte dos elementos maiores (Al e Fe) e traço (Mn, Zn e Cr) associado ao material particulado em suspensão no sistema estuarino, as quais foram calculadas a partir das concentrações destes elementos na coluna d'água (superfície e fundo) durante o período de preamar nas seis regiões de lançamento (Tabela 14). A escolha destes elementos baseou-se na sua abundância em todo o sistema estuarino.

Tabela 14: Concentrações médias dos elementos maiores e traço (mg.L^{-1}) no SEPAPM nos dois períodos analisados ($n=6$)

Elementos (mg.L^{-1})	Elevada pluviosidade (Março)	Menor pluviosidade (Setembro)
	Média	Média
Al	9.044±1.623	4.658±1.125
Fe	11.984±2.096	8.048±1.915
Mn	0.230±0.062	0.120±0.023
Cr	0.018±0.006	0.013±0.003
Zn	0.032±0.008	0.024±0.005

Durante o período de elevada pluviosidade, as concentrações dos elementos maiores e traço associados ao MPS são significativamente mais elevadas que no período de menor pluviosidade. Esta comparação considera a padronização da concentração de MPS no sistema estuarino, ou seja, para as mesmas concentrações de material particulado, as concentrações de espécies químicas associadas podem ser diferentes.

As taxas de exportação dos elementos maiores e traço apresentam o mesmo padrão da exportação do MPS. Apesar das diferenças nas concentrações, o padrão de exportação ocorre semelhante para ambos os períodos, havendo uma redução significativa dos elementos a partir do 10º ciclo de maré. Contudo, no período de menor pluviosidade, a exportação total dos elementos ocorre a partir do 20º ciclo de maré, enquanto que neste mesmo instante, no período de elevada pluviosidade, ainda há retido no sistema: 4.42 mg.l^{-1} de Al, 5.85 mg.l^{-1} de Fe, 0.02 mg.l^{-1} de Zn e 0.01 mg.l^{-1} Cr. Neste período não houve exportação total destes materiais ao longo do tempo modelado (30 ciclos), havendo uma retenção de: 1.98 mg.l^{-1} de Al, 2.63 mg.l^{-1} de Fe e 0.01 mg.l^{-1} de Zn e Cr.

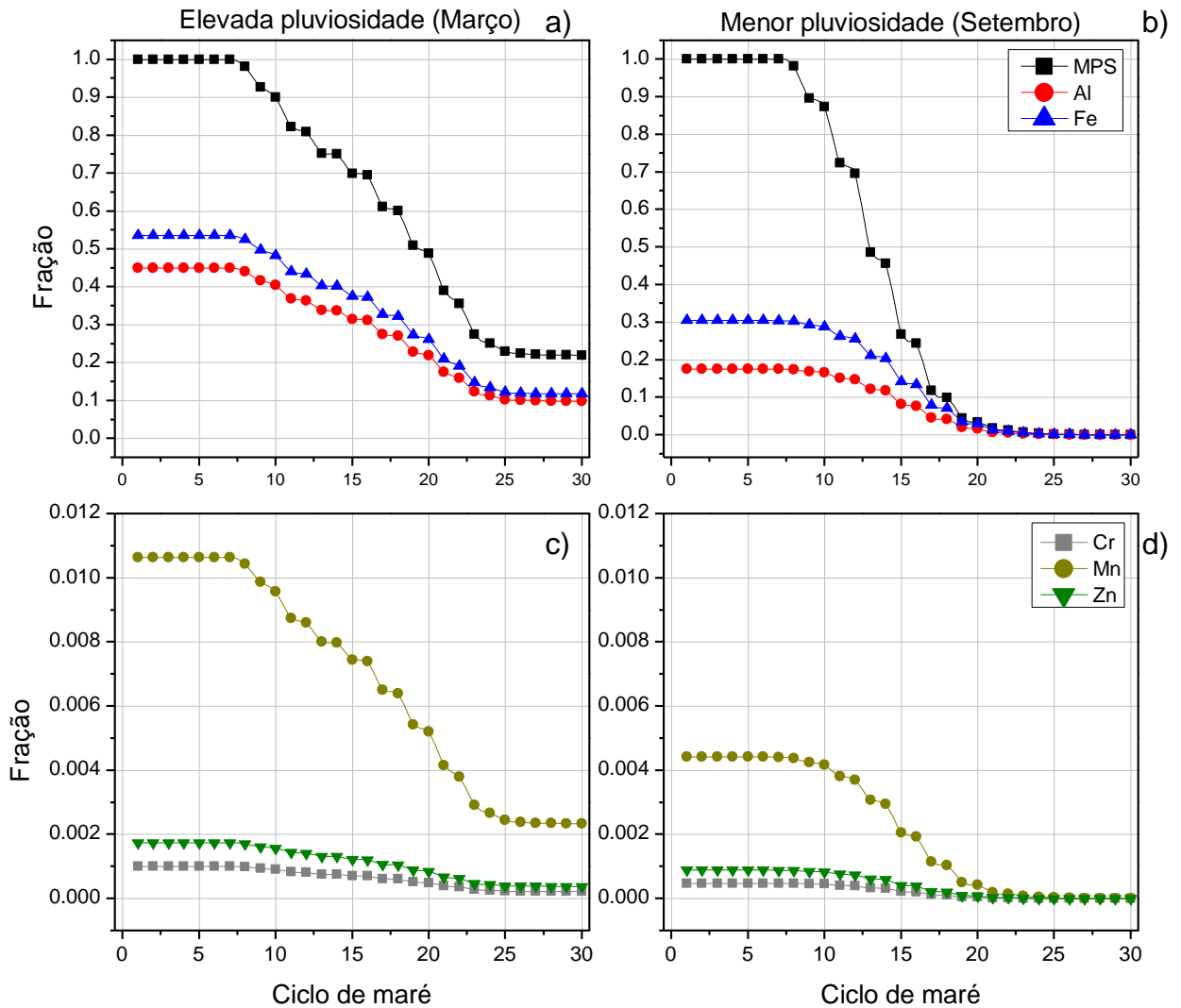


Figura 22: Taxa resultante de transporte dos: a,b) elementos maiores (Al e Fe) e MPS; c,d) e traço (Mn, Zn e Cr) associado ao material particulado em suspensão no SEPAPM no período de maior (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013)

4.3.2.2 Transporte de MPS da região externa ao SEPAPM

Para avaliar a influência da região oceânica sob o SEPAPM foram realizados quatro cenários de dispersão de materiais (ou poluentes conservativos) proveniente da região externa ao sistema estuarino, considerando que as partículas foram lançadas durante: Cenário A - baixa-mar; Cenário B - preamar (ambos no período de elevada pluviosidade); Cenário C - baixa-mar; e Cenário D - preamar (ambos no período de menor pluviosidade). A Figura 23 mostra o momento inicial de contato da nuvem de partículas no sistema estuarino para os quatro cenários modelados.

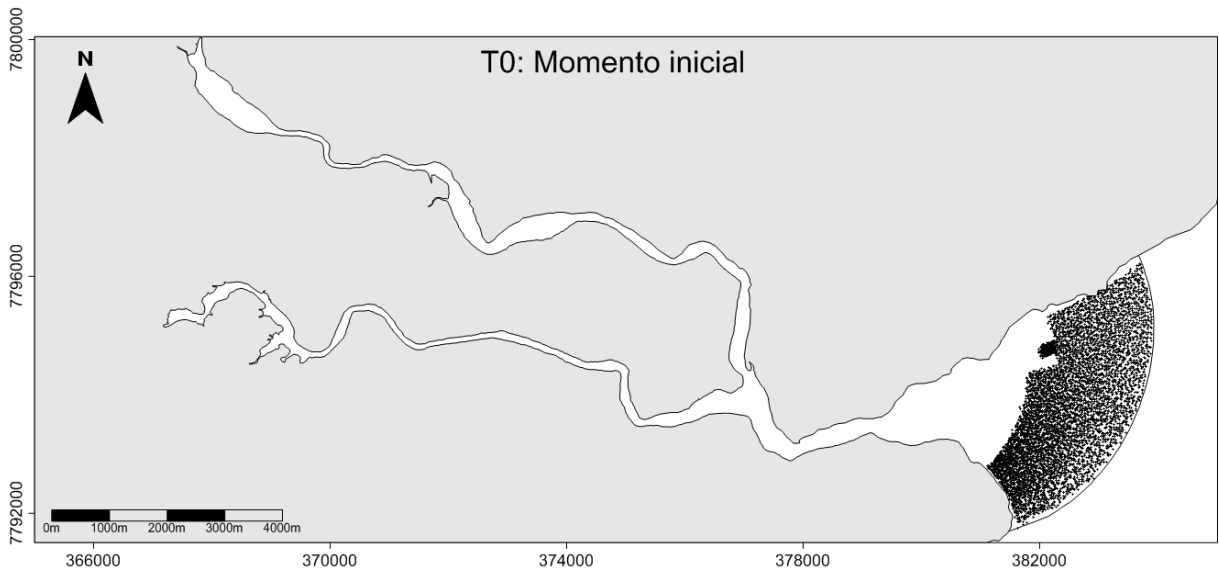


Figura 23: Momento inicial de lançamento da nuvem de partículas da região externa ao SEPAPM para os quatro cenários modelados

A posição das partículas foi registrada a cada 30 minutos e as transferências estão apresentadas ao longo dos dois primeiros ciclos de maré, considerando as estofas de preamar e baixa-mar, após o lançamento; e após sete e quinze dias nos momentos de preamar ou baixa-mar, coincidindo com o período de lançamento. As Figuras 24 e 25 resumem o transporte das partículas lançadas na região externa ao SEPAPM no período de elevada e menor pluviosidade, respectivamente.

A análise dos cenários indica que a dispersão das partículas ocorre nos primeiros ciclos de maré, desconsiderando a fase de lançamento e as diferenças na pluviosidade, contudo, esta forçante sazonal influencia os limites de penetração da nuvem de partículas no sistema estuarino.

A nuvem de materiais flui pelo canal mais profundo, localizado na margem esquerda do estuário, em direção ao Piraquê-mirim, em ambos os períodos sazonais. No período de elevada pluviosidade, entretanto, esta penetração é mais evidenciada que no período oposto, o que pode estar associado diretamente as maiores intensidades de corrente durante a enchente.

Deve-se considerar também a presença de barras arenosas na foz do SEPAPM, observada durante a amostragem, a qual pode influenciar a penetração da nuvem de materiais no sistema, principalmente no período de menor pluviosidade, quando a barra apresenta-se mais exposta.

A comparação entre os quatro cenários indica que a penetração de materiais no SEPAPM é mais evidenciada quando o contato com a região estuarina ocorre durante a baixa-mar (Figura 24 a - e; 25 a- e), isto porque há uma maior influência da força da maré, durante a fase da enchente, sobre o sistema estuarino. Quando o contato ocorre no período da preamar, as intensas velocidades de corrente da vazante contribuem para a dispersão das partículas, reduzindo consideravelmente a carga de materiais que pode fluir posteriormente em direção ao estuário (Figura 24 b - f; 25 b - f).

A dispersão da nuvem após 7 dias é mais evidenciada no período de menor pluviosidade, correspondendo à menor penetração das partículas durante os primeiros ciclos de maré (Figura 25 i - j). Neste período, não foram verificadas partículas dentro da região modelada após 15 dias (Figura 25 k - l), diferentemente do período de elevada pluviosidade (Figura 24 k - l).

As partículas provenientes da região externa ao entrar no domínio do sistema estuarino apresentam padrões diferenciados de dispersão da nuvem, ocasionados pelas diferenças nas intensidades das correntes. No período de elevada pluviosidade há maior dispersão da nuvem a qual flui em direção ao sistema, enquanto que no período de menor pluviosidade a exportação ocorre em um menor intervalo de tempo, pois a nuvem é mais concentrada próxima a fronteira aberta.

Elevada pluviosidade (Março/2013)

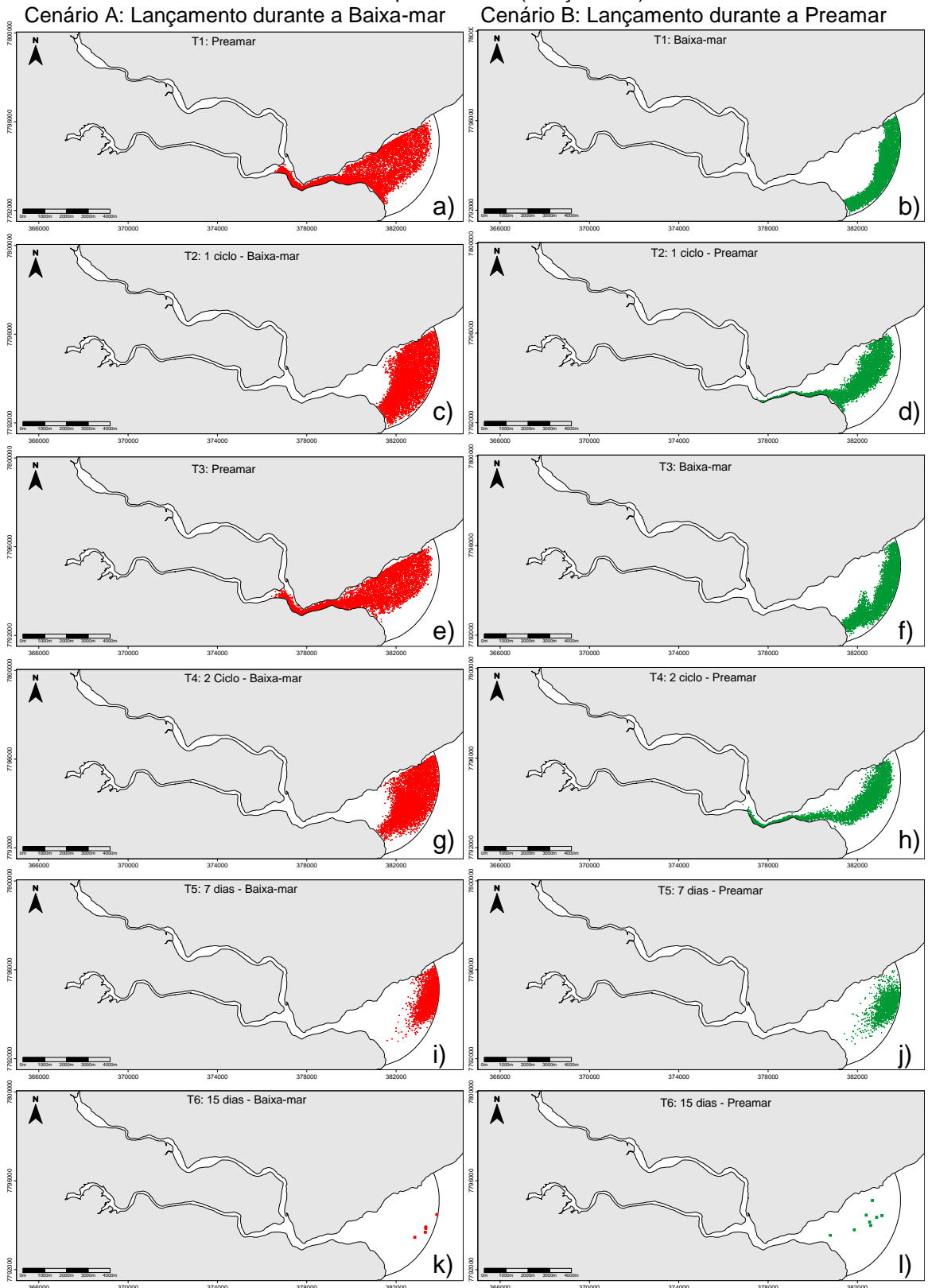


Figura 24: Cenários temporais de dispersão de partículas provenientes da Região Externa ao SEPAPM durante o período de elevada pluviosidade (março/2013), lançadas durante a baixa-mar e preamar, respectivamente: a, b) preamar e baixa-mar; c, d) após 1º ciclo de maré (12h50min); e, f) preamar e baixa-mar; g, h) após 2º ciclo de maré (24h50min); i, j) após 7 dias; k, l) após 15 dias

Menor pluviosidade (Setembro/2013)

Cenário C: Lançamento durante a Baixa-mar

Cenário D: Lançamento durante a Preamar

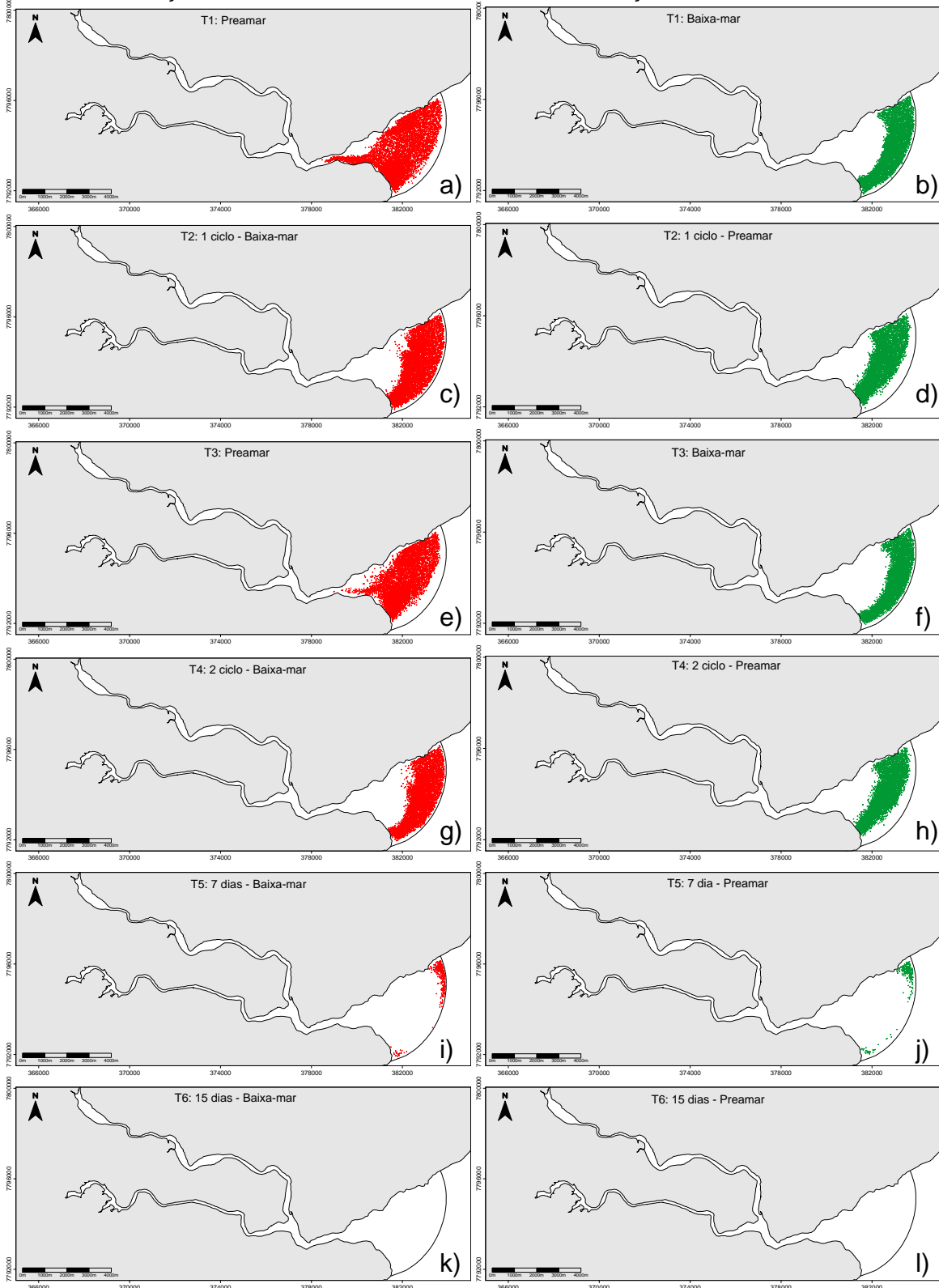


Figura 25: Cenários temporais de dispersão de partículas provenientes da Região Externa ao SEPAPM durante o período de menor pluviosidade (setembro/2013), lançadas durante a baixa-mar e preamar, respectivamente: a, b) preamar e baixa-mar; c, d) após 1º ciclo de maré (12h50min); e, f) preamar e baixa-mar; g, h) após 2º ciclo de maré (24h50min); i, j) após 7 dias; k, l) após 15 dias

As trajetórias das partículas provenientes da região externa ao SEPAPM também pode ser apresentada estatisticamente através da probabilidade de ocorrência, considerando transporte advectivo-difusivo deste material ao longo do domínio. Esta probabilidade é baseada na condição de que em cada instante modelado a partícula irá manter-se ou mover-se dentro do domínio. Assim, se as condições iniciais são conhecidas, é possível prever estatisticamente a distribuição das partículas em qualquer momento, como já realizado em outros estuários (THOMPSON et al, 2002; BILGILI et al, 2005). A Figura 26 apresenta esta probabilidade de penetração da nuvem de partículas no sistema estuarino ao longo do período analisado (maior e menor pluviosidade), indicando sua influência sob a região estudada nas diferentes fases de maré.

A influência da nuvem proveniente da região externa sob o SEPAPM foi mais expressiva durante o período de elevada pluviosidade, havendo uma maior dispersão das partículas quando a nuvem atingiu o domínio modelado durante a baixa-mar. No período de menor pluviosidade, entretanto, a dispersão da nuvem restringiu-se a foz do sistema estuarino nas duas fases de maré (baixa-mar e preamar). Estes cenários demonstram que a região da confluência e foz é fortemente influenciada pelas correntes de maré e, até mesmo, pelos ventos (que não foram considerados nesta simulação), contudo, o aporte hídrico nos dois canais fluviais dificulta a penetração de materiais provenientes da região independente do período sazonal.

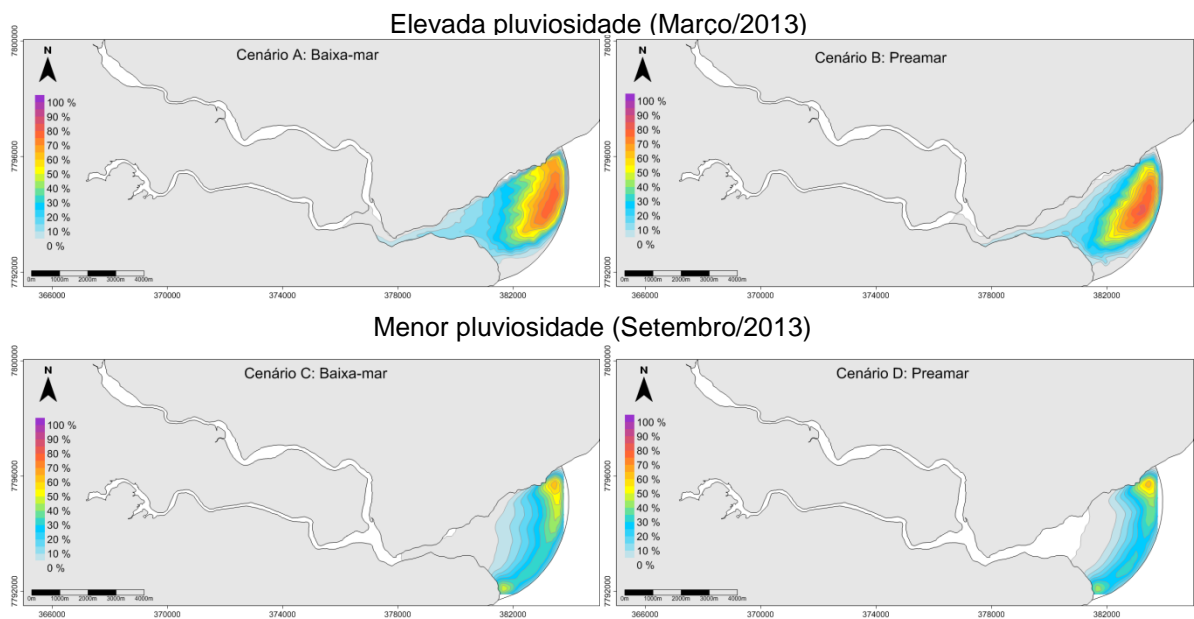


Figura 26: Probabilidade de ocorrência da nuvem de partículas proveniente da Região Externa ao SEPAPM em diferentes fases de maré (Baixa-mar e Preamar) para o período de elevada (março/2013) e menor pluviosidade (setembro/2013)

4.3.3 Tempo de residência do material particulado no SEPAPM

Os ambientes estuarinos estão sujeitos a diversos processos físicos, químicos e biológicos que podem alterar o tempo de residência (TR) do material particulado em suspensão, e de espécies químicas associadas. Por exemplo, durante os períodos de alta descarga fluvial, o tempo de residência do MPS dentro do sistema estuarino dura poucas horas (DYER, 1995), ou pode variar de dias a anos na coluna d'água caso não haja eventos extremos que intensifiquem a energia dentro do ambiente (DYER, 1995; TURNER e MILLWARD, 2000).

A determinação do tempo de residência possibilita estimar a escala de tempo e de transporte, e assim, determinar a capacidade de depurar contaminantes lançados e definir áreas de maior ou menor estagnação. O tempo de residência no SEPAPM se baseou: 1) nas partículas presentes no sistema estuarino no momento inicial da modelagem, que são transportadas via advecção e difusão turbulenta (transporte Lagrangeano) e mudam sua posição a cada instante modelado; 2) quando estas partículas extrapolam a área modelada, ou seja, ultrapassam a fronteira aberta, há o cálculo do tempo de residência, considerando-se a posição inicial de lançamento da partícula dentro do estuário.

O tempo de residência médio da água dentro do SEPAPM, considerando as seis regiões, variou entre 154.28 ± 0.73 e 180.04 ± 0.28 horas no período de maior e menor pluviosidade, respectivamente. A região da confluência (164.81 ± 0.31 e 158.11 ± 0.28 horas) e foz (130.93 ± 0.31 e 136.58 ± 0.30 horas) não apresentou variações significativas entre os dois períodos analisados, principalmente por sua proximidade com a região oceânica, o que favorece a dispersão de materiais mais rapidamente.

Os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, entretanto, apresentam diferenças significativas no TR durante o período de elevada pluviosidade (Figura 27a). As partículas lançadas no Piraquê-açu apresentaram um TR aproximadamente duas vezes superior (218.29 ± 0.49 horas) ao do Piraquê-mirim (113.01 ± 0.71 horas). Este maior TR das partículas lançadas no Piraquê-açu está relacionado à transferência de materiais deste rio para a região a montante do Piraquê-mirim, em função das suas características batimétricas e morfológicas. Por isso, na região a montante do Piraquê-mirim, observa-se os máximos valores de TR no sistema estuarino (361 horas).

Esta região pode ser mais impactada, em função das baixas renovações de água. Entende-se, desta forma, que esta região é mais vulnerável a deposição de sedimento e de espécies químicas associadas, quando comparada as outras regiões do sistema estuarino. Grilo (2014) observou sinais de aporte de esgoto doméstico em sedimentos nesta região, os quais podem ter sido transferidos do Piraquê-açu ou da confluência, e, ao atingir a região a montante, foi depositado sendo preservado no sedimento por um maior período de tempo.

No período de menor pluviosidade, o TR entre os dois cursos não apresentou ampla variação (191.16 ± 0.21 horas no Piraquê-açu e 190.66 ± 0.22 horas no Piraquê-mirim). Neste período verificou-se que o TR da região a montante do Piraquê-mirim também foi maior (221.39 ± 0.28 horas) que as demais regiões do sistema estuarino, reafirmando a maior vulnerabilidade desta área (Figura 27b).

De um modo geral, o tempo médio de residência do material particulado lançado nas seis regiões do sistema estuarino é controlado principalmente pela descarga fluvial e pela amplitude das marés. Contudo, o tempo de residência no Piraquê-mirim, também é influenciado pela morfologia do canal, pois, na região próxima a confluência, onde o canal é mais retilíneo e mais profundo, há intenso

escoamento das águas pela ação das marés, diminuindo o tempo de residência desta região; enquanto que na região a montante, onde há meandramento e menor profundidade, há maior permanência de materiais quando comparada as outras regiões do sistema.

O tempo de residência dos elementos maiores e traço associados ao MPS devem variar sazonalmente em função da disponibilidade de MPS e das reações biogeoquímicas que controlam suas concentrações. As espécies químicas mais reativas devem apresentar menor tempo de residência (dias a semanas) que as menos reativas (semanas a meses). Neste contexto, a maior precisão do tempo de residência dos elementos maiores e traço associados ao MPS no SEPAPM poderá ser melhor calculada quando houver grandes conjuntos de dados espaciais e temporais.

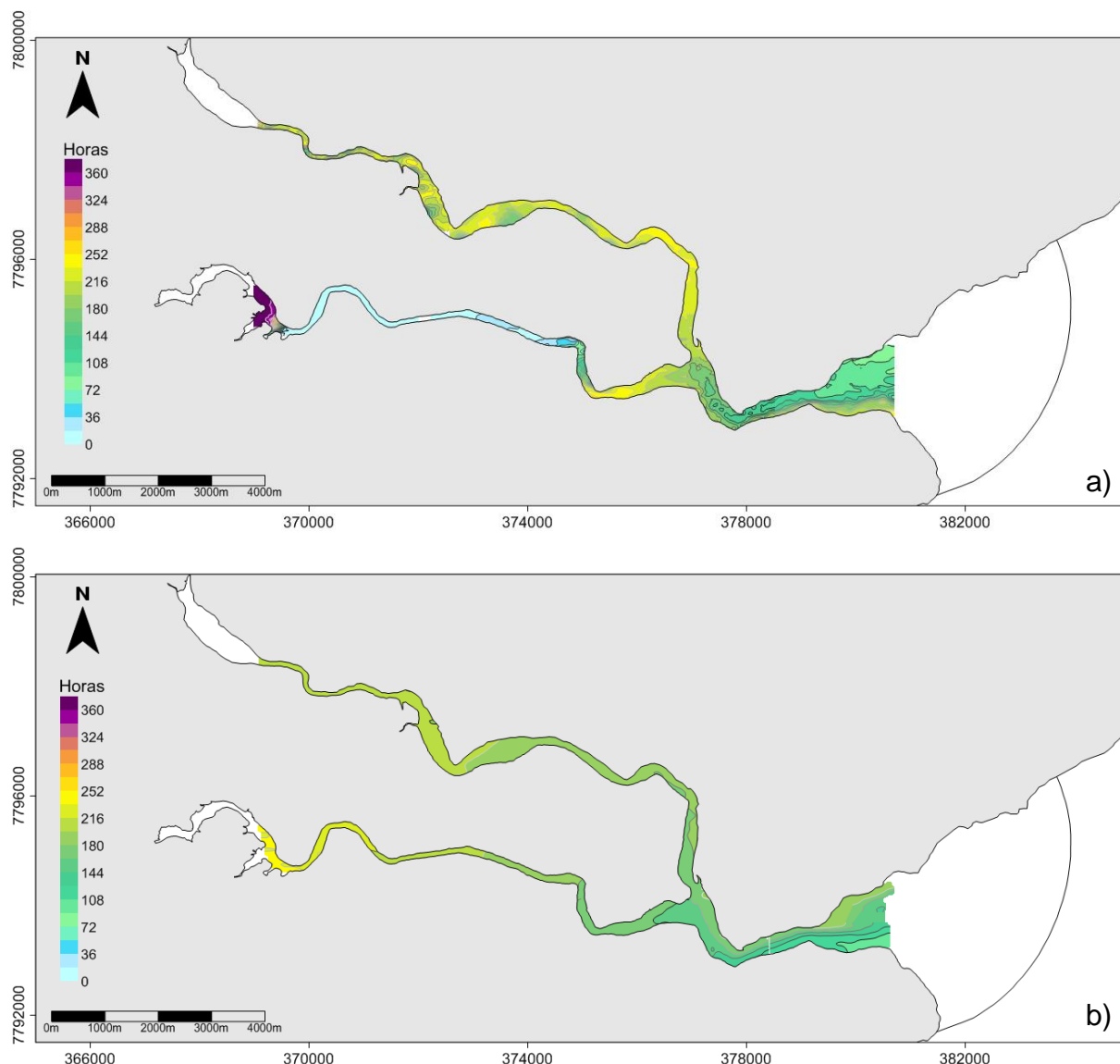


Figura 27: Isolinha de tempo de residência do material particulado em suspensão lançado nas seis regiões do SEPAPM: a) no período de elevada pluviosidade (março/2013); b) período de menor pluviosidade (setembro/2013)

4.3.4 Conclusão

O uso do modelo SisBahia[®] através dos módulos hidrodinâmico e de transporte permitiu realizar previsões no transporte de materiais da região estuarina para a região costeira adjacente em diferentes escalas de tempo, considerando tanto a influência da maré quanto da pluviosidade, mostrando que:

No cenário de elevada pluviosidade há transferência de materiais (MPS e elementos maiores e traço) entre os cursos fluviais, ocorrendo uma maior influência do Piraquê-açu sob o Piraquê-mirim;

No período de menor pluviosidade ocorre a exportação total de materiais a partir do 20º ciclo, enquanto que no período de elevada pluviosidade não houve exportação total durante os 30 ciclos de maré, havendo retenção de partículas;

Esta retenção de materiais, provenientes das outras regiões do sistema estuarino, ocorreu à montante do Piraquê-mirim, aumentando o tempo de residência nesta região (361 e 221.39 horas, respectivamente no período de maior e menor pluviosidade), tornando-a mais vulnerável, principalmente pelo acúmulo de elementos considerados tóxicos, como Zn e Cr;

O aporte de materiais proveniente da região externa ao sistema, independente da fase da maré ou do período sazonal, não atinge os cursos fluviais, sendo disperso principalmente na região da confluência estuarina;

Em todos os cenários modelados, o sistema estuarino atua como um ambiente exportador de materiais. Este resultado possibilita análises interdisciplinares, as quais podem dar suporte ao planejamento e a gestão deste ambiente estuarino.

CAPÍTULO 5

GEOQUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO COLETADO ATRAVÉS DO USO DE ARMADILHA DE SEDIMENTO NO SISTEMA ESTUARINO PIRAQUÊ-AÇU E PIRAQUÊ-MIRIM (ES)

5.1 INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes transicionais na interface continente-oceano que recebem os materiais provenientes da drenagem continental os quais são carreados pelos rios em direção ao mar (SCHUBEL e CARTER, 1984; DYER, 1995). Esses ambientes atuam como filtros biogeoquímicos, *trapeando* ou retendo materiais dissolvidos e particulados, incluindo elementos poluidores (ANDREWS, SAMWAYS e SHIMMIELD, 2008; CAVE et al, 2005; ANDREWS et al, 2006; MONBET, 2006). Por serem amplamente influenciados pelos processos hidrodinâmicos (ondas, correntes e marés), os estuários distribuem esses elementos e determinam se o sistema será retentor ou exportador (DYER, 1995). Alguns estudos abordam a composição química e o transporte de material particulado em suspensão ($\geq 45 \mu\text{m}$) das regiões estuarinas para a zona costeira adjacente, principalmente a fim de quantificar o aporte continental para a região oceânica (GARLIPP, 2006; CARVALHO et al, 2002; HATJE et al, 2001; DUQUESNE et al, 2006; JONAS e MILLWARD, 2010; KESSARKAR et al, 2012). Entretanto, poucos estudos foram realizados em estuários inseridos em bacias hidrográficas pequenas e médias, principalmente naqueles onde os impactos antrópicos ainda não são evidentes, como é o caso do sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (SEPAPM). Em geral estes estudos são elementares e não abordam parâmetros condicionantes como: pluviosidade, descarga fluvial, formação geológica da bacia, concentrações dos elementos maiores e traço, além das variáveis físico-químicas e aspectos locais que possam modificar o comportamento geoquímico dos elementos.

Este sistema estuarino é constituído por dois rios adjacentes, porém com drenagens diferenciadas. O rio Piraquê-açu apresenta fluxo de água doce contínua com uma vazão 5,5 vezes maior que a do Piraquê-mirim (LEITE, 2012). Durante o período seco, contudo, há ampla penetração de águas marinhas estuário acima, tornando a zona intermediária e inferior polihalina (salinidade entre 18 e 30) (LEITE,

2012) e, conseqüentemente, com menores concentrações de material particulado em suspensão. Estas diferenças na hidrodinâmica local dificultam tanto a coleta de material particulado em suspensão quanto o entendimento sobre os processos que influenciam a variabilidade geoquímica deste material. Além disso, existe uma dificuldade em coletar material suficiente para as análises geoquímicas através de métodos convencionais, pois para se obter material suficiente para as análises, muitos litros têm que ser filtrados. Neste contexto, optou-se pela utilização de armadilhas aplicadas em estudos de transporte de sedimento costeiro para ser aplicada e avaliada no sistema estuarino do rio Piraquê-açu e Piraquê-mirim. Esta é a primeira vez que se aplica este tipo de instrumento para estudos estuarinos com o foco de analisar a variação de elementos maiores e traço. Neste sentido, sugere-se que a utilização da armadilha de sedimento no SEPAPM coletará material particulado em suspensão suficiente, em maior quantidade que a coletada por filtração (gravimetria) e permitirá a realização das análises geoquímicas pretendidas.

Assim, os objetivos deste capítulo são: 1) aplicar uma metodologia de coleta de material particulado em suspensão, a partir do uso de *sediment trap* vertical, a fim de realizar o estudo geoquímico em diferentes períodos sazonais na seção intermediária/inferior do SEPAPM, 2) avaliar a mineralogia, granulometria, as concentrações dos elementos maiores (Al, Fe, Mn) e traço (Zn, Pb, Cr, Cu, As e Cd) e da matéria orgânica associada a esse material, e 3) verificar a qualidade deste material através da utilização de índices geoquímicos.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

No SEPAPM foram realizadas amostragem de material particulado em suspensão durante o ciclo hidrológico de 2013/2014, levando-se em consideração a sazonalidade climática da região e a influência da maré. As campanhas foram realizadas durante a maré de sizígia, sendo: duas realizadas nos meses de menor pluviosidade (junho e setembro de 2013) e duas nos meses de maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014).

A rede de amostragem é composta por três estações fixas, situadas na seção intermediária/inferior do estuário, sendo uma na foz do Piraquê-açu definida por PA-

F (376217,96m E, 7796428,15m S), uma na foz do Piraquê-mirim definida por PM-F (374794,85m E, 7794496,52m S), e outra na confluência dos dois rios (377366,13m E, 7793553,61m S) (Figura 28).

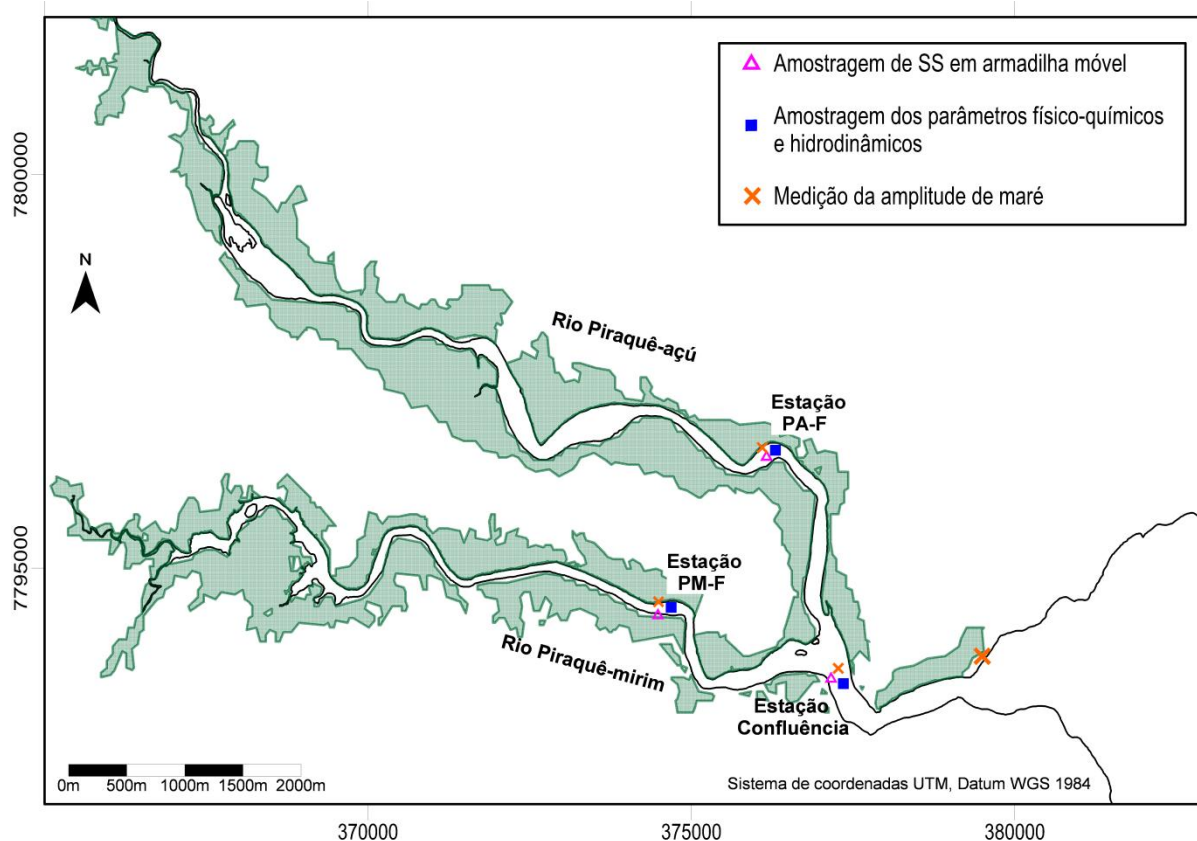


Figura 28: Localização das estações de amostragem utilizando armadilhas de sedimento para coleta de MPS, parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos, na seção intermediária/inferior do SEPAPM: Piraquê-açu (PA-F); Piraquê-mirim (PM-F); e Confluência, durante o período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014)

5.2.1 Amostragem de material particulado em suspensão (MPS-ST)

O material particulado em suspensão foi coletado através de armadilhas de sedimentos (*sediment traps*), e para diferenciar do MPS apresentado no capítulo anterior, realizado pelo método de filtração, será utilizado a nomenclatura MPS-ST (material particulado em suspensão - *sediment traps*). Esta armadilha é constituída por um sistema de dez armadilhas (malha com abertura 45 μm) fixas em uma torre vertical, a qual foi instalada no ponto amostral no momento da enchente e da vazante, sendo posicionada no sentido contrario da corrente (Figura 29). A estrutura

foi fixada na lateral da embarcação através de amarrações e poitas, a qual a manteve na posição vertical, aproximadamente a 1 m de profundidade da superfície e 1 m acima do fundo, para evitar a coleta de material transportado por saltação. Este método foi idealizado por Kraus e Dean (1987) para cálculo do transporte de sedimento em praias, contudo, neste trabalho buscou-se apenas a coleta de material particulado em suspensão na coluna d'água para análises geoquímicas.

Assim, a instalação da armadilha de sedimento foi realizada, baseando-se em horários aproximados para as três estações, a fim de padronizar o momento da coleta (Tabela 15); a estrutura ficou submersa por um período de 2 h em cada fase da maré; e a ordem de amostragem entre as estações em dias consecutivos seguiu: Piraquê-açu, confluência e Piraquê-mirim.

Após cada amostragem, as armadilhas foram lavadas com água ultrapura para retirada do sedimento retido, os quais eram armazenados sob refrigeração até a realização das análises.

Durante o período da amostragem também foi realizada medição dos parâmetros físico-químicos da água (superfície e fundo): temperatura, pH, oxigênio dissolvido e salinidade com um multianalisador portátil (Horiba U-50), devidamente calibrado, a cada uma hora durante o ciclo de maré.

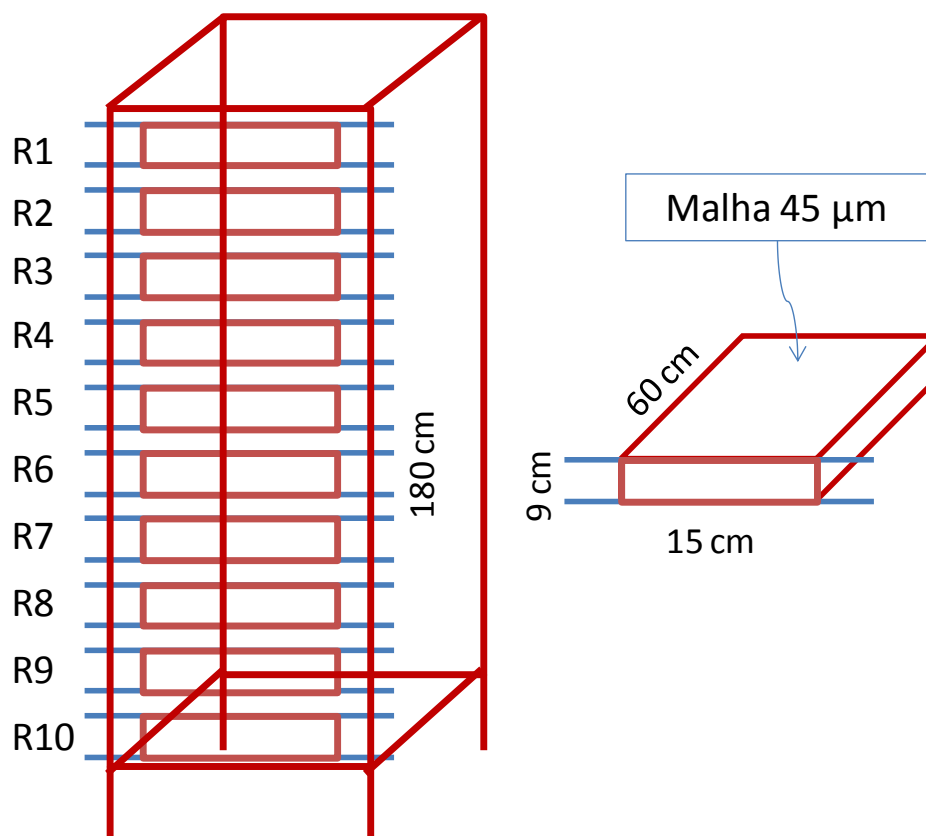


Figura 29: Esquema da estrutura da armadilha de sedimento utilizada para coleta de MPS-ST no SEPAPM; As redes com malha de 45 μm estão dispostas de R1 a R10, onde R1 representa amostras da superfície e R10 amostras próximo ao fundo

Tabela 15: Período de instalação da armadilha de sedimento para coleta de MPS-ST nas estações de amostragem do Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência nos meses de menor (junho e setembro) e maior pluviosidade (dezembro e março)

Data da coleta	Estação	Enchente		Vazante	
		Instalação da armadilha	Retirada da armadilha	Instalação da armadilha	Retirada da armadilha
23/06/2013	PA-F	13:00	15:00	7:00	9:00
24/06/2013	CONFLU	12:19	14:20	5:20	7:20
25/06/2013	PM-F	13:00	15:00	6:55	8:55
19/09/2013	PA-F	12:45	14:45	6:20	8:20
20/09/2013	CONFLU	12:50	14:50	7:00	9:00
21/09/2013	PM-F	12:55	14:55	6:40	8:40
02/12/2013	PA-F	13:09	15:09	5:50	7:50
03/12/2013	CONFLU	15:48	17:14	8:14	10:14
04/12/2013	PM-F	14:20	16:20	8:20	10:20
15/03/2015	PA-F	12:40	14:40	5:50	7:50
16/03/2015	CONFLU	12:30	14:30	6:00	8:00
17/03/2015	PM-F	13:30	15:30	6:13	8:13

PA-F: Piraquê-açu; Conflu: confluência dos rios; PM-F: Piraquê-mirim

5.2.2 Análise mineralógica

Para as análises mineralógicas foram utilizadas as amostras coletadas no meio da armadilha (R5), somente para as amostragens realizadas em setembro/2013 e março/2014, característica dos períodos de menor e maior pluviosidade. O MPS-ST foi analisado por difração de raios-x no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raio-x (Universidade Federal do Pará-UFPA) através do Difratorômetro de raios-X de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60 Kv. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X' Celerator.

Os registros foram realizados no intervalo 5 a 75° 2 θ e para aquisição de dados foi utilizado o software X'Pert Data Colletor, versão 2.1a, os quais foram tratados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, da PANalytical.

Os difratogramas gerados foram tratados no software APD (PHILIPS) para digitalização dos registros obtidos usando a base de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICCD (International Center for Diffraction Data) para a identificação de fases minerais.

5.2.3 Granulometria

Para as análises granulométricas e de matéria orgânica foram utilizadas as amostras coletadas no meio da armadilha (R5), as mesmas utilizadas para análises mineralógicas. A granulometria do MPS-ST foi determinada por difração de raios laser usando um analisador de partículas a Laser (Laser Diffraction, SALD 2101-Shimadzu) no Laboratório de Oceanografia Química (UFPA). Antes da identificação do tamanho de grãos, cada amostra foi imersa em H₂O₂ para remoção da matéria orgânica e os sedimentos residuais foram desagregados por ultrassom a 200 J. g⁻¹ (por aproximadamente 1min 30seg), conforme descrito por Lunardi (2002) e adaptada por Poletto et al, (2006) para sedimentos fluviais em suspensão. A escala granulométrica de Wentworth (1922) foi utilizada nos intervalos: areia (2,0 - 0,0625 mm), silte (0,0625 - 0,0039 mm) e fração argila (0,0039 - 0,00006 mm).

5.2.4 Matéria orgânica (MO)

As concentrações de matéria orgânica nas amostras de MPS-ST foram obtidas através da calcinação do sedimento já processado (seco e peneirado). Primeiramente 1,0 g de cada amostra foram secas em estufa a 100°C por 16 h para a obtenção do peso seco e, posteriormente, em uma mufla a 360°C por 2 horas (KRALIK, 1999). Esta análise foi realizada no Laboratório Institucional de Oceanografia Geológica e Geofísica Marinha (UFPA).

5.2.5 Elementos maiores e traço

Para as análises dos elementos maiores e traço foram utilizadas as amostras coletadas no topo (R1) e base da armadilha (R10), sendo utilizados 0.25 g de MPS-ST os quais foram digeridos em tubos de teflon (X-press), utilizando 10 ml de ácido nítrico concentrado (conforme EPA 3051A), sendo realizado procedimento de pesagem em cada fase realizada (método gravimétrico). Os extratos foram digeridos em Microondas, modelo Mars X-press (CEM), por 40 minutos (15min - Ramp e 25min - Hold) a temperatura de 185±5°C e potência de 1600w. Após o resfriamento (2h), o extrato final foi filtrado em papel Whatman 40.

Optou-se por usar a metodologia descrita por EPA 3051, pois o uso de HNO₃ concentrado solubiliza apenas os elementos considerados disponíveis no ambiente como, por exemplo, os ligados aos sulfetos, carbonatos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados, e que não são excluídos dos mecanismos de transporte (USEPA, 1998).

Os extratos foram analisados por meio da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) no Laboratório de Geoquímica Ambiental (Universidade Federal do Espírito Santo). A precisão e acurácia do método foram avaliadas através da análise de material certificado de referência de solos contaminados (EnviroMAT Contaminated Soil - SS2) que têm valores certificados para todos os elementos analisados, afim de confirmar a eficiência da metodologia analítica utilizada. Utilizou-se a solução multielementar como padrão interno para a correção dos efeitos de interferência. As condições de análise no equipamento estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16: Condições dos parâmetros de aquisição do equipamento ICP-MS durante a obtenção dos resultados.

Parâmetros de aquisição	
Instrumento	Agilent 7500 cx
Cone e skimmer	Ni
Nebulizador	Micro flow
RF Power	1500 W
SampleDepth	6,0 cm
Carrier Gas	0,94 L/min
MakeupGas	0,15 L/min
NebulizerPump	0,10 L/min
S/C Temp	2 °C

Para a avaliação da exatidão do procedimento analítico foi calculado o *Z score* que é uma das maneiras para se avaliar o desempenho do laboratório utilizando material de referência certificado. Para todos os elementos analisados o *Z score* obtido foi menor ou igual a dois, indicando que os métodos analíticos utilizados são satisfatórios.

A recuperação dos elementos variaram entre 83,07% e 99,97%, reportando concentrações semelhantes a do material certificado (Tabela 17) e a aplicação do índice de qualidade da análise "*Z score*" demonstra que as concentrações obtidas através do método analítico escolhido foi satisfatórias ($|Z| \leq 2$) para as amostras analisadas. Desta forma, os resultados obtidos neste estudo apresentam exatidão na avaliação proposta.

Tabela 17: Concentrações do material certificado e recuperação dos elementos maiores e traço analisados

Certified Reference Standard - EnviroMAT Contaminated Soil - SS2					
Elementos	Valor obtido	Valor certificado	% Recuperação	RSD %	Z (score)
Al	11391,34	13265	85,87	3,86	1,63
Cr	31,18	34	91,71	8,48	0,70
Mn	441,61	457	96,63	5,29	0,64
Fe	19777,12	21046	93,97	4,51	0,88
Ni	52,25	54	96,76	7,17	0,44
Cu	173,84	191	91,02	3,90	1,91
Zn	456,85	467	97,83	3,45	0,44
As	74,98	75	99,97	8,50	0,00
*Cd	1,99	2	99,50	3,01	0,01
Pb	104,68	126	83,07	4,25	2,13

n=6; *n=2; $|ZI| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |ZI| \leq 3$ = questionável; $|ZI| > 3$ = insatisfatório

5.2.6 Tratamento e interpretação dos resultados

Para a compreensão da geoquímica do material particulado em suspensão no SEPAPM, foram aplicados os testes estatísticos de normalidade (Anexo B - Tabela 27), correlação bivariada e análises de variância (ANOVA), além dos índices geoquímicos que funcionam como ferramentas para caracterização ambiental desse sistema estuarino.

Para a detecção das possíveis alterações na qualidade dos sedimentos investigados além da identificação da ordem de grandeza em que o elemento ultrapassa a concentração basal, utilizaram-se três índices geoquímicos: fator de contaminação (F_c), fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (I_{geo}).

O fator de contaminação é expresso pela razão entre a concentração do metal na amostra de sedimento (Me_s) e o nível basal estimado para a área de estudo ou *background* (El_b) (FÖRSTNER, 1989), de acordo com a equação:

$$FC = \frac{Me_s}{El_b}$$

Este método permite visualizar se a concentração do metal excede ou não seu valor no padrão de *background*, conforme as seguintes interpretações:

FC < 1: inexistência de contaminação

1 < FC < 3: contaminação moderada

3 < FC < 6: contaminação considerável

FC > 6: alta contaminação

O fator de enriquecimento verifica se os valores anômalos de metais correspondem a flutuações naturais ou envolvem aportes antrópicos, através da normalização dos teores metálicos em relação as concentrações de um elemento conservativo (em geral, ferro ou alumínio), de acordo com a equação abaixo:

$$FE = \frac{[Me_n]_s / [El_c]_s}{[Me_n]_b / [El_c]_b}$$

$[Me_n]_s$ = concentração do metal n na amostra de sedimento considerada

$[El_c]_s$ = concentração de alumínio/ferro na amostra de sedimento considerada

$[Me_n]_b$ = concentração do metal n na amostra de sedimento do ponto controle

$[El_c]_b$ = concentração de alumínio/ferro na amostra de sedimento do ponto controle

O FE do presente estudo será comparado com os seguintes intervalos:

FE ≤ 1: não enriquecimento

1 < FE < 3: pouco enriquecimento

3 < FE < 5: moderado enriquecimento

5 < FE < 10: enriquecimento moderadamente severo

10 < FE < 25: enriquecimento severo

25 < FE < 50: enriquecimento muito severo

FE > 50: enriquecimento extremamente severo

O índice de geoacumulação estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região e um valor de referência equivalente à média mundial de metais associados a argilas (MALM, 1986) de acordo com a equação abaixo:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot C_b}$$

C_n = concentração do elemento n no sedimento a ser classificado

C_b = concentração do elemento n no sedimento do ponto controle ou concentração do elemento no folhelho médio padrão

1,5 = fator de correção para possíveis variações do *background* causado por diferenças litológicas

O índice de geoacumulação permite a classificação do sedimento em 7 classes com intensidades progressivas de contaminação (0 a 6), sendo o valor mais

alto correspondente a um enriquecimento cerca de 100 vezes em relação ao background (FÖRSTNER, 1989) de acordo com os valores abaixo:

$I_{geo} < 0$: Praticamente não acumulado (classe 0)

$I_{geo} < 1$: Pouco a moderadamente acumulado (classe 1)

$1 < I_{geo} < 2$: Pouco a moderadamente acumulado (classe 1)

$2 < I_{geo} < 3$: Moderadamente acumulado (classe 3)

$3 < I_{geo} < 4$: Fortemente acumulado (classe 4)

$4 < I_{geo} < 5$: Forte a muito fortemente acumulado (classe 5)

$I_{geo} > 5$: Muito fortemente acumulado (classe 6)

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização da armadilha de sedimento no SEPAPM em ambos os períodos analisados (maior e menor pluviosidade) foi necessária para a coleta de materiais para as análises geoquímicas.

A quantidade de MPS-ST coletado pelas dez redes instaladas na armadilha de sedimento variou tanto em função da fase da maré quanto do período de amostragem. As menores quantidades (média, $n=10$) de MPS-ST foram coletadas durante fase de maré enchente: 0.24 ± 0.01 , 0.17 ± 0.01 e 0.36 ± 0.03 g no Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência, respectivamente; enquanto que as máximas (média, $n=10$) ocorreram durante fase da vazante: 9.84 ± 1.36 , 1.85 ± 0.33 e 5.39 ± 0.72 g respectivamente nas três estações.

No geral, as maiores quantidades de MPS-ST foram coletadas no Piraquê-mirim durante o período de elevada pluviosidade (março/2014): 2.10 ± 0.10 g na enchente e 9.84 ± 1.36 g na vazante (Figura 30a); enquanto que no Piraquê-açu e confluência, a coleta máxima de material ocorreu no período correspondente à menor pluviosidade (setembro/2013) durante a vazante: 1.85 ± 0.33 e 5.39 ± 0.72 g, respectivamente (Figura 30b,c).

A utilização das armadilhas, portanto, coletou material suficiente para a realização de análises geoquímicas e mineralógicas, independente do período de amostragem, atendendo, assim, aos objetivos da pesquisa.

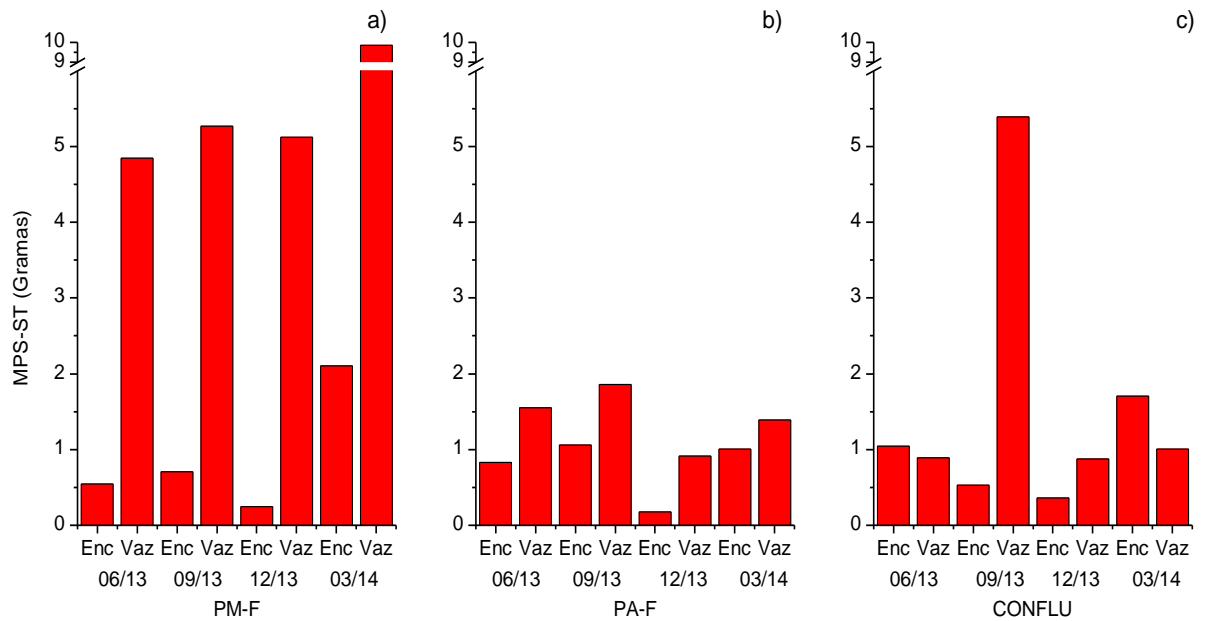


Figura 30: Quantidade de MPS-ST (gramas) coletado através das dez redes instaladas na armadilha de sedimento nas fases de maré enchente (Enc) e vazante (Vaz), no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014: a) Piraquê-mirim; b) Piraquê-açu; e c) Confluência

5.3.1 Mineralogia e granulometria do material particulado em suspensão

O material particulado em suspensão em regiões estuarinas pode ser caracterizado por misturas complexas, tipicamente compostas de quatro componentes principais: silicatos (principalmente na forma de quartzo), argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, bem como partículas orgânicas, tais como microorganismos, diatomáceas e detritos de plantas (RAMAMOORTHY e RUST, 1978; HILLIER, 2001).

No MPS-ST quanto à mineralogia, não foram verificadas diferenças entre as três estações amostrais, havendo predomínio da caulinita e quartzo, com presença de gibbsita, muscovita, pirita, além de hematita, goethita, magnetita, ilita, anatásio e halosita (que não apresentaram picos evidenciados nos difratogramas) (Figura 31), corroborando com a fração argila do Grupo Barreiras do município de Aracruz (ES) que é caracterizada pela predominância de caulinita (870 g.kg^{-1}) (MELO et al, 2002), gibbsita (50 g.kg^{-1}) e pequenas quantidades de quartzo, anatásio e mica (MELO 1998; DUARTE et al, 2000); goethita, hematita e vermiculita (EMBRAPA, 1996) (Tabela 18).

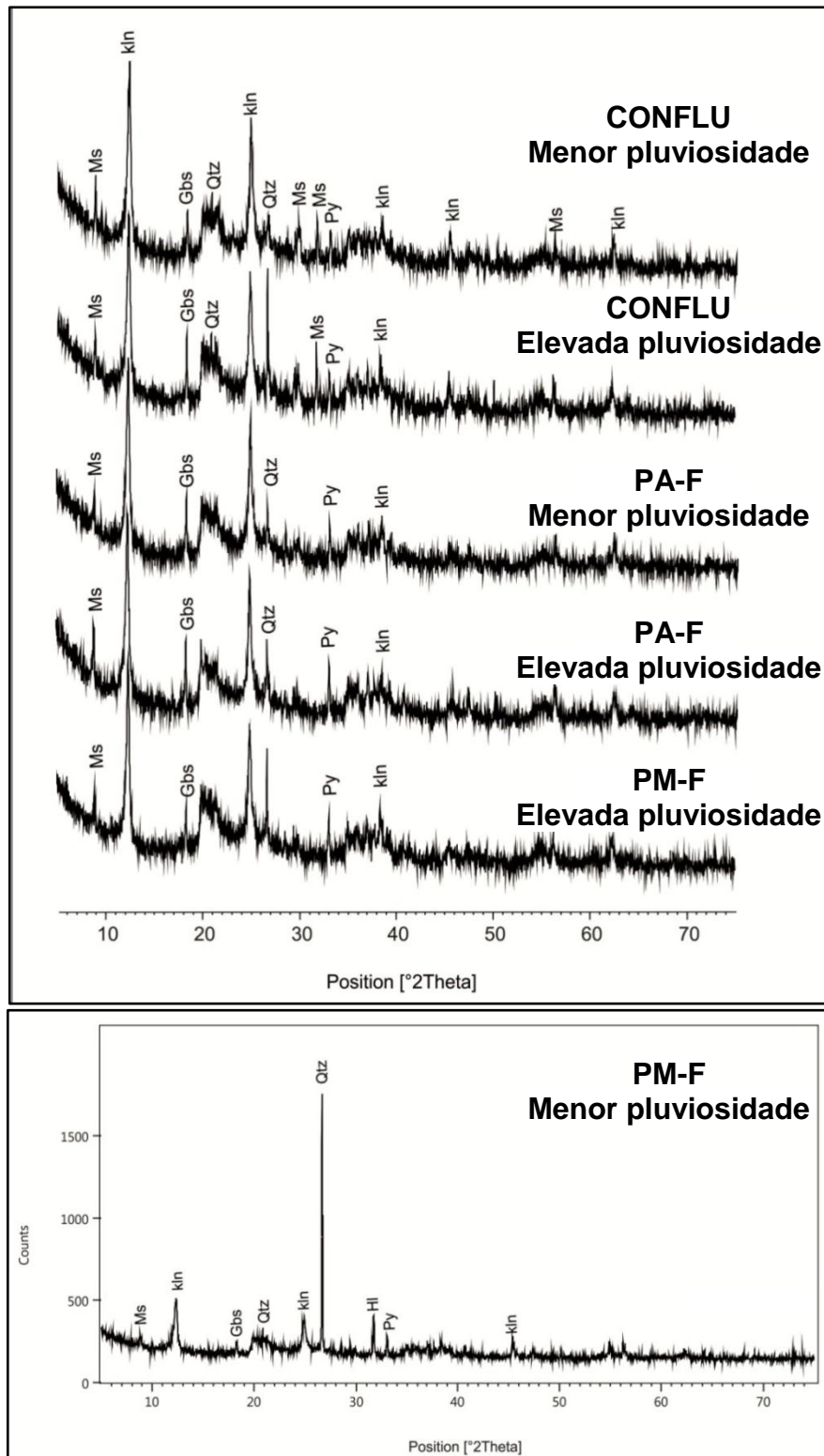


Figura 31: Difrátogramas das amostras e minerais identificados no SEPAPM em diferentes períodos sazonais: caulinita (Kln), quartzo (Qtz), muscovita (Ms), pirita (Py) e gibbsita (Gbs)

O difratograma representativo da amostra no PM-F durante o período de menor pluviosidade apresentou picos em posições diferenciadas em decorrência do processo de orientação durante a preparação da amostra

Tabela 18: Unidade litológica nas proximidades da bacia hidrográfica SEPAPM, com as possíveis fontes naturais de minerais e seus elementos maiores e traço para o sistema

Unidade litológica	Minerais*	Elementos metálicos	
		Maiores**	Principais Traços**
Formação Barreiras	Quartzo*		Li, Na, K, Al, Fe, Mn, Ti
	Feldspatos	K, Na, Ca, Al	Ba
	Caulinita*	Al	
	Biotita	Al, Fe, Mg	
	Epídoto	Al, Ca, Fe	
	Turmalina	Al, Fe, Na, Ca, Mg	
	Magnetita*	Fe	Mg, Mn
	Hematita*	Fe	
	Limonita	Fe	
	Ilmenita	Fe, Ti	Mg, Mn
	Rutilo	Ti	Fe
	Titanita	Ti, Ca	
	Zircão	Zn	
	Calcita	Ca	Al, Ba, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr
Dolomita	Ca, Mg	Zn, Pb, Fe, Mn	

*Minerais identificados por difração de raio-x; **Os elementos marcados em negrito foram analisados neste trabalho. Fontes: Jacomine (1974); Achá Panoso (1976); EMBRAPA, (1978); EMBRAPA (1996); Melo (1998); Duarte et al, (2000)

O predomínio do quartzo (SiO_4) em todas as estações de amostragem, e nos diferentes períodos sazonais, indica uma forte ação do intemperismo químico na área, já que este é um mineral resistido, ou seja, se conserva inalterado durante as reações deste tipo de intemperismo (DEER et al, 2000). Outra possível forçante é a intensidade das vazões que também pode afetar o teor dos materiais de origem natural presentes nas águas, ainda que de forma não diretamente proporcional (ORTIZ, 1999).

A abundância de caulinita ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) é bastante comum em regiões tropicais (FONTES et al, 2001), por causa da sua estabilidade, e é um dos minerais argilosos detríticos típicos e mais resistente encontrado nos sedimentos. Sua presença indica alterações intensas sofridas pelos minerais e favorece a remoção de óxidos de Fe (MELO et al, 2002). Este mineral e os óxidos e hidróxidos de Fe e Al são componentes importantes na retenção de elementos traço (NAIDU et al, 1998), sendo responsáveis por sua baixa mobilidade e biodisponibilidade no ambiente (PIERZYNSKI e SCHWAB, 1993; AMARAL SOBRINHO et al, 1998), o que pode

influenciar diretamente as concentrações dos elementos maiores e traço no SEPAPM.

A comum presença da illita ($K_xAl_2[Si_{4-x}Al_xO_{10}](OH)_2$), que também é um mineral detrítico, pode ser devido a sua estabilidade em sedimentos de águas alcalinas, podendo indicar alterações diretas e mecânicas (MILLOT, 1964).

Estes dois argilominerais geralmente são depositados na porção superior do estuário como consequência das variações de salinidade (WHITEHOUSE et al, 1960; GIBBS, 1983; CHAMLEY, 1989), como observado na Baía de Guanabara (RJ) (FARIA e SANCHEZ, 2001), no estuário de Huelva na costa espanhola (CALIANI et al, 1997), no rio Capibaribe (PE) (BRAYNER et al, 2003) e no estuário de Curimataú (RN) (GARLIPP, 2006). Além da salinidade, a influência dos processos hidrodinâmicos sobre o transporte e dispersão dos sedimentos no estuário também deve ser considerada.

A presença dos óxidos (óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro, alumínio e de manganês) em regiões tropicais se deve aos minerais cristalinos, como goethita e a hematita (CHILDS, 1981). A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de ferro mais comum, podendo ocorrer associado a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). E somente a gibbsita $\gamma\text{Al(OH)}_3$, óxido de alumínio cristalino naturalmente formado, foi observado no SEPAPM. Sua ocorrência é muito comum em Latossolos e Argissolos brasileiros (FONTES et al, 2001), como os que ocorrem na região do sistema estuarino, que são solos que se desenvolveram a partir dos sedimentos Barreiras e são genericamente denominados solos de tabuleiros (DUARTE et al, 2000).

A Goethita, Gibbsita e Caulinita são tipicamente encontradas em ambientes tropicais em função do intenso intemperismo químico ocasionado pela chuva, drenagem e topografia (KESSARKAR et al, 2010, 2013). Estes fatores favorecem o processo de hidrólise e a lixiviação de alguns íons, como Na, K, Ca, Mg e Sr, que são facilmente exportados para regiões topograficamente mais baixas, ao passo que liberam íons menores, como Al, Ti, Si e Fe, favorecendo a formação de minerais de argila. A presença da Goethita, em associação com a caulinita, também é influenciada pelo intemperismo de lateritas da Formação Barreiras, que na região do SEPAPM é bastante abundante (MELO, 2002).

Além da ocorrência de alguns minerais, o grau de atividade, mobilidade e biodisponibilidade dos elementos maiores e traço no SEPAPM podem ser

influenciados diretamente pelas variações de pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica (CTC), competição por sítios de adsorção, ligação com ânions e composição e força iônica da solução (OLIVEIRA e COSTA, 2004), quantidade de matéria orgânica e pelo teor de sedimentos na fração argila (CHESWORTH, 1991; SOARES, 2004).

- Granulometria e Matéria orgânica

A granulometria do MPS-ST do SEPAPM é caracterizada pela predominância de silte, com teores de areia e argila (Figura 32). Os maiores percentuais de silte ocorrem no Piraquê-mirim (65.4-77.8%) durante os dois períodos de amostragem, menor e maior pluviosidade, respectivamente, os quais também apresentaram maior percentual de MO (30.2% e 41.4%). A confluência e o Piraquê-açu apresentam os maiores percentuais de areia (35.4 e 33.6%, respectivamente), principalmente no período de elevada pluviosidade. Neste período também se observou as menores porcentagens de MO para estas estações (20.9% e 25.6%, respectivamente).

Estas características sedimentológicas do MPS-ST, entre as estações de amostragem, apresentam-se relacionada não somente ao material transportado em suspensão, mas também a fração do sedimento depositado próximo a estação de amostragem. Silva (2012) descreve maiores percentuais de lama na região de amostragem do Piraquê-mirim, e de areia fina e muito fina no Piraquê-açu e na confluência. A confluência também apresenta as mínimas porcentagens de MO (5-10%), enquanto que os rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim apresentam maiores porcentagens (10-20%) (SILVA, 2012; COSTA 2014).

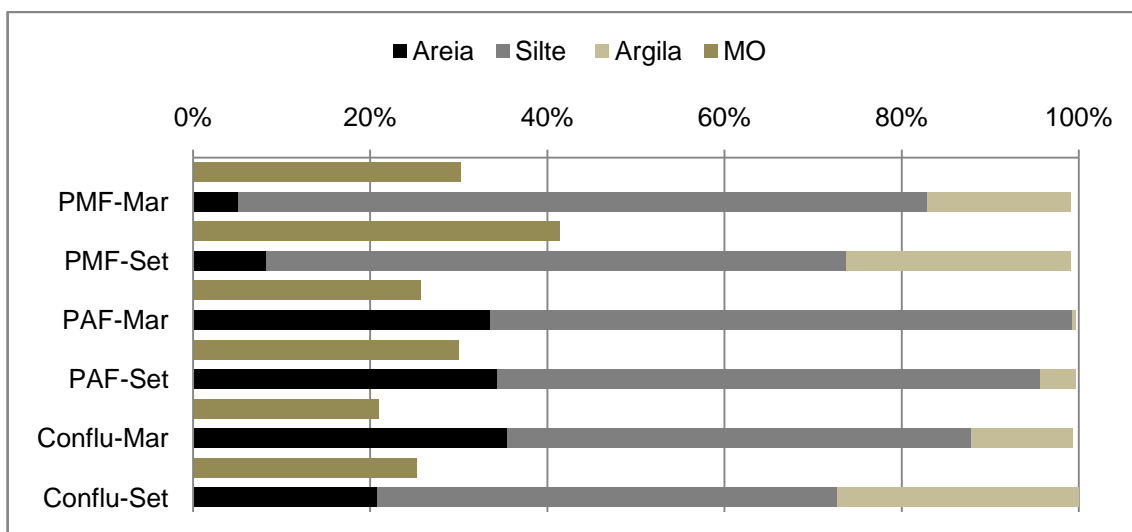


Figura 32: Granulometria e MO do MPS-ST durante o período de menor e maior pluviosidade (setembro/2013 e março/2014, respectivamente) nas estações de amostragem no Piraquê-mirim (PM-F); Piraquê-açu (PA-F) e confluência (Conflu)

5.3.2 Elementos maiores e traço no material particulado em suspensão

As concentrações dos elementos maiores (Al, Fe e Mn) e traço (Cr, Zn, As, Cd, Pb e Cu) são representados em função dos períodos de amostragem na Figura 33, e as análises de variância entre as estações (PA-F, PM-F e confluência), períodos (junho, setembro e dezembro de 2013 e março de 2014) e suas interações estão expostas na Tabela 19.

Os elementos maiores e traço associado ao material particulado em suspensão apresentaram variações significativas (análise de variância, $p < 0.05$) em função do período e da estação de amostragem.

- **Variação entre os períodos**

Entre os períodos estudados (junho, setembro e dezembro de 2013 e março de 2014), todos os elementos variaram significativamente. E a avaliação entre períodos de menor (junho e setembro) e maior pluviosidade (dezembro e março) mostrou que Ni, Zn e As apresentaram nítida mudança sazonal demonstradas pelas comparações múltiplas de Tukey (Tabela 20). As maiores concentrações médias destes elementos ocorreram no período de menor pluviosidade (junho e

setembro/2013) (13.08 mg.kg^{-1} de Ni, $103.00 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Zn e 31.35 mg.kg^{-1} de As), sendo estas duas vezes superiores ao do período de maior pluviosidade.

O Fe e o Cd, apesar de não variar sazonalmente, também apresentaram maiores concentrações no período de menor pluviosidade ($4712.57 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 0.17 mg.kg^{-1} , respectivamente).

Os demais elementos apresentaram concentrações superiores no período de elevada pluviosidade, sendo que em dezembro ocorreram os máximos de Al ($3208.32 \text{ g.kg}^{-1}$) e Pb (28.05 mg.kg^{-1}) e em março de Mn ($676.35 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($136.12 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Cu (13.76 mg.kg^{-1}).

- **Variação entre as estações de amostragem**

A análise de variância entre as estações de coleta mostrou que apenas Mn, Cr, Ni, Cu e As apresentaram variações significativas ($p < 0.05$), contudo, não foram verificadas diferenças entre o Piraquê-açu e o Piraquê-mirim para estes elementos. As comparações de Tukey indicam que as concentrações de Mn e Ni variaram entre a região da confluência estuarina e os dois rios (Tabela 21). Enquanto que Cu apresentou variação somente entre a confluência e Piraquê-mirim, e As e Cr entre confluência e Piraquê-açu. O Pb foi o único elemento que não apresentou nenhuma variação (análise de variância, $p = 0.99$) entre as três estações de coleta.

A confluência estuarina apresentou as maiores concentrações de elementos maiores e traço, com exceção do Al e Pb que foram máximos no Piraquê-açu e no Piraquê-mirim, respectivamente. A combinação entre o aporte hídrico destes dois rios e a influência da ação das correntes de maré e da penetração das águas marinhas, sob a confluência estuarina, resulta no maior transporte e/ou remobilização das espécies químicas associados ao MPS, provocando o aumento das suas concentrações.

A comparação entre os dois canais fluviais indica que a estação do Piraquê-açu apresentou as maiores concentrações de Al (30.90 g.kg^{-1}), Fe (40.54 g.kg^{-1}), Mn ($451.09 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni (8.13 mg.kg^{-1}), Cu (10.16 mg.kg^{-1}), Zn (78.07 mg.kg^{-1}) e Cd (0.10 mg.kg^{-1}), enquanto que Cr (72.48 mg.kg^{-1}), As (22.26 mg.kg^{-1}) e Pb (16.27 mg.kg^{-1}) foram máximos no Piraquê-mirim.

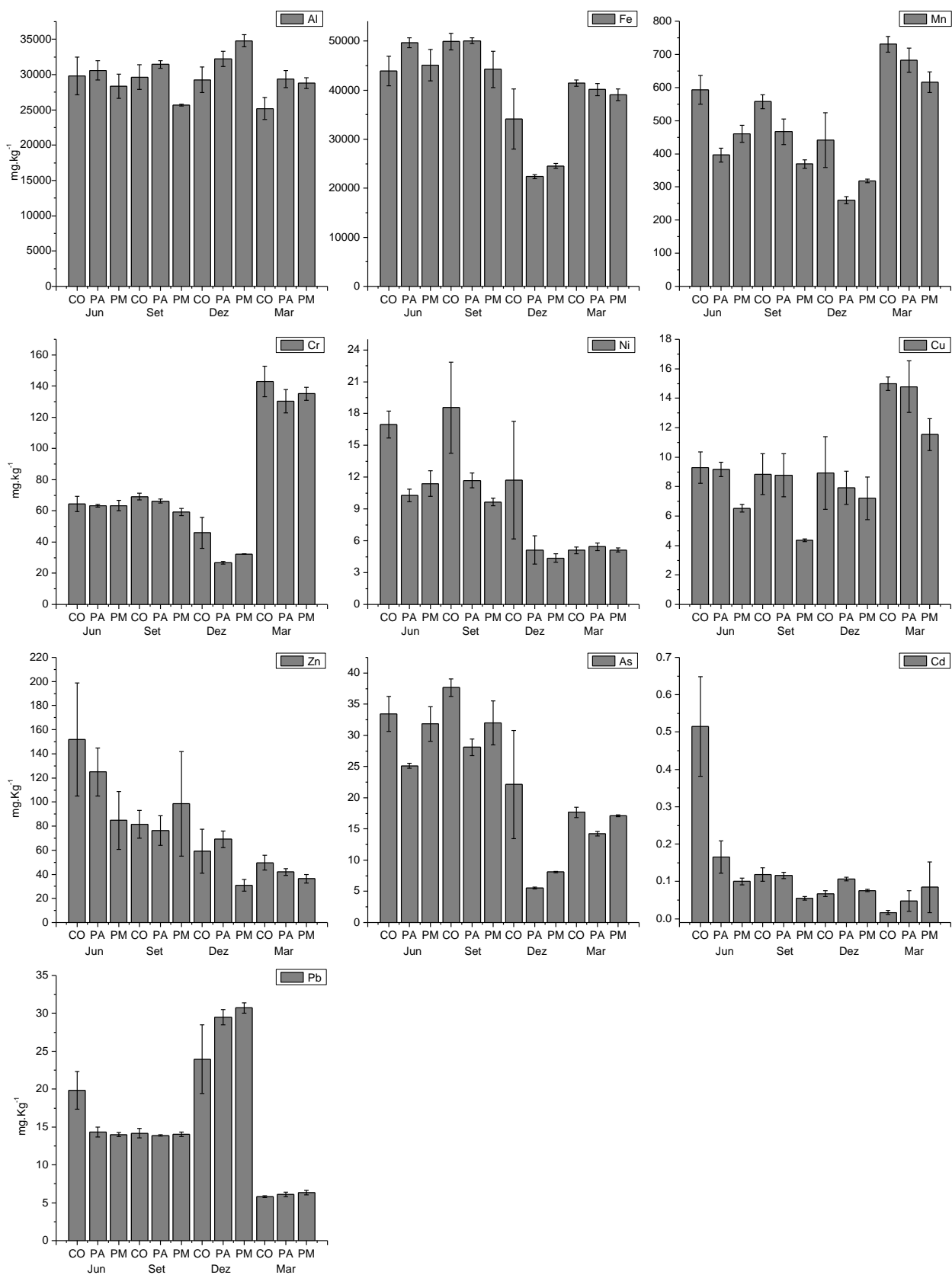


Figura 33: Variação dos elementos maiores e traço (mg.Kg⁻¹) associados ao material particulado em suspensão na porção intermediária/inferior no SEPAPM

Tabela 19: Resumo da análise de variância de dois fatores das concentrações de elementos maiores e traço associados ao MPS-ST no SEPAPM, considerando o fator Estação (Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) e Período (junho, setembro e dezembro de 2013 e março de 2014)

	d.f.	Al			Fe			Cd			Pb			Zn		
		MS	F	P	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ
Estação	2	23967200	2.899	0.068	0.050	2.682	0.082	0.603	1.674	0.202	0.002	0.065	0.937	0.607	3.214	0.052
Período	3	39591800	4.788	0.007	0.920	49.002	0.000	8.220	22.803	0.000	4.645	196.281	0.000	2.289	12.109	0.000
Interação	6	22446700	2.715	0.028	0.048	2.574	0.035	1.191	3.304	0.011	0.081	3.435	0.009	0.166	0.881	0.519
Erro	36	8268340			0.019			0.360			0.024			0.189		

	d.f.	Mn			Cr			Ni			Cu			As		
		MS	F	P	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ	MS	F	ρ
Estação	2	96852.43	19.610	0.000	0.107	4.430	0.019	0.784	6.283	0.005	0.663	9.038	0.001	0.871	9.982	0.000
Período	3	231944.82	46.962	0.000	3.960	164.247	0.000	2.857	22.903	0.000	1.129	15.393	0.000	4.232	48.485	0.000
Interação	6	8785.30	1.779	0.131	0.051	2.121	0.075	0.124	0.992	0.445	0.067	0.914	0.496	0.187	2.146	0.072
Erro	36	4938.98			0.024			0.125			0.073			0.087		

Cada elemento foi analisado separadamente. d.f.: grau de liberdade; MS: quadrado médio; F= teste F-razão, n=3, Fe, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Cu e As foram transformados em $\log_e(x+1)$; parâmetros em negrito apresentam significância com $p \leq 0.05$

Tabela 20: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento: teste entre períodos de amostragem (junho, setembro, dezembro de 2013 e março de 2014)

Comparações múltiplas: Tukey							
Variável dependente			Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Al	Mar	Jun	-1794.92	1348.79	0.55	-5396.19	1806.34
		Set	-1124.26	1348.79	0.84	-4725.53	2477.00
		Dez	-4290.24697*	1348.79	0.01	-7891.51	-688.98
	Jun	Set	670.66	1348.79	0.96	-2930.61	4271.92
		Dez	-2495.33	1348.79	0.26	-6096.59	1105.94
	Set	Dez	-3165.98	1348.79	0.10	-6767.25	435.28
Fe	Mar	Jun	-6021.04	2330.14	0.06	-12242.52	200.45
		Set	-7852.16955*	2330.14	0.01	-14073.65	-1630.69
		Dez	13182.35866*	2330.14	0.00	6960.88	19403.84
	Jun	Set	-1831.13	2330.14	0.86	-8052.61	4390.35
		Dez	19203.39653*	2330.14	0.00	12981.91	25424.88
	Set	Dez	21034.52821*	2330.14	0.00	14813.05	27256.01
Mn	Mar	Jun	193.16704*	40.09	0.00	86.14	300.20
		Set	212.03497*	40.09	0.00	105.00	319.07
		Dez	336.54001*	40.09	0.00	229.51	443.57
	Jun	Set	18.87	40.09	0.97	-88.16	125.90
		Dez	143.37296*	40.09	0.00	36.34	250.40
	Set	Dez	124.50504*	40.09	0.02	17.47	231.54
Cr	Mar	Jun	72.42059*	4.40	0.00	60.68	84.16
		Set	71.24282*	4.40	0.00	59.50	82.98
		Dez	101.15149*	4.40	0.00	89.41	112.89
	Jun	Set	-1.18	4.40	0.99	-12.92	10.56
		Dez	28.73090*	4.40	0.00	16.99	40.47
	Set	Dez	29.90867*	4.40	0.00	18.17	41.65
Ni	Mar	Jun	-7.64933*	2.02	0.00	-13.03	-2.27
		Set	-8.07288*	2.02	0.00	-13.46	-2.69
		Dez	-1.85	2.02	0.80	-7.23	3.54
	Jun	Set	-0.42	2.02	1.00	-5.81	4.96
		Dez	5.80181*	2.02	0.03	0.42	11.19
	Set	Dez	6.22536*	2.02	0.02	0.84	11.61
Cu	Mar	Jun	5.43872*	1.14	0.00	2.40	8.48
		Set	6.43941*	1.14	0.00	3.40	9.48
		Dez	5.74612*	1.14	0.00	2.71	8.78
	Jun	Set	1.00	1.14	0.82	-2.04	4.04
		Dez	0.31	1.14	0.99	-2.73	3.34
	Set	Dez	-0.69	1.14	0.93	-3.73	2.34

Continua

Variável dependente			Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Zn	Mar	Jun	-77.87395*	17.76	0.00	-125.30	-30.45
		Set	-42.90	17.76	0.09	-90.32	4.53
		Dez	-10.45	17.76	0.94	-57.87	36.98
	Jun	Set	34.98	17.76	0.22	-12.45	82.40
		Dez	67.42624*	17.76	0.00	20.00	114.85
	Set	Dez	32.45	17.76	0.27	-14.98	79.87
As	Mar	Jun	-13.77747*	2.95	0.00	-21.66	-5.89
		Set	-16.23936*	2.95	0.00	-24.13	-8.35
		Dez	4.43	2.95	0.45	-3.46	12.32
	Jun	Set	-2.46	2.95	0.84	-10.35	5.43
		Dez	18.20836*	2.95	0.00	10.32	26.10
	Set	Dez	20.67024*	2.95	0.00	12.78	28.56
Cd	Mar	Jun	-.21051*	0.05	0.00	-0.35	-0.07
		Set	-0.05	0.05	0.81	-0.19	0.09
		Dez	-0.03	0.05	0.92	-0.17	0.11
	Jun	Set	.16364*	0.05	0.02	0.02	0.30
		Dez	.17710*	0.05	0.01	0.04	0.32
	Set	Dez	0.01	0.05	0.99	-0.13	0.15
Pb	Mar	Jun	-9.97827*	1.44	0.00	-13.82	-6.14
		Set	-7.94937*	1.44	0.00	-11.79	-4.11
		Dez	-21.97828*	1.44	0.00	-25.82	-18.14
	Jun	Set	2.03	1.44	0.50	-1.81	5.87
		Dez	-12.00001*	1.44	0.00	-15.84	-8.16
	Set	Dez	-14.02892*	1.44	0.00	-17.87	-10.19

*. A diferença média é significativa no nível 0.05. Mar: Março/2014; Jun: Junho/2013; Set: Setembro/2013; Dez: Dezembro/2013

Tabela 21: Variações das concentrações dos elementos maiores e traço em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento: teste entre estações de amostragem

Comparações múltiplas: Tukey							
Variável dependente			Diferença média (I-J)	Modelo padrão	Sig.	Intervalo de confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Al	Conflu	PAF	-2423.70	1237.29	0.13	-5422.41	575.00
	Conflu	PMF	-915.04	1237.29	0.74	-3913.74	2083.66
		PAF	PMF	1508.66	1237.29	0.45	-1490.04
Fe	Conflu	PAF	1788.49	3557.07	0.87	-6832.49	10409.46
	Conflu	PMF	4128.65	3557.07	0.48	-4492.33	12749.62
		PAF	PMF	2340.16	3557.07	0.79	-6280.81
Ni	Conflu	PAF	4.95320*	1.96	0.04	0.20	9.70
	Conflu	PMF	5.44602*	1.96	0.02	0.70	10.19
		PAF	PMF	0.49	1.96	0.97	-4.26
Mn	Conflu	PAF	129.48205*	50.73	0.04	6.54	252.42
	Conflu	PMF	139.47810*	50.73	0.02	16.54	262.42
		PAF	PMF	10.00	50.73	0.98	-112.95
Cr	Conflu	PAF	9.04	14.06	0.80	-25.02	43.11
	Conflu	PMF	8.17	14.06	0.83	-25.90	42.23
		PAF	PMF	-0.88	14.06	1.00	-34.95
Cu	Conflu	PAF	0.35	1.25	0.96	-2.69	3.39
	Conflu	PMF	3.10552*	1.25	0.04	0.07	6.14
		PAF	PMF	2.76	1.25	0.08	-0.28
Zn	Conflu	PAF	7.50	18.52	0.91	-37.37	52.37
	Conflu	PMF	22.95	18.52	0.44	-21.93	67.82
		PAF	PMF	15.45	18.52	0.68	-29.43
As	Conflu	PAF	9.47792*	3.83	0.04	0.18	18.77
	Conflu	PMF	5.46	3.83	0.34	-3.83	14.75
		PAF	PMF	-4.02	3.83	0.55	-13.31
Cd	Conflu	PAF	0.07	0.05	0.37	-0.05	0.20
	Conflu	PMF	0.10	0.05	0.14	-0.02	0.23
		PAF	PMF	0.03	0.05	0.83	-0.10
Pb	Conflu	PAF	-0.01	3.13	1.00	-7.59	7.56
	Conflu	PMF	-0.34	3.13	0.99	-7.91	7.24
		PAF	PMF	-0.32	3.13	0.99	-7.90

*. A diferença média é significativa no nível 0.05. PAF: Piraquê-açu; Conflu: Confluência; PMF: Piraquê-mirim

Entre os elementos maiores analisados, Al (29.59 g.kg⁻¹) e Fe (40.36 g.kg⁻¹) apresentaram concentrações abaixo dos padrões considerados naturais (71.00 e 40.00 g.kg⁻¹, respectivamente) (TUREKIAN e CARR, 1960) e dos níveis de base

local descrito por Costa (2014) (49.58 g.kg^{-1} de Al e 59.65 g.kg^{-1} de Fe) para o Piraquê-açu em testemunho (76 cm de profundidade). O Mn ($490.92 \text{ mg.kg}^{-1}$) diferentemente ultrapassou os valores considerados naturais ($131,69 \text{ mg.kg}^{-1}$) (TUREKIAN e CARR, 1960), e os níveis de base local descritos por Costa (2014), com concentrações de 306.46 e $412.22 \text{ mg.kg}^{-1}$ no Piraquê-açu e Piraquê-mirim, respectivamente. Estes elementos estão presentes nos minerais descritos neste estudo, como quartzo, magnetita, caulinita, pirita, hematita, goethita e magnetita. Além destes, a Biotita ("mica de ferro"), apesar de não ter sido identificada, está presente no Grupo Barreiras desta região e também apresenta elevados teores de Al (18%) e Fe (25%) (MELO et al, 2002) que podem contribuir para o incremento natural destes elementos.

Os elementos menores Cr, As, Pb, Ni e Cu apresentaram concentrações inferiores ao background descritos por Costa (2014) para ambos os rios (Tabela 8 descrita no Capítulo 3). O Zn, porém, apresentou concentrações superiores (78.07 mg.kg^{-1}) tanto as concentrações do nível de base (68.85 mg.kg^{-1}) quanto as reportadas por Jesus (2009) (56.00 mg.kg^{-1}) para o sedimento da planície de maré no Piraquê-açu.

A fonte e o controle das concentrações destes elementos traço podem estar associados à condição litológica natural da Formação Barreiras, constituída por arenitos e siltitos, que ocorre ao entorno do estuário (MORAES, 2007). O controle natural na concentração destes elementos pode ser evidenciado pela correlação bivariada significativa entre os elementos maiores e traço, conhecidamente oriundos da Formação Barreiras. As correlações encontradas foram: Cr e Cu com o Mn (Pearson, $p=0.86$ e 0.65), As e Ni com o Fe ($p= 0.85$ e 0.56) e Pb com o Al ($p=0.58$). O Zn, contudo, apresentou correlação fraca com o Fe ($p=0.31$) e nenhuma correlação com Mn e Al ($p=0.01$ e -0.07 , respectivamente) (Tabela 22).

Tabela 22: Coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento

	pH	Sal	OD	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd
pH	1.00											
Sal	.589**	1.00										
OD	0.27	0.40**	1.00									
Al	.293*	-0.07	0.03	1.00								
Cr	-0.706**	-0.17	-0.11	-0.368**	1.00							
Mn	-0.464**	0.01	0.10	-0.321*	0.86**	1.00						
Fe	-0.10	0.49**	0.43**	-0.25	0.35*	0.47**	1.00					
Ni	.337*	0.52**	0.43**	-0.03	-0.16	0.19	0.56**	1.00				
Cu	-0.472**	-0.36*	-0.13	-0.11	0.67**	0.65**	0.13	-0.01	1.00			
Zn	0.20	0.25	0.37**	-0.08	-0.19	0.02	0.31*	0.48**	-0.02	1.00		
As	0.19	0.64**	0.49**	-0.28	0.03	0.30*	0.85**	0.77**	-0.14	0.44**	1.00	
Cd	0.29*	0.30*	0.49**	0.30*	-0.16	0.12	0.19	0.44**	0.04	0.654**	.032*	1.00
Pb	0.69**	0.00	-0.03	0.58**	-0.84**	-0.73**	-0.63**	-0.05	-0.48**	0.06	-0.34*	0.24

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

A mobilidade e o controle destes elementos também podem ser influenciados pela elevada salinidade (20-30), favorecendo a formação de complexos com íons de cloreto, complexos orgânicos (MOORE, 1991), ou com carbonato (WANG et al, 2009). Segundo Millward e Liu (2003) elementos associados ao MPS sob condições de águas salinas apresentam a seguinte ordem de dessorção: Ni > Cd > Zn > Cu. As elevadas salinidades também podem influenciar a ligação dos elementos à matéria orgânica (LORES e PENNOCK, 1998), pois a presença dos grandes cátions (Na, K, Ca e Mg) competem com os elementos maiores e traço nos sítios de sorção (TAM e WONG, 1999).

No caso de elevadas salinidades, como ocorre no SEPAPM, Perin et al, (1997) explica que a retenção de elementos maiores e traço ocorre predominantemente pelos óxidos de Mn/Fe e secundariamente pelo teor de matéria orgânica. Óxidos de Mn são eficientes sorventes de elementos em função de suas pequenas dimensões e alta superfície específica (McKENZIE, 1980). Neste caso, a condição de saturação das águas em oxigênio dissolvido no SEPAPM também pode influenciar o teor dos elementos associados ao MPS, como já verificado em outros

sistemas fluviais, sob condições óxidas, onde houve associação Cd, Zn e Ni aos óxidos de Mn/Fe (SALOMNS et al, 1987).

O Pb e o Cu, por exemplo, apresentam baixa mobilidade em função da afinidade pelo grupo funcional OH⁻ (hidroxila) presente na superfície de caulinita, óxido, oxihidróxidos, hidróxidos de Fe e Al (SMITH et al, 1995), os quais podem estar presentes na região, e têm suas concentrações controladas pela erosão e lixiviação natural (PEDROZO e LIMA, 2001). Segundo Kabata-pendias e Pendias (2001), o controle da mobilidade do Pb também está associado ao pH e ao alto teor de matéria orgânica, condições estas semelhantes às observadas no SEPAPM, que apresenta pH levemente alcalino (média de 7.8), e teor de matéria orgânica entre 20.97 e 41.42%, os quais podem favorecer a formação de compostos insolúveis.

Manahan (1994), descreve que em águas naturais com pH ~7, partículas coloidais (como células de algas, bactérias e proteínas) são carregadas negativamente, podendo adsorver e fixar os elementos maiores e traço ao material particulado em suspensão.

De maneira geral, a adsorção dos elementos traço é favorecida pela elevação do pH, que provoca a desprotonação das superfícies hidratadas, contudo, a adsorção também varia em função do elemento e do soluto adsorvente.

A disponibilidade dos elementos traço também pode ser reduzida por sua associação aos compostos de alto peso molecular da matéria orgânica na fase sólida (GAMBRELL, 1994). A região da planície de maré do SEPAPM, vegetada por mangue, é uma das principais fontes de matéria orgânica para o sedimento, o qual apresenta elevada abundância de compostos orgânicos, como o taraxerol e β -amerina, presentes nos sedimentos em ambos os rios (GRILLO, 2014). Estes compostos orgânicos também estão presentes no material particulado em suspensão, podendo reduzir, sobretudo a disponibilidade dos elementos Cu e Pb. As menores concentrações de Cu no Piraquê-mirim (7.40 mg.kg^{-1}) comparadas as do Piraquê-açu e confluência (10.16 e 10.51 mg.kg^{-1} , respectivamente), podem ser um indicativo desta influência da matéria orgânica sobre a adsorção deste elemento.

A origem natural de As favorecida pela composição mineralógica da região já foi constatada em outros estudos (IEMA, 2008; MIRLEAN et al , 2012) que verificaram elevadas concentrações de As na matriz sedimentar de estuários, da plataforma continental e da Formação Barreiras do Espírito Santo. Assim, os níveis

de background elevados deste elemento seria a principal condicionante para as altas concentrações deste elemento, as quais podem ser influenciadas também por sua associação com óxidos de Fe, os quais apresentam correlações significativas (Pearson, $\rho=0.85$) (apresentada na Figura 39, item 5.4).

As elevadas concentrações de Zn no MPS-ST no Piraquê-açu podem estar relacionadas tanto as fontes naturais quanto as diversas fontes antrópicas. Deve-se considerar também a influência dos processos químicos sobre sua disponibilidade, já que a solubilização deste elemento ocorre em uma faixa de pH ácido, apresentando uma solubilização superior a 40% em pH próximo a 7 (VIGANO et al, 2004). Além disso, no decréscimo de pH de 8 a 2 a solubilização do Zn ocorre primeiro (Zn>Ni>Cr>Pb) que os demais traço analisados (BRANCO et al, 2005). Neste trabalho, evidenciou-se que somente no período com menores faixa de pH (6.70 a 6.96), em março, ocorreram as menores concentrações de Zn correspondentes (29.32 e 66.38 mg.kg⁻¹), contudo, nenhuma correlação significativa foi observada.

A contribuição antrópica sobre as concentrações de Zn no material particulado em suspensão pode ser pontuada por diversas fontes, representadas por indústrias químicas, metalúrgicas e esgotos domésticos, já que é amplamente usado em detergentes, sendo um poluente comum verificado em bacias urbanas. Além disso, na região do sistema estuarino, a monocultura de eucalipto, pode contribuir para este enriquecimento em função da aplicação direta de produtos químicos como pesticidas e fertilizantes (FORSTNER e WITTMANN, 1979; JIMENEZ et al, 2003; SILVA e VITTI, 2008) constituídos por N:P:K (5:33:6), Bórax e Sulfeto de Zinco (PINTO JÚNIOR e JACOB, 1979), principalmente, porque os solos do Espírito Santo apresentam baixos teores deste elemento (22.61 mg.kg⁻¹) (PAYE et al, 2010).

A utilização de fertilizantes minerais e orgânicos, calcários e pesticidas na agricultura é considerada fonte de elementos traço para o ambiente, principalmente quando as culturas são desenvolvidas próximo aos cursos fluviais ou estuarinos, como é o caso da bacia de drenagem do Piraquê-açu e Piraquê-mirim (SILVA, 2006). Neste caso, a utilização de fosfatos naturais e solúveis podem contribuir com a introdução de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (CAMPOS et al, 2005; FREITAS et al, 2009); os fertilizantes nitrogenados e o calcário contribuem com cerca de 1% de Cu e Pb; e os pesticidas afetam os teores de As, Cu e Zn (GUILHERME et al, 2005). Assim,

apesar de haver uma importante influência natural sobre as concentrações dos elementos traço, deve-se considerar a influência do aporte antrópico sobre as concentrações dos elementos maiores e traço nesta região estuarina.

As interações entre salinidade, matéria orgânica, pH e óxidos já foram observadas em outros ambientes estuarinos (GERRINGA et al, 1998), contudo, não há padrões de interferências destes parâmetros sob as concentrações dos elementos maiores e traço associado ao material particulado em suspensão, assim, entende-se que estas interações, por sua complexidade, deve ser melhor estudada tanto no material particulado em suspensão quando no sedimento de fundo.

A comparação entre as concentrações das espécies químicas analisadas demonstra que o SEPAPM apresenta concentrações semelhantes ou menores que em outras regiões estuarinas (Tabela 23), evidenciando que este sistema ainda responde principalmente as mudanças naturais.

Tabela 23: Comparação entre as concentrações dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão no SEPAPM e outros estuários

Estuário	Al	Fe	Mn	Pb	Cr	Zn	Cd	As	Cu
SEPAPM ¹	2.24 - 3.68	2.51 - 5.37	238.44 - 792.26	5.48 - 32.64	24.58 - 169.99	19.56 - 251.76	0.01 - 0.73	5.08 - 41.25	4.13 - 19.76
Curimataú (RN - Brasil) ²	0.51 - 0.82	0.11 - 0.24	20.50	1.90 - 2.80	9.90 - 12.10	3899 - 4348	< 0.25	-	0.80 - 1.70
Paraíba do Sul (RJ - Brasil) ³	-	3.10 - 9.30	948 - 4324	-	34 - 202	34 - 787	-	-	36 - 169
Port Jackson (Austrália) ⁴	-	0.74 - 1.59	400 - 2200	180 - 332	29.40 - 99.10	566 - 817			44.7 - 95.7
Severn Estuary (Grã- Bretanha) ^{5,6}				65 - 78		60 - 907		0.20 - 42	
Mandovi (Índia) ⁷	-	7.60	7000	30.60	-	245	-	-	101
Zuari (Índia) ⁷	-	8.30	7000	61	-	281	-	-	101

Al e Fe (%); Mn, Pb, Zn, Cd, As (mg.Kg⁻¹); ¹Presente trabalho; ²Garlipp (2006); ³Carvalho et al, (2002); ⁴Hatje et al, (2001); ⁵Duquesne et al, (2006); ⁶Jonas e Millward (2010); ⁷Kessarkar et al, (2012)

5.3.3 Índices geoquímicos

A aplicação dos índices geoquímicos foi baseada em três níveis de base encontrados: em testemunho por Zotto (2012) para o rio Piraquê-açu; e por Costa (2014) para o Piraquê-açu e para o Piraquê-mirim; e em folhelho mundial (MASON e MOORE, 1982) (Tabela 8, Capítulo 3).

Os níveis de contaminação do material particulado em suspensão no SEPAPM descritos a partir do fator de contaminação baseado no *background* do folhelho demonstraram que somente o As (2.27) apresenta um grau moderado de contaminação ($1 < FC < 3$); e os demais elementos não apresentam contaminação. A partir da utilização do *background* local, contudo, além do As, o Mn (1.71 - 1.47) e Zn (1,11) são classificados como contaminados moderadamente (Figura 34, Anexo C - Tabela 28). A diferença nestes resultados indica que folhelhos não devem ser utilizados como base para a região estudada e mostram uma contaminação que não é vista, principalmente para o As, quando se aplica os níveis encontrados em sedimentos coletados abaixo de 50 cm de profundidade.

Para aplicação do fator de enriquecimento foram utilizados os valores de alumínio para normalizar as concentrações dos elementos maiores e traço, pois o alumino-silicato é o principal constituinte da fração fina (em suspensão), com a qual os elementos estão associados (WINDOW et al, 1989), como também observado através das análises mineralógicas.

O Mn apresentou enriquecimento moderado ($FE = 4.36$), e Fe, Cr, e Cu foram pouco enriquecidos ($1 > FE < 3$), considerando os níveis de Zotto (2012). Baseando-se nos níveis descritos por Costa (2014), todos os elementos apresentaram pouco enriquecimento, com exceção de As, Ni, Cd que não foram enriquecidos (Figura 35, Anexo C - Tabela 29). Este enriquecimento, contudo, está associado à composição mineralógica do material particulado em suspensão, pois em função da variabilidade natural, considera-se que entre 0,5 e 2,0 há um enriquecimento oriundo das mudanças do clima e da geologia local (FORSTNER, 1989; SPOSITO, 1989; GROUSSET et al, 1995), como observado para maioria dos elementos, exceto para manganês (considerando o nível de base proposto por Costa, 2004), o qual pode demonstrar uma contribuição antrópica ou de processos biológicos.

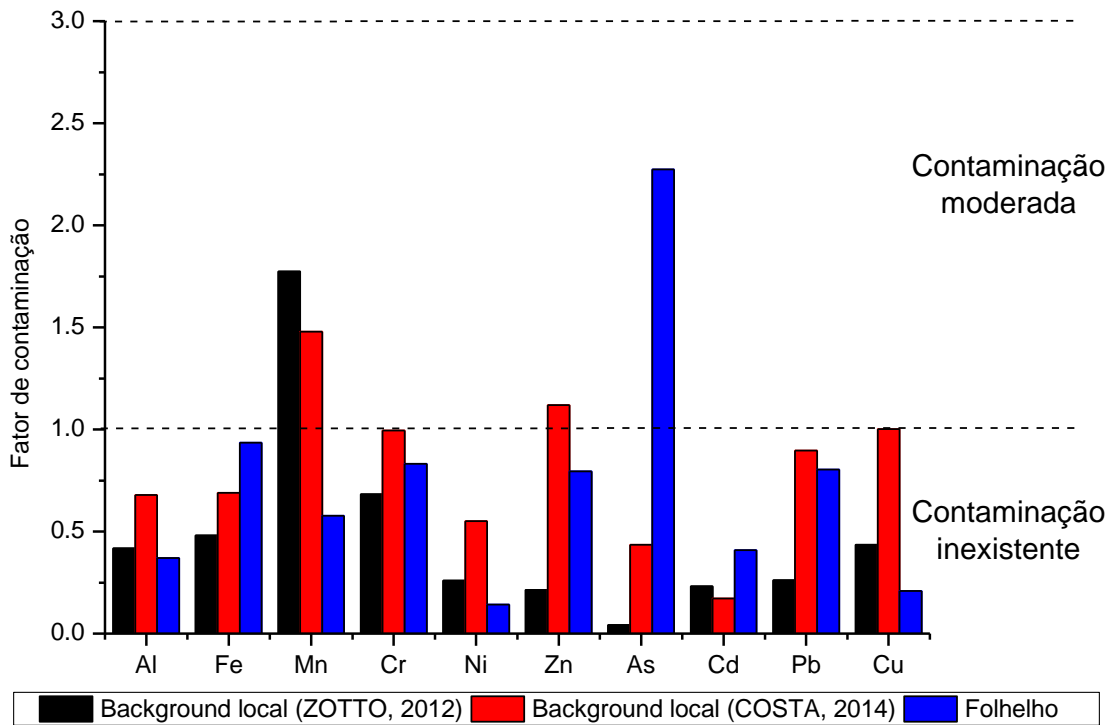


Figura 34: Comparação do fator de contaminação do material particulado em suspensão (MPS-ST) no SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) entre níveis de base local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982)

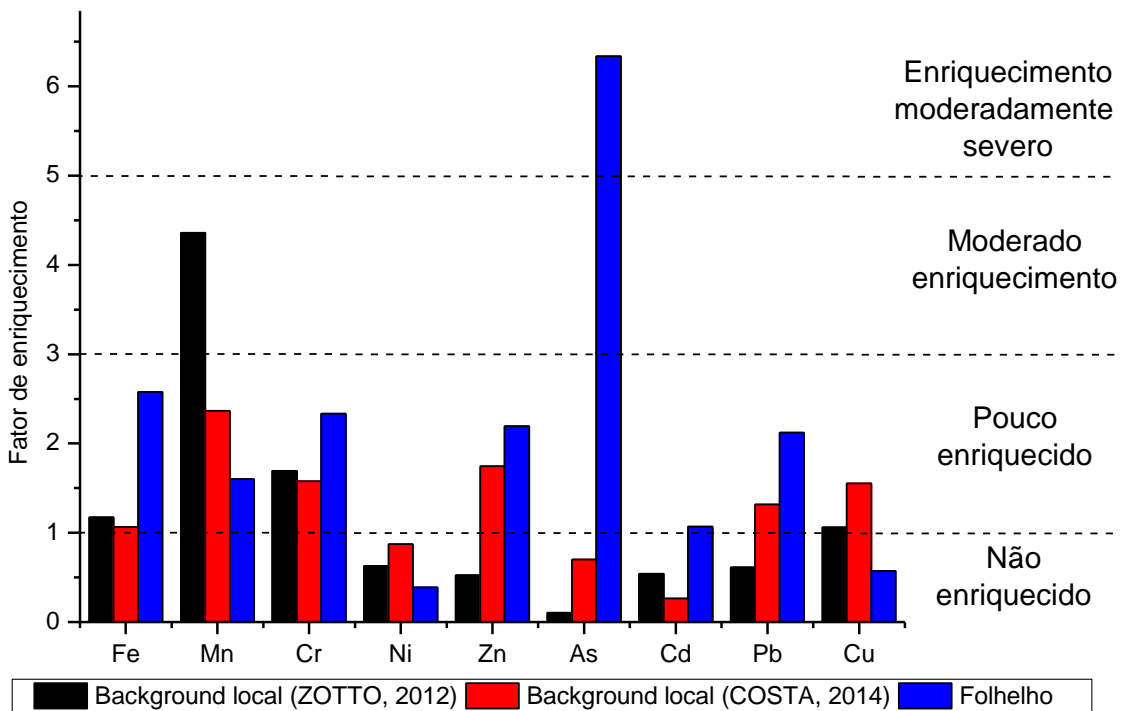


Figura 35: Fator de enriquecimento do SEPAPM no MPS-ST (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência): comparação entre três níveis de base (background) local descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982)

A análise comparativa do fator de enriquecimento dos elementos traço entre as estações amostrais ao longo do ano, considerando o background de Costa (2014), baseou-se em três grupos: elementos não enriquecidos ($FE \leq 1$); elementos enriquecidos ($1 < FE < 2$) e elemento altamente enriquecido ($FE \geq 2$) (DELGADO et al, 2010, MAGESH et al, 2011, MIL-MANS et al, 2006 e ZHANG e LIU, 2002).

Esta classificação indica que MPS-ST das três estações de amostragem apresentou-se altamente enriquecido em Cr em março/2014 (elevada pluviosidade). O Zn esteve altamente enriquecido no Piraquê-açu e confluência em junho/2013, e a confluência em setembro/2013 (ambos na menor pluviosidade). A confluência estuarina e o Piraquê-açu também apresentaram alto enriquecimento em Pb e Cu, nos meses de dezembro/2013 e março/2014, respectivamente (Figura 36).

O Ni, As e Cd não apresentaram enriquecimento no Piraquê-mirim e no Piraquê-açu ao longo do ano. Na confluência, contudo, observou-se um enriquecimento principalmente no período de baixa pluviosidade.

A análise de variância entre períodos e estações de amostragem indica que os elementos apresentam-se mais enriquecidos no período de menor pluviosidade nas três estações, com exceção de Pb e Cu que não apresentam variações significativas, e enriquecem principalmente no período de elevada pluviosidade. E a estação da confluência apresenta o maior enriquecimento quando comparado aos dois cursos fluviais. Este enriquecimento pode ser ocasionado pela influência biológica ou antrópica, relacionada ao aporte atmosférico, ao deflúvio urbano e agrícola e à drenagem de efluentes industriais carregadas pelas duas bacias de drenagem até esta região. Neste caso, a bacia do Piraquê-açu pode ser o principal responsável pelo carreamento de elementos para a confluência visto que seu enriquecimento é superior que o do Piraquê-mirim. Contudo, deve-se considerar também a influência marinha sobre a estação da confluência e também a presença da ETE, localizada próxima a estação da confluência. Além disso, a confluência está sujeita a influência de outros processos atuantes sobre a disponibilização destes elementos, como as modificações nos parâmetros físico-químicos e hidrodinâmica da seção.

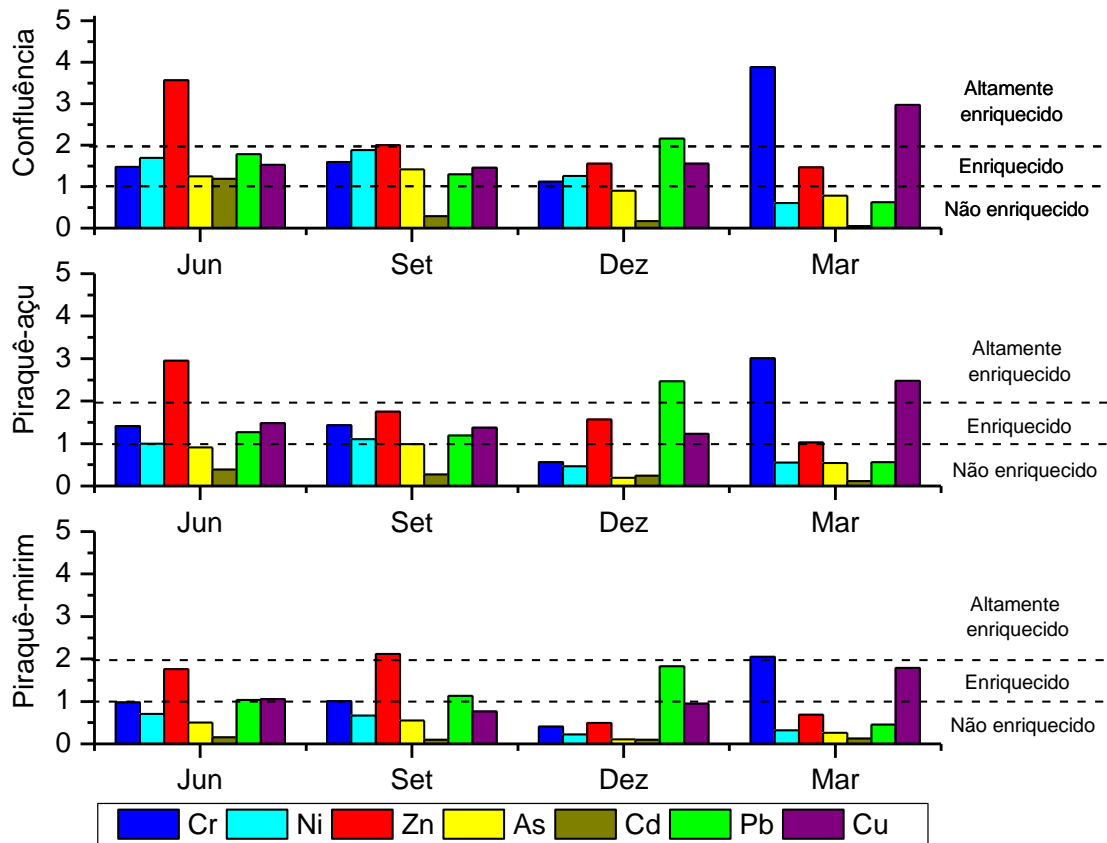


Figura 36: Comparação fator de enriquecimento do MPS-ST entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014) baseado no background local descrito por Costa (2014)

O índice de geoacumulação não apresentou variações significativas quanto à comparação entre os diferentes níveis de base. Em geral, os elementos maiores e traço estão inseridos na Classe 1 ($I_{geo} < 1$), indicando que o MPS-ST está moderadamente acumulado, a exceção do cádmio que apresentou valores negativos, sugerindo ausência de poluição (Figura 37, Anexo C - Tabela 30).

A análise de geoacumulação comparando as estações baseado nos dados descritos por Costa (2014) não abrangeu o Cd, pois este elemento não apresenta um grau considerado de acumulação (Classe 0). Assim, o SEPAPM apresenta-se mais acumulado para os elementos Cu, Ni e Pb (correspondente a Classe 1 do I_{geo}), nesta sequência, contudo, sem amplas variações entre as estações, e ainda com níveis muito baixo ($I_{geo} < 1$) (Figura 38).

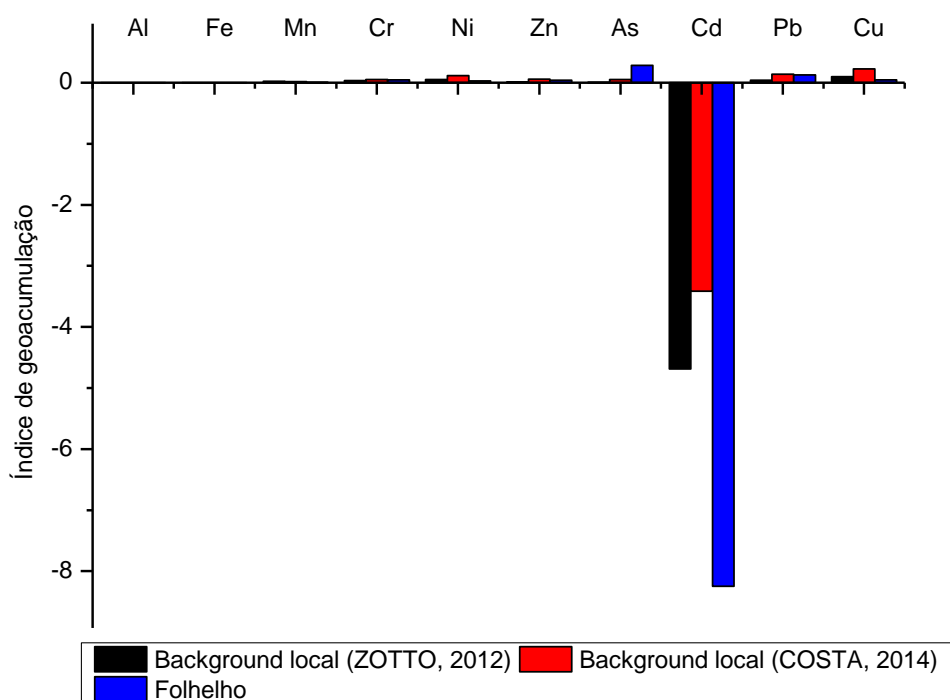


Figura 37: Comparação do índice de geoacumulação do MPS-ST no SEPAPM (média das três estações de amostragem: Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência) entre níveis de base (background) locais descrito por Zotto (2012) e Costa (2014) e Folhelho descrito por Mason e Moore (1982)

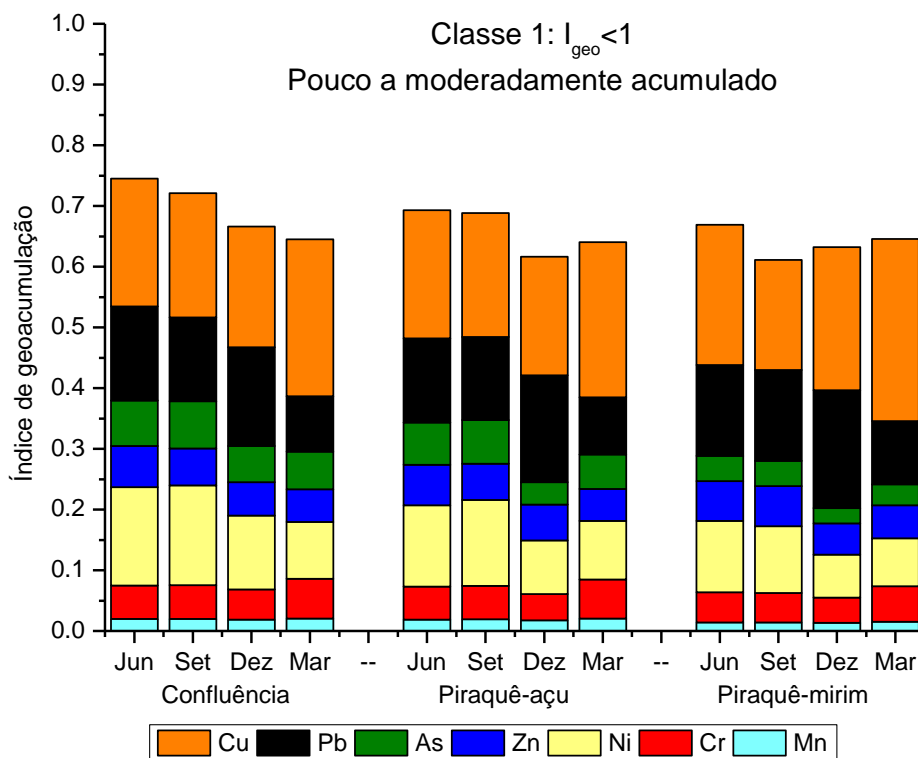


Figura 38: Comparação dos índices de geoacumulação do MPS-ST entre as estações Piraquê-mirim, Piraquê-açu e confluência no período de menor (junho e setembro de 2013) e maior pluviosidade (dezembro de 2013 e março de 2014) baseado no background local descrito por Costa (2014)

5.4 AVALIAÇÕES DOS MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE MPS NO SEPAPM

A avaliação entre os métodos de amostragem utilizados neste trabalho será abordada através da análise de componentes principais (PCA) das concentrações dos elementos maiores e traço (Fe, Mn, Cr, Zn, Cd, Pb, Ni e As) coletados através da amostragem de água e filtração (MPS), descritos no Capítulo 3, e das coletadas através da armadilha de sedimento (MPS-ST) (Fe, Mn, Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, As e Cu), descritos neste capítulo, a qual está sendo aplicada pela primeira vez em ambientes estuarinos com o intuito de coletar material suficiente para análises geoquímicas.

As amostragens do material particulado em suspensão foram realizadas em três estações amostrais localizadas no Piraquê-açu, Piraquê-mirim e confluência em dois períodos sazonais: maior e menor pluviosidade. As amostragens no período de menor pluviosidade ocorreram em junho e setembro de 2013, enquanto que a do período de maior pluviosidade ocorreu em março e dezembro de 2013 para o MPS (filtração) e em dezembro e março de 2014 para o MPS-ST (armadilha).

A utilização da armadilha de sedimento no SEPAPM coletou material particulado em suspensão suficiente nos diferentes períodos sazonais para a realização das análises pretendidas, sendo esta a principal diferença entre os dois métodos utilizados (filtração e armadilha de sedimento). A diferença na quantidade de material coletado é ocasionada em função do volume de água filtrada. Neste caso, o uso da armadilha de sedimento possibilitou uma melhor quantificação dos elementos maiores e traço pela maior massa (0,25g) analisada, sendo o Cu detectado somente no material coletado por este método. Através do método de filtração, a maioria das amostras apresentou o valor deste elemento abaixo do limite de detecção do equipamento, assim, optou-se por não avaliar a dinâmica de Cu no capítulo 3.

O uso da armadilha, contudo, não permitiu a avaliação dos elementos maiores e traço ao longo de um ciclo de maré, em função do tempo que ficou fixado (2h) durante a maré enchente e vazante, sendo avaliando somente as variações entre os períodos de maior e menor pluviosidade. Enquanto que o método de filtração permitiu a avaliação tanto das variações ao longo de um ciclo de maré, quanto das sazonais, sendo ambas de extrema importância para o entendimento hidrogeoquímico dos ambientes estuarinos.

Os dois métodos, portanto, apresentaram a variação dos elementos maiores e traço associados ao material particulado em suspensão de forma bastante similar, baseados nas correlações. A análise de componentes principais descreve, através das duas primeiras componentes (PC 1 e PC 2), uma variância de 65.19% para as amostras de MPS e de 72.54% para as de MPS-ST (Figura 39).

O PC 1 explicou 43.74% (MPS) e 40.99% (MPS-ST) e o PC 2 explicou 21.44% (MPS) e 31.55% (MPS-ST) da variância total e pode ser interpretado como um contraste entre os elementos considerados naturais e os antrópicos.

Em ambos os tipos de amostragem (MPS e MPS-ST), os elementos apresentaram similaridade nas correlações, formando quatro grupos independentes orientados pelas correlações: Mn, Cr e Cu*(*este somente para MPS-ST); As e Fe, Cd, Zn e Ni; e Pb isolado. Estes grupos indicam que a PC 1 pode ser determinada como "componente natural", com as maiores cargas para as variáveis Fe, Mn, Cr e As, os quais estão relacionados com o fluxo natural de elementos adsorvidos ao material particulado em suspensão e influenciados por processos biogeoquímicos. Enquanto que a PC 2 pode ser definida como "componente antrópica", na qual as maiores cargas são de Cd, Ni e Zn.

A forte correlação entre Fe e As sugere uma fonte comum a estes elementos, sendo provavelmente a Formação Barreiras como descrito anteriormente. Assim, a forte correlação entre Mn-Cr e Mn-Cu também pode indicar predominância dos aportes naturais, em decorrência da lixiviação dos solos da bacia de drenagem, onde as mudanças nas condições físico-químicas (pH, OD e salinidade) controlam os seus equilíbrios na coluna d'água, sendo os mesmos precipitados na forma de óxidos e hidróxidos.

Os elementos Cd, Zn e Ni, apesar das fracas correlações, podem ter sua fonte ligada aos efluentes domésticos e industriais ou aos agrícolas. E a carga fatorial negativa do Pb (PC1 para o MPS-ST e PC 2 para o MPS), relacionada principalmente a amostragem realizada em dezembro/2014 (elevada pluviosidade), sugere o aporte antrópico deste elemento, ocasionado pelo carreamento fluvial das bacias de drenagem dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim para a região do sistema estuarino estudado, em decorrência do aumento da pluviosidade em dias antecedentes a coleta (como explicado no Capítulo 3).

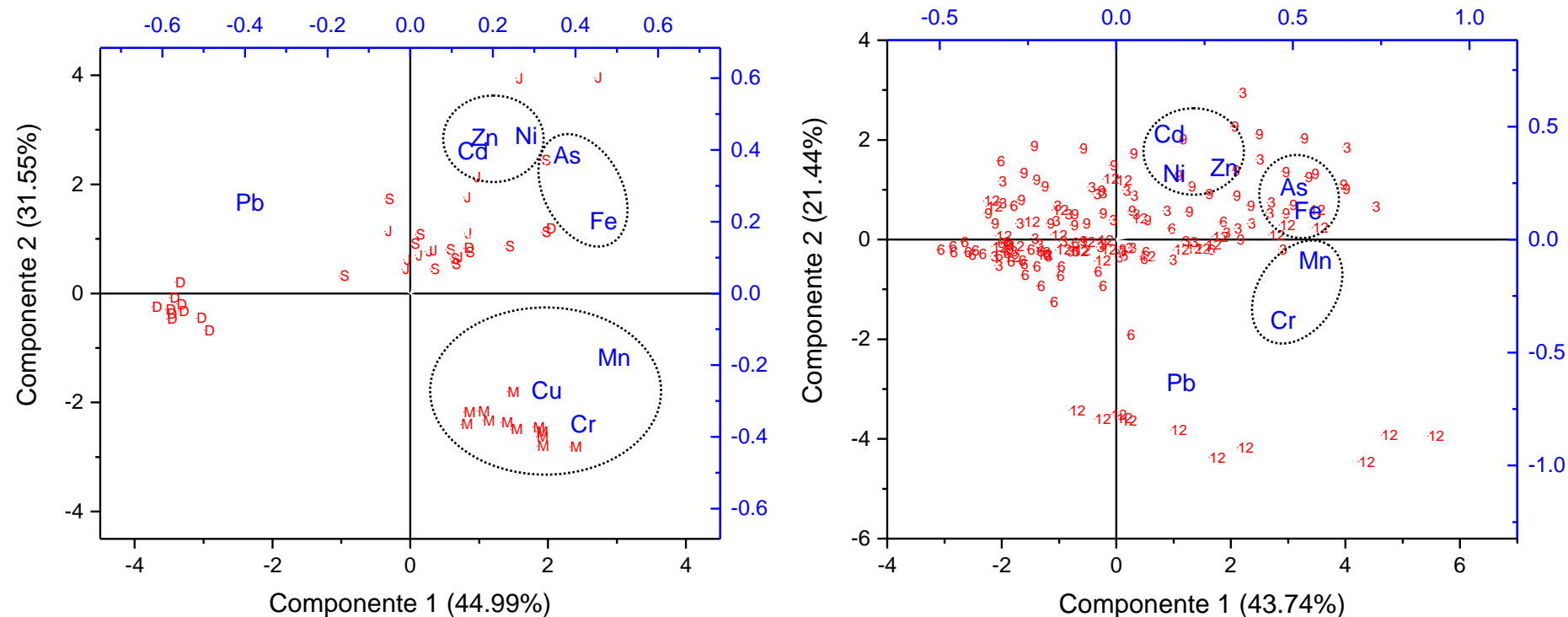


Figura 39: Pesos e escores das variáveis (elementos e mês de coleta) nas duas primeiras componentes principais coletados no material particulado em suspensão no SEPAPM no período de maior e menor pluviosidade: a) PCA dos elementos coletados por armadilha de sedimento (n: 48) em Junho (J), Setembro (S) e Dezembro (D) de 2013 e Março (M) de 2014; b) PCA dos elementos coletados por filtração (n: 162) em Março (3), Junho (6), Setembro (9) e Dezembro (12) de 2013.

Além das fontes antrópicas, estes elementos também são aportados ao sistema pela lixiviação do solo e são adicionalmente influenciados por diversas reações biogeoquímicas, envolvendo interação com organismos biológicos, transporte e trocas iônicas, através dos processos de adsorção, dessorção, precipitação, dissolução de minerais e oxidação de matéria orgânica.

Os escores não apresentam uma significativa variação sazonal, entre os meses de maior e menor pluviosidade. Evidenciam-se, contudo, diferenças nas amostragens realizadas em dezembro/2013 (elevada pluviosidade), o que demonstra a influência do aporte fluvial, sobre a dinâmica dos elementos estudados, principalmente.

Os elementos maiores e traço apresentaram variações entre as estações de amostragem de acordo com os dois métodos de coleta de MPS. A comparação entre as concentrações destes elementos considerou os máximos valores médios entre o período de maior e menor pluviosidade de cada método (n: 28 para MPS; n: 8 para MPS-ST) (Tabela 24).

A relação entre as maiores concentrações e o tipo de amostragem está exposta na Figura 40. O Piraquê-mirim apresentou maiores concentrações dos elementos somente no período de maior pluviosidade, sendo que no MPS destacou-se Ni e As, e no MPS-ST destacou-se Al, Cd e Pb, os quais também apresentaram máximas concentrações no Piraquê-açu. Além destes, o As foi observado em elevadas concentrações na confluência estuarina no mesmo período (MPS). Esta similaridade entre as máximas concentrações destes elementos está relacionada à transferência de materiais do Piraquê-açu e da confluência para o Piraquê-mirim, conforme descrito no Capítulo 4, que ocorre principalmente devido à menor descarga hídrica deste curso fluvial, a qual permite maior influência das correntes de maré, principalmente durante a fase da enchente.

No período de menor pluviosidade, o Piraquê-mirim não apresenta máximas concentrações de nenhum elemento, sendo estas observadas principalmente na confluência estuarina, através dos dois métodos. Os elementos Mn, Cr, Ni e As apresentam máximas concentrações em ambos os métodos, enquanto que Fe somente no MPS e Zn, Cd e Pb somente no MPS-ST. Estes traços foram também observados no Piraquê-açu (MPS). Assim entende-se que este rio é uma importante via de transporte de elementos maiores e traço para a confluência estuarina, neste

período. Contudo, deve-se considerar ainda que a confluência é amplamente influenciada pelas correntes de maré, as quais promovem a circulação da coluna d'água favorecendo a ressuspensão de material sedimentado ou transportando materiais da região externa, e, portanto, influenciando a concentrações dos elementos traço nesta região.

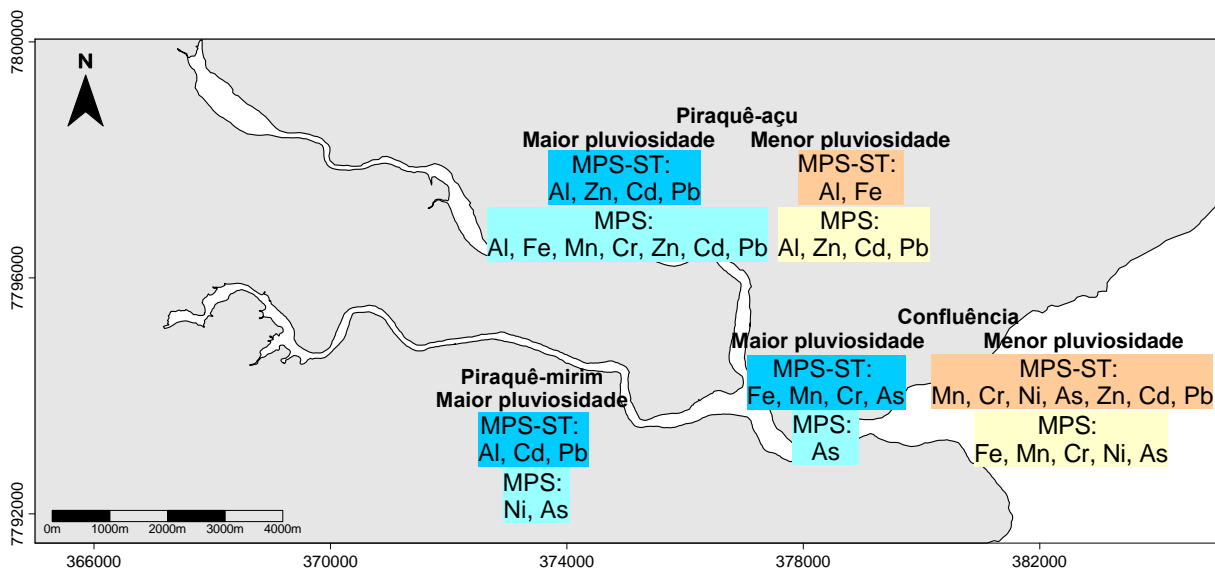


Figura 40: Comparação entre as máximas concentrações médias dos elementos maiores e traço coletados pelos métodos de Filtração (MPS) e armadilha de sedimento (MPS-ST), no período de maior e menor pluviosidade na Confluência, Piraquê-açu e Piraquê-mirim

Tabela 24: Concentrações médias dos elementos maiores e traço no período de maior e menor pluviosidade, nas três estações de amostragem (Conflu: Confluência; PA-F: Piraquê-açu; PM-F: Piraquê-mirim), considerando os dois métodos de amostragem de material particulado em suspensão: Filtração (MPS) e armadilha de sedimento (MPS-ST)

Período	Estação de amostragem	MPS	MPS-ST	MPS	MPS-ST	MPS	MPS-ST
		Al		Fe		Mn	
Maior pluviosidade	Conflu	5412.04	27230.97	9147.97	37779.26	139.55	585.96
	PA-F	6573.52	30794.12	10792.79	31246.70	161.75	470.96
	PM-F	5521.52	31798.52	9653.39	31775.11	136.84	467.34
Menor pluviosidade	Conflu	5691.61	29740.08	10546.22	46893.99	142.28	575.19
	PA-F	5845.40	31024.33	9575.94	49849.58	113.08	431.22
	PM-F	4967.15	27002.60	8924.59	44640.85	103.73	414.85

Continua.

Período	Estação de amostragem	MPS	MPS-ST	MPS	MPS-ST	MPS	MPS-ST
		As		Cr		Ni	
Maior pluviosidade	Conflu	5.84	19.91	18.29	94.52	6.10	8.41
	PA-F	5.10	9.88	25.54	78.44	5.88	5.29
	PM-F	5.86	12.61	13.82	83.68	13.30	4.76
Menor pluviosidade	Conflu	6.94	35.54	14.83	66.79	6.40	17.76
	PA-F	4.38	26.61	11.24	64.78	6.04	10.98
	PM-F	4.96	31.92	10.75	61.30	5.75	10.52
		Zn		Cd		Pb	
Maior pluviosidade	Conflu	23.84	54.46	0.05	0.04	10.22	14.88
	PA-F	39.91	55.48	0.15	0.08	16.64	17.80
	PM-F	20.75	33.59	0.06	0.08	3.45	18.53
Menor pluviosidade	Conflu	34.41	116.69	0.15	0.32	6.19	17.00
	PA-F	35.46	100.67	0.27	0.14	8.60	14.11
	PM-F	18.18	91.66	0.14	0.08	3.38	14.02

Valores em negrito representam máximas concentrações médias para o período

5.5 CONCLUSÃO

A utilização das armadilhas de material particulado em suspensão no SEPAPM em diferentes períodos sazonais possibilitou a coleta de material suficiente para as análises pretendidas, mesmo no período seco, quando se esperava uma menor concentração de MPS na região estuarina.

A fração granulométrica do MPS é predominantemente silte.

Os minerais, como caulinita, goethita, magnetita, ilmenita, gibbsita, hematita e pirita indicam a contribuição natural de elementos maiores e traço associado ao MPS para o SEPAPM.

As maiores concentrações dos elementos maiores e traço ocorreram na confluência em função do aporte de materiais provenientes das duas bacias de drenagem, principalmente do Piraquê-açu, o qual apresenta concentrações dos elementos superiores as do Piraquê-mirim.

Sazonalmente, as maiores concentrações de Al, Mn, Pb, Cr e Cu ocorreram no período de elevada pluviosidade, enquanto que Fe, Cd, Ni, Zn e As no período de menor pluviosidade.

Os índices geoquímicos apontam a contribuição natural de elementos maiores e traço para o SEPAPM, exceto para o Pb, sendo necessário, portanto, considerar as interferências antrópicas provenientes de atividades domésticas e agrícolas desenvolvidas no entorno do sistema estuarino.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dinâmica dos elementos maiores e traço na fase particulada entre a região do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim e a região costeira adjacente foi avaliada neste trabalho com um caráter multidisciplinar, a fim de investigar de forma integrada os processos hidrogeoquímicos atuantes sobre a variabilidade desses elementos no SEPAPM, sendo validadas as seguintes hipóteses gerais:

- Hipótese 1: A distribuição dos elementos maiores e traço associados ao MPS no SEPAPM apresenta variação sazonal, sendo influenciada pela forçante fluvial (descarga hídrica), durante o período de elevada pluviosidade e pela forçante marinha (correntes de maré), durante o período de menor pluviosidade.
- Hipótese 2: A geoquímica do material particulado em suspensão apresenta diferenças significativas nos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, ao longo do ciclo de maré, bem como entre eles, em função das suas diferenças hidrológicas.

As concentrações dos elementos maiores e traço associados ao MPS do Piraquê-açu são superiores as do Piraquê-mirim, principalmente no período de elevada pluviosidade em função do aporte de materiais proveniente da sua bacia de drenagem que é maior.

As concentrações de Ni e As, contudo, foram mais elevadas no Piraquê-mirim, devido às maiores concentrações de nível de base neste rio.

- Hipótese 3: A região da confluência estuarina apresenta uma maior concentração dos elementos maiores e traço quando comparada aos rios. Este padrão ocorre principalmente no período de menor pluviosidade, pois a maior influência da ação das correntes associado ao aporte fluvial favorecem a retenção e/ou remobilização dos elementos nesta região. No período de elevada pluviosidade, contudo, o domínio do aporte fluvial do Piraquê-açu, impõe as características deste rio sob a região da confluência. Assim, verifica-se uma similaridade entre as concentrações dos elementos nas duas regiões.
- Hipótese 4: O transporte de elementos maiores e traço para a região costeira adjacente é máximo no período de maior pluviosidade.

Neste período há transferências de materiais entre os dois cursos fluviais, ocorrendo uma maior influência do Piraquê-açu sob o Piraquê-mirim.

O tempo de residência do Piraquê-mirim é maior que as demais regiões do sistema estuarino, tornando-o mais vulnerável, principalmente pelo acúmulo de elementos considerados tóxicos, como Zn e Cr.

O sistema estuarino atua como um ambiente exportador de materiais.

- Hipótese 5: Os índices geoquímicos confirmam que os elementos maiores e traço associados ao material particulado em suspensão são de origem natural, sendo influenciados principalmente pela presença de minerais, como caulinita, goethita, magnetita, ilmenita, gibbsita, hematita e pirita.

Deve-se considerar, contudo, o aporte de efluentes domésticos e agrícolas ao longo da bacia de drenagem, o qual pode contribuir para degradação deste sistema, principalmente na região da confluência que recebe tanto o aporte das bacias de drenagem dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, quando o aporte oriundo da região externa ao sistema estuarino.

- Hipótese 6: A utilização da armadilha de sedimento no SEPAPM coletou material particulado em suspensão suficiente nos diferentes períodos sazonais para a realização das análises geoquímicas, mineralógicas e sedimentológicas, sendo esta a principal diferença entre os dois métodos utilizados (filtração e armadilha de sedimento). O MPS coletado por filtração permitiu apenas análises geoquímicas em virtude da menor massa coletada.

Neste sentido, os elementos maiores e traço na fase particulada no sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim variam entre estações amostrais a cada ciclo de maré nos diferentes períodos e, o sistema estuarino como um todo, varia sazonalmente de acordo com os diferentes índices de pluviosidade. Estas variações em pequena e média escala são influenciadas principalmente pelos processos hidrodinâmicos (correntes, ondas e descarga fluvial), os quais atuam diretamente sobre a hidroquímica estuarina, em virtude das misturas que promovem na coluna d'água ao longo dos canais fluviais. Além disso, são responsáveis pelo transporte de elementos maiores e traço para região costeira adjacente, ou pelo acúmulo de materiais em regiões com menor hidrodinâmica, como a montante do Piraquê-mirim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOT, M. B., BASCO, D. R. Computational Fluid Dynamics, **an Introduction for Engineers**. Logan Group, UK Limited. 1989.

ABREU, M. C. **Distribuição espacial e temporal do ariocó, *Iutjanus synagris* (LINNEUS, 1758), no estuário dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (ES) e seu crescimento em ambiente estuarino**. 2005. 62 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

ACHÁ PANOSO, L. **Latossolo Vermelho-Amarelo de tabuleiro do Espírito Santo**. 1976. 115 f. Tese Livre Docência - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 1976.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2013. Região Hidrográfica Amazônica. Brasília, Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/mapainicial/pgMapaA.asp>> Acesso em: 15 fev 2013; 20 jun 2013; 30 set 2013.

ALBINO, J.; GIRARDI, G.; NASCIMENTO, K. A. Erosão e progradação do litoral do Espírito Santo. In: MUEHE, D. (Org.). **Erosão e Progradação do Litoral do Brasil**. Brasília: Ministério de Meio Ambiente, 1: 226-264. 2006

ALVARENGA, L.; NALESSO, R. C. Preliminary assessment of the potential for mangrove oyster cultivation in Piraquê-açu river estuary (Aracruz, ES). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 49: 1, 163-169. 2006

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico ácido. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 22: 345-353. 1998

ANDREWS, J. E. et al. Biogeochemical value of managed realignment, Humber estuary, UK. **Science of the Total Environment**, 371: 19–30. 2006.

ANDREWS, J. E.; SAMWAYS, G.; SHIMMIELD, G. B. Historical storage budgets of organic carbon, nutrient and contaminant elements in saltmarsh sediments: Biogeochemical context for managed realignment, Humber Estuary, UK. **Science of the Total Environment**, 405: 1–13. 2008

ARNDT, S.; LACROIX, G.; GYPENS, N.; REGNIER, P.; LANCELOT, C. Nutrient dynamics and phytoplankton development along an estuary–coastal zone continuum: a model study. **Journal of Marine Systems**. 2010

ARNDT, S.; REGNIER, P.; VANDERBORGHT, J.P. Seasonally-resolved nutrient filtering, capacities and export fluxes in a macrotidal estuary. **Journal of Marine Systems**, 78: 42–58. 2009

AZEVEDO, I. C.; DUARTE, P.M.; BORDALO, A.A. Understanding spatial and temporal dynamics of key environmental characteristics in a mesotidal Atlantic estuary (Douro, NW Portugal). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 76: 620–633. 2008

BARROSO, G. F. **Development of an evaluation framework for sustainable bivalve aquaculture: A strategic plan approach in Espírito Santo, Brazil**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado em Geografia) - University of Victoria, Canadá, 2004.

BARROSO, G. F.; MARTINS, F. C. O.; LÉLLIS, F. S.; SANTANA, S. E. Integrated river basin management: incorporating coastal zone issues. 3: 831-872. 2012. In: BILIBIO, C., HENSEL, O.; SELBACH, J. F. **Sustainable water management in the tropics and subtropics and case studies in Brazil**. VI. 1. Jaguarão/RS: Fundação Universidade Federal do Pampa, University of Kassel, PGCult-UFMA.

BENOIT, G.; OKTAY-MARSHALL, S. D.; CANTU, A.; COLEMAN, E.M.; CORAPCIOGLU, M.O.; SANTOSCHI, P.H. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. **Marine Chemistry**, 45: 307–336. 1994

BERTOLDI, L. **Distribuição espaço-temporal de clorofila a, fósforo total e turbidez no estuário do rio Piraquê-açu (Aracruz, ES)**. 2013. 93 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

BILGILI, A.; SWIFT, M.R.; LYNCH, D.R.; Ip, J.T.C. Modeling hydrodynamics and bed-load transport of coarse sediments in the Great Bay Estuary, New Hampshire. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 58 (4): 937–950. 2003.

BONI, G. C. **Padrão de transporte de sedimentos da desembocadura do sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz (ES)**. 2010. 92 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

BOSTICK, B.C.; CHEN, C.; FENDORF, S. Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero, CA. **Environmental Science e Technology**, 38: 12, 3299–3304. 2004

BOSTICK, B.C.; FENDORF, S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 67: 5, 909–921. 2003

BOSTICK, B.C.; FENDORF, S.; MANNING, B. A. Arsenite adsorption on galena (PbS) and sphalerite (ZnS). **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 67: 5, 895–907. 2003

BRANCO, M.A.C; LIMA, A.T, MONTEIRO, O.; DOMINGUES H.; RIBEIRO, A.B; CASTRO, A.; GONÇALVES M.C. Efeito da Variação do pH na solubilidade de uma cinza volante de uma Estação de incineração de Resíduos Sólidos urbanos. **8ª Conferência Nacional de Ambiente** , Lisboa, 27-29 de Outubro de 2004, 10 pp. CD-ROM.

BRAYNER, F.M.M.; BARBOSA, A.M.F.; SILVA, H.K.P.; MELO, L.V. Behaviour of heavy metals in the estuarine area of the Capibaribe river in the northeast of Brazil. **Journal de Physique IV**, 107: 221-225. 2003

BYUN, D.S.; WANG, X.H.; ZAVATARELLI, M.; CHO, Y.K. Effects of mixing and resuspended sediments on phytoplankton spring bloom dynamics in a tidal estuary embayment. **Journal of Marine Systems**, 67: 102–118. 2007

CALIANI, J.C.F.; MUNOZ, F.R.; GALÁN, E. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. **The Science of the Total Environment, Amsterdam**, 198: 181-200. 1997

CALIMAN, A. **Projeto de Macrozoneamento Costeiro do Estado do Espírito Santo – Litoral Norte**. Vitória: Instituto Jones dos Santos Neves, 47 p. 1997

CAMPOS, A. E. M. **Análise da variabilidade espacial e temporal da pluma do Rio Doce (ES) através de sensoriamento remoto**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G., MARQUES, J. J.; ANTUNES A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa agropecuária brasileira**, 40: 361-367. 2005

CARVALHO, C. E. V.; SALOMÃO, M. S. M. B.; MOLISANI, M. M.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D. Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. **Science Total Environmental**, 284: 85-93. 2002

CAVE, R. R.; ANDREWS, J. E.; JICKELLS, T.; COOMBES, E. G. A review of sediment contamination by trace metals in the Humber catchment and estuary, and the implications for future estuary water quality. **Estuarine Coast Shelf Science**, 62: 547–557. 2005.

CAWLEY, A.M.; HARTNETT, M. Sensitivity of a 2-dimensional hydrodynamic model to boundary conditions. In: **Hdraulic and Environmental Modelling: Coastal Waters**, Proc. of the Second International Conference on Hydraulic and Environmental Modelling of Coastal, Estuarine and River Waters, 1: 14, 156-171. 1992

CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Berlin, Springer Verlag, 620p. 1989

CHESWORTH, W. **Geochemistry of micronutrients**. In: MORTVEDT J. T., COX E. R., SHUMAN L. M. WELCH R. M. (Eds). Soil Science Society of America. Madison: WI, 1991

CHILDS, C.W. Field tests for ferrous iron and ferric-organic complexes in soils. **Australian Journal of Soil Research**. 19: 175-180. 1981

CLOERN, J. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. **Marine Ecology Progress Series**, 210: 223–253. 2001.

COOPER, D. C.; MORSE, K. W. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. **Environmental Science and Technology**, 32: 327-330. 1998

COSER, L. M.; PEREIRA, B. B.; JOYEUX, J. Descrição da comunidade ictioplanctônica e sua distribuição espacial no Estuário dos Rios Piraquê-açu Piraquê-mirim, Aracruz, ES, Brazil. **Interciencia**, 32: 4,233-241. 2007

COSTA, E. S. **Geoquímica deposicional de metais e hidrocarbonetos no estuário do Canal da Passagem (Vitória-ES) e no sistema estuarino dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz-ES)**. Tese (Doutorado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2014.

DALRYMPLE, R. W.; ZAITLIM, B. B.; BOYD, R.A. Conceptual model of estuarine sedimentation. **Sedimentary Petrology**, 62: 1130-1146. 1992.

DAVIS, J.R.; KOOP, K. Eutrophication in Australian rivers, reservoirs and estuaries – a southern hemisphere perspective on the science and its implications. **Hydrobiologia**, 559: 23–76. 2006.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas**. Fundação Calouste Gulbenkian, 727 p. 2000.

DELGADO, J.; NIETO, J.M.; BOSKI, T. Analysis of the spatial variation of heavy elements in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88: 71–83. 2010.

DIAS, F. J. S. **Hidrodinâmica das descargas fluviais para o estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. 2007. 102 f. Mestrado (Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO - DHN. Diretoria de Hidrografia e Navegação. Tábua das Marés. Marinha do Brasil. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br>>. Acesso em: 3 fev. 2013; 20 fev. 2013; 13 jun. 2013; 30 ago. 2013; 5 nov. 2013.

DIXIT, S.; HERING, J.G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. **Environmental Science & Technology**, 37: 18, 4182–4189. 2003

DUARTE, B.; CAÇADOR, I. Particulate metal distribution in Tagus Estuary (Portugal), during a flood episode. **Marine, Pollution Bulletin**, 64: 2109–2116. 2012.

DUARTE, M. N.; CURI, N.; PÉREZ, D. V.; KÄMPF, N.; CLAESSEN, M.E.C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos Tabuleiros Costeiros do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 35: 1237-1250. 2000.

DUQUESNE, S.; NEWTON, L.C.; GUISTI, L.; MARRIOTT, S.B.; STÄRK, H.J.; BIRD, D.J. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, UK and their spatial distribution in sediments. **Environmental Pollution**, 143: 187–196. 2006

DYER, K. R. Sediment transport process in estuaries. In: PERILLO, G. M. E., Geomorphology and sedimentology of Estuaries. Ed. **Development in Sedimentology**, 423 – 449. 1995.

DYER, K.R.; GONG, W. G.; ONG, J. E. The cross sectional salt balance in a tropical estuary during a lunar tide and discharge event. **Estuarine and Coastal Shelf Science**, 34: 579 – 591. 1992

EISMA, D. **Suspended Matter in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, Berlin, 315 p. 1993

ELBAZ-POULICHET, F.; GARNIER, J; M.; GUAN, D. M.; MARTIN, J. M.; THOMAS, A. J. Riverine variability and estuarine behaviour of trace elements in the Rhône mixing zone, France. **Estuarine Coastal Shelf Science**. 1996

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo. Rio de Janeiro, 461p. (Boletim Técnico, 45). 1978

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Reunião técnica sobre solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. **Anais**. Cruz das Almas, 80p. 1996

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998

ESSARKAR, P. M.; SHYNU, R.; RAO, V.P.; CHONG, F.; NARVEKAR, T.; ZHANG, J. Geochemistry of the suspended sediment in the estuaries of the Mandovi and Zuari rivers, central west coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, 185: 5, 4461-80. 2013

FARIA, M. M.; SANCHEZ, B. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NEsector) and its major rivers - Rio de Janeiro State - Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 73: 121-133. 2001

FEITOZA, L.R. ; CASTRO, L.L.F. de; RESENDE, M.; ZANGRANDE, M.B.; STOCKING, M.; BOREL, R.M.A.; FULIN, E.A.; CERQUEIRA A.F.; SALGADO, J.S.; FEITOZA, H.N.; TOCK L.A.; DESSAUNE FILHO, N. Map of natural units of Espirito Santo State, Brasil. Enschede. **Instrumental Transcommunication Journal**, 3/4: 1-38. 1997

FENG, H.; COCHRAN, J. K.; HIRSCHBERG, D. J. ²³⁴Th and ⁷Be as tracers for transport and sources of particle-associated contaminants in the Hudson River Estuary. **The Science of the Total Environment**, 237/238: 401–418. 1999.

FISHER, T.R.; HARDING JR., L.W.; STANLEY, D.W.; WARD, L.G. Phytoplankton, nutrients, and Turbidity in the Chesapeake, Delaware, and Hudson estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 27: 61–93. 1988.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **ScientiaAgrícola**, 58: 3, 627-646. 2001.

FÖRSTNER, U. **Contaminated Sediments**. Heidelberg: Springer-Verlag, 21. 157. (Lecture Notes in Earth Sciences). 1989.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. Trends and challenges in sediment research 2008: the role of sediments in river basin management. **Journal of Soils and Sediments**, 8: 281–283. 2008.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1979.

FREITAS, E. V. DE S.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOULART, D. F.; SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** (Impresso), 33: 1899-1907. 2009.

GAIGHER, I. P. **Avaliação das concentrações de fósforo total e nitrogênio total na região estuarina dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz-ES)**. 2005. 56 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

GAMBRELL, R. P. Trace and toxic metals in wetlands—a review. *Journal of Environmental Quality*, 23: 883–891. 1994.

GARLIPP, A. B. **Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traço no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto**. 2006. 205 f. Tese de doutorado (Geodinâmica e Geofísica) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

GERRINGA, L. J. A.; HUMMEL, H.; MOERDIJK-POORTVLIET, T. C. W. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde. *Netherlands Journal of Sea Research*, 40: 193–203. 1998.

GIBBS, R. J. Coagulation rates of clay minerals and natural sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, 53:237-243. 1983.

GRIFFIN, S.L.; HERZFELD, M.; HAMILTON, D.P. Modelling the impact of zooplankton grazing on phytoplankton biomass during a dinoflagellate bloom in the Swan River Estuary, Western Australia. **Ecological Engineering**, 16: 373–394. 2001.

GRILO, C. F. **Lipídeos na avaliação paleoambiental de um estuário tropical bem preservado contornado por monocultura de eucalipto**. Tese (Doutorado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

GROUSSET, F. E. et al. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, 48: 3/4, 291-310. 1995.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; Alleoni.L.R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E.J. **Tópicos de Ciência do Solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 4: 345-390. 2005.

HATJE, V. Particulate trace metal and major element distributions over consecutive tidal cycles in Port Jackson Estuary, Australia. **Environmental Geology**, 44: 231–239. 2001.

HATJE, V.; BIRCH, G. F.; HILL, D. M. Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 53: 63-77. 2001.

HERUT, B.; KRESS, N. Particulate Metals Contamination in the Kishon River Estuary, Israel. **Marine Pollution Bulletin**, 34: 706–711. 1997.

HILLER, S. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeen-shire, UK. **Science of the Total Environment**, 265: 281-293. 2001.

INOUE, M. e WISEMAN Jr, W.J. Transport, mixing and stirring processes in a Louisiana estuary: a model study. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 50: 449–466. 2000.

INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - IEMA. Estudo da qualidade do sedimento da Praia do Além, Anchieta-ES. Relatório Técnico da Samarco Mineradora. 2008.

INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE - IEMA. Plano de Manejo da Reserva Ecológica dos Manguezais Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz – ES. Em seção IV - Diagnóstico ambiental da reserva ecológica dos Manguezais Piraquê-açu e Piraquê-mirim. Relatório final. Jruano Consultoria e Serviços Ltda., 1, 144 p. 2010.

JACOMINE, P.K.T. **Fragipans em solos de tabuleiros: características, gênese e implicações no uso agrícola**. 1974. 112 f. Tese Livre Docência, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 1974.

JAMES, P.M.; SYVITSKI, C.J.; VÖRÖSMARTY, A.J.; GREEN, P. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. **Science**, 308: 375–380. 2005.

JESUS, H.C.; SANTANA, E.J.; BELO, M.J.; SILVA, L.B.; CEOTTO, C.S.; CASTRO NEVES, D.M.; CASTRO, L.B. Avaliação da poluição ambiental dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Santa Cruz – ES) através da análise de águas, biomonitorés e sedimentos. **Relatório Técnico**- Projeto Aracruz Celulose, Processo UFES nº 034373/2007-80. 2009.

JIMÉNEZA, M. S.; PÁEZ-OSUNAB, F.; RUIZ-FERNÁNDEZB, A; C. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chirichueto marsh (SE Gulf of California). **Environmental Pollution**, 125: 3, 423-432. 2003.

JONAS, P.J.C.; MILLWARD, G.E. Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: contemporary inputs and distributions. **Marine Pollution Bulletin**, 61: 52-67. 2010.

JORDAN, T. E.; DAVID, L.; MIKLAS, L.; WELLER, D. E. Nutrients and chlorophyll at the interface of a watershed and an estuary. **Limnology and Oceanography**. 36: 2, 251-267. 1991.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**, 3ed. Boca Raton: CRC Press, 3310. 2001.

KESSARKAR, P. M.; SHYNU, R.; RAO, V.P.; CHONG, F.; NARVEKAR, T.; ZHANG, J. Geochemistry of the suspended sediment in the estuaries of the Mandovi and Zuari rivers, central west coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, 185: 5, 4461-80. 2013.

KESSARKAR, P.M.; RAO, V.P.; SHYNU, R. The nature and distribution of particulate matter in the Mandovi estuary, central west coast of India. **Estuarine and Coasts**, 33: 30-44. 2010.

KJERFVE, B.; PROEHL, J. A.; SCHWING, F. B.; SEIM, H. E.; MAROZAS, M. Temporal and spacial considerations in measuring estuarine water fluxes. In: **Estuarine Comparations**. V. S. Kennedy: Ed. Academic Press, New York. 1982.

KRALIK, M. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediment. **Applied Geochemistry**, 14: 807-816. 1999.

KRAUS, N.C.; DEAN, J.L. Longshore sediment transport rate distributions measured by trap. In: N.C. KRAUS (Coord.), **Coastal Sediments**. New York: American Society of Civil Engineers, 87: 881-896. 1987.

LAGE, A. M. C. **Origem da matéria orgânica em uma sucessão deposicional na área de sedimento de maior conteúdo orgânico no estuário do Piraquê-Açu (Aracruz, ES)**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

LEBLANC, L. A.; SCHROEDER, R.A. Transport and distribution of trace elements and other selected inorganic constituents by suspended particulates in the Salton Sea Basin, California. **Hydrobiologia**, 604: 123-135. 2008.

LEITE, T. A. **Variação espacial e temporal da salinidade no sistema estuarino do rio Piraquê-açu (Aracruz, ES)**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

LORES, E.M.; PENNOCK, J.R. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu and Zn to dissolved organic matter. **Chemosphere**, 37: 861–874. 1998.

LUNARDI, M. H. B. **Fracionamento físico da matéria orgânica do solo com diferentes energias de sonicação em três latossolos brasileiros sob vegetação nativa**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

MAGESH, N.S.; CHANDRASEKAR, N.; VETHA ROY, D. Spatial analysis of trace element contamination in sediments of Tamiraparani estuary, southeast coast of India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 92: 618–628. 2011.

MAGRIS, R. A.; FERNANDES, L. L. Levantamento preliminar das larvas de porcellanidae (Decapoda, Anomura) do sistema estuarino dos Rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz, Espírito Santo. **Brazilian Journal Aquatic Science Technology**, 9: 1,49-54. 2005.

MALM, O. **Estudo da poluição ambiental por metais pesados no sistema Rio Paraíba do Sul-Rio Guandu (RPA-RG) através da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos**. 1986. 127 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Tese de mestrado em Ciências Biológicas - Biofísica IBCCF, 1986.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 6 ed. Boca Raton: CRC Press, 843 p. 1994.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J.M.; ARCHANJO, J.D., Coastal quarternary formations of the southern part of the state of Espírito Santo. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 68: 389-404. 1996.

MARTIN, L; SUGUIO, K; DOMINGUEZ, J.M.L; FLEXOR, J.M. **Geologia do Quaternário Costeiro do Litoral Norte do Rio de Janeiro e do Espírito Santo**. CPRM (Serviço Geológico do Brasil) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo). São Paulo, 112 p. 1997.

MASON, B.; MOORE, C. **Principles of geochemistry** (4 Ed): New York, John Wiley & Sons, 344 p. 1982.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, 18: 61-73. 1980.

MELADO, A. S. S. G. **Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão na desembocadura do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz - ES**. 2011. 67 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

MELO, G. V. **Transporte de metais pesados no sedimento em suspensão na baía de Guanabara, em um ciclo de maré.** 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geofísica Marinha) - Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

MELO, V.F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes.** 1998. 205 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26: 29-41. 2002.

MILLOT, G. **Géologie des argiles.** Masson et Cie, Paris, 490p. 1964.

MILLWARD, G.E.; LIU, Y.P. Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of the Total Environment*, 314-316: 613-623. 2003.

MIL-MANS, M.; STEVENS, R.L.; ABRANTES, F.; CATO, I. Heavy element assessment for surface sediments from three areas of the Portuguese continental shelf. *Continental Shelf Research*, 26: 1184–1205. 2006.

MIRANDA, L. B. de; CASTRO, B. M. de; KJERFVE, B. **Princípios da oceanografia física de estuários.** São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo. 2002.

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

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. Heavy metals in sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 63: 682-690. 1999.

MONBET, P. Mass balance of lead through a small macrotidal estuary: The Morlaix River estuary (Brittany, France). **Marine Chemistry**, 98: 59–80. 2006.

MOORE, J. W. **Inorganic contaminants of surface water**. United States of America: Springer-Verlag New York Inc.. 1991.

MOORE, J.N.; FICKLIN, W.H.; JOHNS, C. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. **Environmental Science e Technology**, 22:4, 432–437. 1988.

MORAES, A. C. R. **Contribuição para a gestão da zona costeira do Brasil: elementos para uma geografia do litoral brasileiro**. São Paulo: annablume. 2007.

MULHOLLAND, P. J.; OLSEN, C. R. Marine origin of Savannah river estuary sediments: Evidence from radioactive and stable isotope tracers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 34: 95-107. 1992

NAIDU, R.; SUMMER, M.E.; HARTE, R.D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils. **Environmental Geochemistry and Health**, 20:5-9, 1998

NEVES, R.C. **Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão nos dois braços do sistema estuarino Piraquê-açu e Piraquê-mirim, Aracruz – ES**. 2010. 107 f. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2010.

NRIAGU, J. O. **Production and uses of chromium**. Chromium in the natural and human environment. (J. O. N. Nriagu, ed.). John Wiley, New York, 81–83. 1988

O'DAY, P.A.; VLASSOPOULOS, D.; ROOT, R.; RIVERA, N. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 101: 38, 13703–13708. 2004

OLIVEIRA T. S.; COSTA L. M. Metais pesados em solos de uma topolitoseqüência do Triângulo Mineiro. In: **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 785-796. 2004

OLIVEIRA, C. M. S. **Avaliação dos nutrientes dissolvidos no estuário dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Aracruz-ES)**. 2005. 78 f. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2005.

OLIVEIRA, K. S. S. **Comportamento da Maré e das Correntes de Maré em um Sistema Estuarino utilizando o modelo Regional OceanModelingSystem (ROMS)**. 2010. 60 f. Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2010.

ORTIZ, L.S. **Avaliação do incremento potencial de risco toxicológico associado às concentrações de metais pesados de origem antrópica nas águas do Rio Caí, RS, Brasil**. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, 61: 3, 247–268. 2002

PÁEZ-OSUNA, F.; GARCIA, A.; FLORES-VERDUGO, F.; LYLE-FRITCH, L. P.; ALONSO-RODRIGUEZ, R.; ROQUE, A.; RUIZ-FERNANDEZ, A. C. Shirimp aquaculture and the environment in the gulf California ecoregion. **Marine Pollution Bulletin**, 46: 806-815. 2003

PAN, K.; WANG, W.X. Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. **Science Total Environment**, 3: 16, 421–422. 2012.

PAYE, H. S. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**. 34: 6. 2010.

PAZOLIN, E. V.; TATAGIBA, S. S.; GARCIA-PRADO, J. A. **Ecoturismo e preservação do manguezal: O rio Piraquê-Açu**. Caderno Virtual de Turismo, 7:2, 57-63. 2007.

PEARSON, R.V. e BARBER, R.W. Modelling depth-integrated contaminant dispersion in the Humber Estuary using a Lagrangian particle technique. **Development and Application of Computer Techniques to Environmental Studies**, 6: 383–392. 1996.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. Salvador. **Centro de Recursos Ambientais**, 128 p. 2001

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A.R.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. Um estudo de cinco anos da poluição por metais pesados dos sedimentos da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil) e avaliação da biodisponibilidade de metal por meio de especiação geoquímica. **Water Research**, 31: 2, 3017-3028. 1997

PIERZYNSKI, G.M.; SCHWAB, A.P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. **Journal of Environmental Quality**, 22:247-254. 1993

PINTO JR., J.E.; JACOB, W.S. Boletim informativo da região leste. **Boletim Informativo**. IPEF, Piracicaba, 7:23, 1-60. 1979

POLETO, C.; BORTOLUZZI, E. C.; MERTEN, G. H. Amostras de sedimentos fluviais em suspensão dispersos por ultra-som e leituras com difratometria laser. In: VII ENES **Simpósio Nacional de Engenharia de Sedimentos**, Porto Alegre. 2006

RAMAMOORTHY, S.; RUST, B.R. Heavy metal exchange processes in sediment water systems. **Environmental Geology**, 2: 3, 165-172. 1978

RESTREPO, J. D.; KJERFVE, B. Water discharge and sediment load from the western slopes of the Colombian Andes with focus on rio San Juan. **Journal of Geology**, 108: 17-33. 2000

ROBSON, B.J.; BUKAVECKAS, P.A.; HAMILTON, D.P. Modelling and mass balance assessments of nutrient retention in a seasonally-flowing estuary (Swan River Estuary, Western Australia). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 76: 2,282–292. 2008

RODRIGUES, D. R. P. **Mapeamento geológico no distrito de santa cruz, Aracruz (ES) focando as relações de contato entre o grupo barreiras e complexo Paraíba do Sul**. 2011. 81 f. Monografia (Graduação em Geologia) - Departamento de Engenharia Rural, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2011.

ROOT, R.A.; DIXIT, S.; CAMPBELL, K.M.; JEW, A.D.; HERING, J.G.; O'DAY, P.A. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 71: 23, 5782–5803. 2007

ROSMAN, P. C. C. **Referência Técnica do SisBaHiA®**. COPPE – Engenharia Costeira e Oceanográfica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, 52: 5-23. 1995

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Springer Verlag, Berlin, 297. 1984

SALOMONS, W.; ROOIJ, N.M.; KERDIJIK, H.; BRIL, J. Sediments as a source for contaminants? **Hydrobiologia**, 149: 13–30. 1987

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal - Ecossistema entre a Terra e o Mar. Ed. **Caribbean Ecological Research**, São Paulo, 63 p. 1995

SCHROPP, S. J.; LEWIS, F. G.; WINDOM, H. L.; RYAN, J. D.; CALDER, F. D.; BURNEY, L. C. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. **Estuaries**, 13: 227–235. 1990

SCHUBEL, J. R.; CARTER, H. H. The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment. In: **The Estuary as a Filter**, V. S. Kennedy ed., Academic press, New York, 81-105. 1984

SHI, B.; ALLEN, H.E.; GRASSI, M.T.; HUIZHON, M. Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Research**, 32: 3756-3764. 1998

SILVA, A. E. **Caracterização Morfo-sedimentar e Setorização do Sistema Estuarino dos Rios Piraquê-açu e Piraquê-Mirim e da Plataforma Continental Adjacente - Aracruz (ES)**. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental). Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

SILVA, L. B. C. **Avaliação espaço-temporal de metais pesados no rio Paraíba do sul e rio Imbé por meio de plantas de eichhorniacrassipes (mart.) solms (aguapé), séston e sedimento**. 2008. 116 f. Mestrado (Ecologia e Recursos Naturais), Universidade Federal do Norte Fluminense, Campos do Goytacazes, Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. Fractionation of heavy metals in polluted soil before and after rice cultivation. **Química Nova**, 31: 6. 2008

SILVA, W. A. da. **Análise das alterações na cobertura vegetal do Município de Aracruz (ES) no período de 1977 a 2005**. 2006. 51 f. Trabalho de conclusão de curso (Departamento de Artes e Humanidades). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

SMITH, L. A. et al. **Remedial options for metals-contaminated sites**. New York. CRC Press, 17-33. 1995

SOARES, M. R. **Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em Solos do Estado de São Paulo**. 2004. 202p. Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, 2004.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 277 p. 1989

STONE, M.; DROPPA, I. G. Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two Agricultural Catchments of southern Ontario, Canada. **Environmental Pollution**, 93: 353-362. 1996

STRICKLAND, J.D.H.; PARSONS, T.R.A. **Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin**, 167, 2 Ed. 310 p. 1972

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities. **Journal of Environmental Quality**, 28: 556-564. 1999

TAPPIN, A.D. An examination of the fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: current estimates and uncertainties. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 55: 885–901. 2002.

TAVARES, M. G. O. **Balanço dos metais pesados (Hg, Cd e Pb) no material em suspensão e sedimento de fundo na Bacia do rio Paraguaçu – BA**. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, 1981.

TIMMERMANN, K.; MARKAGER, S.; GUSTAFSSON, K.E. Streams or open sea? Tracing sources and effects of nutrient loadings in a shallow estuary with a 3D hydrodynamic-ecological model. **Journal of Marine Systems**, 82: 111–121. 2010

THOMPSON, K.R.; DOWD, M.; GREENBERG, D.A. Probabilistic characterization of tidal mixing in a coastal embayment: a Markov Chain approach. **Continental Shelf Research**, 22: 1603–1614. 2002.

TUNCER, G.; KARAKAS, T.; BALKAS, T.; GÖKCAY, G.; AYGÜN, S.; YURTERI, C.; TUNCEL, G. Land-based sources of pollution along the Black Sea coast of Turkey: concentrations and annual loads to the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 36: 409–423. 1998.

TUREKIAN, K. K; CARR, M. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Bulletin Geology American**, 72: 175-192. 1960.

TURNER, A.; MILLWARD, G. E.; TYLER, A. O. The distribution and chemical composition of particles in a macrotidal estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 38: 1-17. 1994.

TURNER, A.; MILLWARD, G.E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 45: 165-176. 2002.

VALENTA, P.; DUURSMA, E. K.; MERKS, A. G. A.; RUTZEL, H.; NURNBERG, H. W. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt Estuary. **The Science of the Total Environment**, 53: 41–76. 1986

VERLAN, P.A.J.; DONZE, M.; KUIK, P. Marine vs fluvial suspended matter in the Scheldt Estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 46: 873–883. 1998

VIGANO, J.B.; WILBERG, K.Q.; KAUTAZMANN, R.M.; LENZ, D.M. Recuperação de zinco do pó de exaustão de indústrias siderúrgicas em meio alcalino. **Revista Matéria**, 9: 437-444. 2004

WANG, Y.; TANG, X.; CHEN, Y.; ZHAN, L.; LI, Z.; TANG, P. Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. **Journal of Hazardous Materials**, 172: 30–37. 2009

WARNKEN, K.W. et al. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston bay, Texas. **Marine Chemistry**, 73: 215-231. 2001

WHITEHOUSE, U.G.; JEFFREY, L.M.; DEBBRECHT, J.D. Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters. **Clays Clay Mineralogy**, 7:1-79. 1960

WINDOM, H. L. et al., Natural trace metal concentration in estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States. **Environmental Science and Technology**, 12: 314-320. 1989

WOLLANSKI, E. **Estuarino Ecohidrologia**. Elsevier, Amesterdan, p. 157. 2007.

YEATS, P.A.; BEWERS, J.M. Potencial anthropogenic influences on trace metal distributions in the North Atlantic, Canadian. **Journal of Fishery and Aquatic Science**, 40:2, 124-131. 1983

ZHANG, J.; LIU, C.L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate elements in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical Fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 54: 1051–1070. 2002.

ZIMMERMAN, J.T.F. The tidal whirlpool: a review of horizontal dispersion by tidal and residual currents. **Netherlands Journal of Sea Research**, 20 (2/3): 133–154. 1986.

ZOTTO, C. J. **Avaliação histórica de metais traço em sedimentos estuarinos do rio Piraquê-açu (Espírito Santo, Brasil)**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Ambiental) - Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, B. T. M.; VAN DER WEIJDEN, C. H. Geochemistry of dissolved trace metals in the Scheldt Estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 61: 1635–1652. 1997

ZWOLSMAN, J. J. G.; VAN ECK, B. T. M.; VAN DER WEIJDEN, C. H. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. **Marine Chemistry**, 66: 91-111. 1999

ANEXO A - Índices geoquímicos aplicados ao material particulado em suspensão (MPS gravimétrico)

Tabela 25: Fator de contaminação dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (filtração) no SEPAPM baseado em três níveis de base

	Período	Estação	Elementos								
			Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb
1	Mar	PMF	0.10	0.13	0.55	0.16	0.32	0.08	0.01	0.18	0.06
		PAF	0.10	0.13	0.52	0.15	0.20	0.15	0.01	0.53	0.06
		CONFLU	0.08	0.11	0.44	0.14	0.11	0.08	0.01	0.16	0.04
	Jun	PMF	0.06	0.09	0.31	0.06	0.04	0.05	0.01	0.07	0.06
		PAF	0.06	0.08	0.28	0.04	0.04	0.07	0.00	0.04	0.23
		CONFLU	0.05	0.09	0.39	0.09	0.16	0.10	0.01	0.16	0.15
	Set	PMF	0.08	0.13	0.44	0.14	0.27	0.06	0.01	0.46	0.05
		PAF	0.10	0.15	0.53	0.16	0.28	0.13	0.01	0.99	0.05
		CONFLU	0.11	0.16	0.64	0.18	0.19	0.10	0.02	0.42	0.06
	Dez	PMF	0.06	0.10	0.44	0.09	0.40	0.04	0.01	0.06	0.05
		PAF	0.09	0.12	0.65	0.31	0.11	0.07	0.01	0.04	0.48
		CONFLU	0.07	0.11	0.56	0.20	0.22	0.06	0.01	0.04	0.29
2	Mar	PMF	0.87	0.25	0.18	0.20	0.17	0.28	0.65	0.32	0.18
		PAF	0.89	0.26	0.17	0.18	0.11	0.57	0.46	0.92	0.19
		CONFLU	0.73	0.21	0.14	0.17	0.06	0.28	0.51	0.28	0.13
	Jun	PMF	0.51	0.17	0.10	0.07	0.02	0.17	0.29	0.12	0.19
		PAF	0.57	0.16	0.09	0.05	0.02	0.28	0.15	0.07	0.70
		CONFLU	0.49	0.17	0.13	0.11	0.09	0.35	0.40	0.27	0.45
	Set	PMF	0.73	0.25	0.14	0.17	0.15	0.21	0.71	0.80	0.14
		PAF	0.89	0.28	0.17	0.20	0.15	0.47	0.72	1.72	0.16
		CONFLU	0.94	0.32	0.21	0.22	0.10	0.37	0.98	0.72	0.17
	Dez	PMF	0.51	0.19	0.14	0.11	0.22	0.15	0.52	0.11	0.16
		PAF	0.75	0.24	0.21	0.38	0.06	0.27	0.56	0.07	1.47
		CONFLU	0.63	0.21	0.18	0.24	0.12	0.22	0.66	0.07	0.89
3	Mar	PMF	0.20	0.19	0.37	0.22	0.59	0.42	0.08	0.12	0.21
		PAF	0.14	0.19	0.47	0.23	0.45	0.78	0.10	0.40	0.21
		CONFLU	0.12	0.15	0.40	0.21	0.24	0.39	0.11	0.12	0.14
	Jun	PMF	0.12	0.13	0.21	0.08	0.08	0.25	0.04	0.05	0.23
		PAF	0.09	0.12	0.26	0.07	0.10	0.38	0.03	0.03	0.76
		CONFLU	0.08	0.12	0.35	0.14	0.35	0.49	0.09	0.12	0.48
	Set	PMF	0.12	0.18	0.40	0.21	0.60	0.29	0.16	0.35	0.17
		PAF	0.14	0.21	0.48	0.24	0.62	0.65	0.16	0.75	0.17
		CONFLU	0.15	0.23	0.58	0.27	0.42	0.51	0.22	0.31	0.19
	Dez	PMF	0.08	0.14	0.39	0.13	0.89	0.21	0.12	0.05	0.19
		PAF	0.12	0.17	0.59	0.47	0.25	0.38	0.12	0.03	1.59
		CONFLU	0.10	0.15	0.51	0.29	0.49	0.31	0.15	0.03	0.97

Nível de base baseado: 1) Zotto (2012); 2) folhelho médio disponível em Mason e Moore (1982); e 3) Costa (2014)

Tabela 26: Fator de enriquecimento dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (filtração) no SEPAPM baseado em três níveis de base

	Período	Estação	Elementos							
			Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb
1	Mar	PMF	1.32	5.61	1.66	3.22	0.78	0.12	1.84	0.60
		PAF	1.34	5.14	1.50	2.03	1.52	0.08	5.19	0.63
		CONFLU	1.31	5.42	1.67	1.30	0.92	0.11	1.91	0.53
	Jun	PMF	1.49	5.34	1.02	0.70	0.80	0.09	1.21	1.09
		PAF	1.27	4.37	0.68	0.68	1.16	0.04	0.59	3.54
		CONFLU	1.61	7.10	1.66	2.84	1.74	0.14	2.81	2.64
	Set	PMF	1.53	5.35	1.66	3.27	0.70	0.16	5.51	0.57
		PAF	1.45	5.33	1.60	2.80	1.26	0.13	9.75	0.51
		CONFLU	1.54	6.03	1.69	1.79	0.94	0.17	3.88	0.53
	Dez	PMF	1.74	7.60	1.54	6.94	0.72	0.17	1.08	0.93
		PAF	1.43	7.67	3.69	1.32	0.87	0.12	0.44	5.61
		CONFLU	1.55	7.98	2.76	3.13	0.85	0.17	0.54	4.09
2	Mar	PMF	2.90	2.06	2.29	1.99	3.26	7.50	3.66	2.08
		PAF	2.95	1.89	2.07	1.25	6.37	5.19	10.30	2.19
		CONFLU	2.89	1.99	2.31	0.81	3.85	6.98	3.80	1.83
	Jun	PMF	3.27	1.96	1.41	0.43	3.33	5.57	2.41	3.77
		PAF	2.78	1.61	0.94	0.42	4.85	2.70	1.16	12.28
		CONFLU	3.53	2.61	2.29	1.75	7.28	8.30	5.58	9.17
	Set	PMF	3.37	1.97	2.29	2.02	2.91	9.71	10.93	1.98
		PAF	3.20	1.96	2.21	1.73	5.28	8.11	19.37	1.76
		CONFLU	3.38	2.22	2.33	1.10	3.95	10.51	7.70	1.85
	Dez	PMF	3.82	2.79	2.12	4.28	3.00	10.18	2.15	3.22
		PAF	3.14	2.82	5.08	0.82	3.63	7.39	0.88	19.46
		CONFLU	3.41	2.93	3.81	1.93	3.54	10.54	1.07	14.21
3	Mar	PMF	0.97	1.87	1.12	2.99	2.13	0.42	0.60	1.07
		PAF	1.32	3.25	1.58	3.16	5.45	0.72	2.78	1.47
		CONFLU	1.29	3.42	1.76	2.03	3.30	0.96	1.02	1.23
	Jun	PMF	1.10	1.78	0.69	0.65	2.18	0.31	0.40	1.95
		PAF	1.25	2.76	0.72	1.05	4.15	0.37	0.31	8.26
		CONFLU	1.59	4.49	1.75	4.41	6.23	1.15	1.50	6.17
	Set	PMF	1.13	1.78	1.12	3.05	1.90	0.54	1.80	1.02
		PAF	1.43	3.37	1.68	4.36	4.51	1.12	5.22	1.18
		CONFLU	1.52	3.81	1.78	2.78	3.38	1.45	2.07	1.24
	Dez	PMF	1.28	2.53	1.04	6.46	1.96	0.56	0.35	1.66
		PAF	1.41	4.85	3.88	2.06	3.10	1.02	0.24	13.09
		CONFLU	1.53	5.04	2.91	4.86	3.03	1.46	0.29	9.56

Nível de base baseado: 1) Zotto (2012); 2) folhelho médio disponível em Mason e Moore (1982); e 3) Costa (2014)

ANEXO B - Testes estatísticos para amostras coletadas com armadilha de sedimento (MPS-ST)

Tabela 27: Teste de normalidade Shapiro-Wilk aplicado em amostras de MPS-ST coletadas com armadilha de sedimento

Parâmetros	d.f.	Statistic	Prob<W
T	48	0.95	0.06
Ph	48	0.93	0.01
Sal	48	0.93	0.01
OD	48	0.92	0.00
Al	48	0.98	0.71
Cr	48	0.86	0.00
Mn	48	0.96	0.09
Fe	48	0.88	0.00
Ni	48	0.85	0.00
Cu	48	0.95	0.04
Zn	48	0.79	0.00
As	48	0.94	0.01
Cd	48	0.60	0.00
Pb	48	0.86	0.00

Valores de Prob<W menores que 0.05 correspondem que os dados não apresentam distribuição significativamente normal.

ANEXO C - Índices geoquímicos aplicados ao material particulado em suspensão (MPS-ST) coletado por armadilha de sedimento

Tabela 28: Fator de contaminação dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (MPS-ST) em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base

	Período	Estação	Elementos									
			Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb	Cu
1	Jun	CONFLU	0.42	0.52	2.14	0.59	0.46	0.43	0.06	0.98	0.32	0.43
		PAF	0.43	0.59	1.43	0.58	0.28	0.35	0.05	0.31	0.23	0.43
		PMF	0.40	0.54	1.66	0.58	0.31	0.24	0.06	0.19	0.23	0.30
	Set	CONFLU	0.42	0.59	2.01	0.63	0.50	0.23	0.07	0.22	0.23	0.41
		PAF	0.44	0.59	1.69	0.60	0.31	0.22	0.05	0.22	0.23	0.41
		PMF	0.36	0.53	1.33	0.54	0.26	0.28	0.06	0.10	0.23	0.20
	Dez	CONFLU	0.41	0.41	1.59	0.42	0.32	0.17	0.04	0.13	0.39	0.41
		PAF	0.45	0.27	0.94	0.24	0.14	0.20	0.01	0.20	0.48	0.37
		PMF	0.49	0.29	1.15	0.29	0.12	0.09	0.01	0.14	0.50	0.33
	Mar	CONFLU	0.36	0.49	2.64	1.30	0.14	0.14	0.03	0.03	0.09	0.70
		PAF	0.41	0.48	2.46	1.18	0.15	0.12	0.03	0.09	0.10	0.69
		PMF	0.41	0.46	2.23	1.23	0.14	0.10	0.03	0.16	0.10	0.53
2	Jun	CONFLU	0.37	1.02	0.70	0.72	0.25	1.60	3.34	1.72	0.99	0.21
		PAF	0.38	1.15	0.47	0.70	0.15	1.32	2.51	0.55	0.72	0.20
		PMF	0.35	1.04	0.54	0.70	0.17	0.89	3.18	0.33	0.70	0.15
	Set	CONFLU	0.37	1.15	0.66	0.77	0.27	0.86	3.76	0.39	0.71	0.20
		PAF	0.39	1.16	0.55	0.74	0.17	0.80	2.81	0.39	0.69	0.20
		PMF	0.32	1.02	0.43	0.66	0.14	1.04	3.20	0.18	0.70	0.10
	Dez	CONFLU	0.37	0.79	0.52	0.51	0.17	0.62	2.21	0.22	1.20	0.20
		PAF	0.40	0.52	0.31	0.30	0.08	0.73	0.55	0.35	1.47	0.18
		PMF	0.43	0.57	0.37	0.36	0.06	0.33	0.81	0.25	1.54	0.16
	Mar	CONFLU	0.31	0.96	0.86	1.59	0.07	0.52	1.77	0.06	0.29	0.33
		PAF	0.37	0.93	0.80	1.45	0.08	0.44	1.42	0.16	0.30	0.33
		PMF	0.36	0.90	0.72	1.50	0.08	0.38	1.71	0.28	0.32	0.26
3	Jun	CONFLU	0.60	0.74	1.93	0.88	1.01	2.20	0.74	0.75	1.08	0.92
		PAF	0.62	0.83	1.29	0.87	0.61	1.81	0.56	0.24	0.78	0.91
		PMF	0.81	0.80	1.12	0.79	0.57	1.33	0.40	0.12	0.82	0.84
	Set	CONFLU	0.60	0.84	1.82	0.95	1.11	1.19	0.84	0.17	0.77	0.88
		PAF	0.63	0.84	1.52	0.91	0.70	1.11	0.63	0.17	0.75	0.87
		PMF	0.73	0.78	0.90	0.73	0.49	1.54	0.40	0.07	0.83	0.56
	Dez	CONFLU	0.59	0.57	1.44	0.63	0.70	0.86	0.49	0.10	1.30	0.89
		PAF	0.65	0.38	0.85	0.36	0.31	1.00	0.12	0.15	1.60	0.79
		PMF	0.99	0.43	0.77	0.40	0.22	0.48	0.10	0.09	1.81	0.92
	Mar	CONFLU	0.51	0.69	2.38	1.96	0.30	0.72	0.39	0.02	0.32	1.49
		PAF	0.59	0.67	2.23	1.78	0.33	0.61	0.32	0.07	0.33	1.47
		PMF	0.82	0.69	1.49	1.68	0.26	0.57	0.22	0.11	0.37	1.48

Nível de base baseado: 1) Zotto (2012); 2) folhelho médio disponível em Mason e Moore (1982); e 3) Costa (2014)

Tabela 29: Fator de enriquecimento médio dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão (MPS-ST) em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base

	Período	Estação	Elementos								
			Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb	Cu
1	Jun	CONFLU	1.25	5.12	1.40	1.09	1.00	0.15	2.22	0.76	1.02
		PAF	1.37	3.34	1.34	0.64	0.83	0.11	0.72	0.54	0.99
		PMF	1.34	4.18	1.45	0.76	0.64	0.15	0.49	0.58	0.77
	Set	CONFLU	1.42	4.86	1.51	1.21	0.56	0.17	0.53	0.56	0.97
		PAF	1.34	3.80	1.36	0.71	0.49	0.12	0.50	0.51	0.92
		PMF	1.45	3.68	1.49	0.72	0.77	0.16	0.29	0.63	0.56
	Dez	CONFLU	1.02	4.03	1.06	0.81	0.43	0.11	0.31	0.92	1.04
		PAF	0.59	2.07	0.53	0.30	0.44	0.02	0.44	1.06	0.82
		PMF	0.59	2.35	0.60	0.24	0.18	0.03	0.29	1.02	0.69
	Mar	CONFLU	1.40	7.50	3.69	0.39	0.41	0.09	0.09	0.27	1.98
		PAF	1.15	5.95	2.86	0.35	0.29	0.06	0.22	0.24	1.65
		PMF	1.15	5.47	3.03	0.34	0.25	0.08	0.37	0.25	1.31
2	Jun	CONFLU	2.74	1.88	1.93	0.67	4.17	9.00	4.41	2.64	0.55
		PAF	3.02	1.23	1.85	0.40	3.45	6.61	1.42	1.88	0.53
		PMF	2.95	1.54	2.00	0.47	2.69	8.98	0.97	2.01	0.42
	Set	CONFLU	3.13	1.79	2.09	0.74	2.35	10.23	1.06	1.93	0.52
		PAF	2.95	1.40	1.88	0.44	2.05	7.16	0.98	1.77	0.50
		PMF	3.19	1.35	2.05	0.44	3.24	9.97	0.57	2.19	0.30
	Dez	CONFLU	2.25	1.48	1.46	0.50	1.82	6.53	0.61	3.21	0.56
		PAF	1.29	0.76	0.74	0.18	1.83	1.37	0.88	3.67	0.44
		PMF	1.31	0.86	0.83	0.15	0.76	1.87	0.58	3.54	0.37
	Mar	CONFLU	3.07	2.76	5.09	0.24	1.71	5.67	0.18	0.93	1.07
		PAF	2.53	2.19	3.94	0.22	1.20	3.90	0.43	0.83	0.89
		PMF	2.52	2.01	4.18	0.21	1.06	4.77	0.74	0.88	0.71
3	Jun	CONFLU	1.23	3.23	1.47	1.70	3.57	1.24	1.19	1.78	1.53
		PAF	1.36	2.11	1.41	1.00	2.95	0.91	0.38	1.26	1.48
		PMF	0.99	1.39	0.98	0.71	1.76	0.50	0.16	1.04	1.06
	Set	CONFLU	1.41	3.07	1.59	1.88	2.01	1.41	0.29	1.30	1.45
		PAF	1.32	2.40	1.43	1.10	1.75	0.99	0.27	1.19	1.37
		PMF	1.07	1.23	1.01	0.67	2.12	0.55	0.09	1.13	0.76
	Dez	CONFLU	1.01	2.54	1.12	1.25	1.56	0.90	0.17	2.16	1.55
		PAF	0.58	1.31	0.56	0.46	1.56	0.19	0.24	2.47	1.23
		PMF	0.44	0.78	0.41	0.22	0.49	0.10	0.10	1.83	0.94
	Mar	CONFLU	1.38	4.74	3.89	0.60	1.46	0.78	0.05	0.62	2.97
		PAF	1.14	3.76	3.01	0.55	1.03	0.54	0.12	0.56	2.48
		PMF	0.85	1.82	2.05	0.32	0.69	0.26	0.12	0.45	1.79

Nível de base baseado: 1) Zotto (2012); 2) folheto médio disponível em Mason e Moore (1982); e 3) Costa (2014)

Tabela 30: Índice de geoacumulação médio dos elementos maiores e traço no material particulado em suspensão em amostras coletadas com armadilha de sedimento no SEPAPM baseado em três níveis de base

	Período	Estação	Elementos									
			Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Zn	As	Cd	Pb	Cu
1	Jun	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.04	0.07	0.01	0.01	-1.53	0.05	0.10
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.06	0.01	0.01	-3.44	0.04	0.10
		PMF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.06	0.01	0.01	-4.22	0.04	0.08
	Set	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.04	0.07	0.01	0.01	-3.96	0.04	0.10
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.06	0.01	0.01	-3.94	0.04	0.10
		PMF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.06	0.01	0.01	-5.31	0.04	0.07
	Dez	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.03	0.05	0.01	0.00	-4.96	0.05	0.09
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.01	0.00	-4.09	0.05	0.09
		PMF	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.01	0.00	-4.70	0.05	0.09
	Mar	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01	0.01	-7.70	0.03	0.12
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01	0.00	-6.29	0.03	0.12
		PMF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.04	0.01	0.01	-6.15	0.03	0.11
2	Jun	CONFLU	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.05	0.34	-2.69	0.14	0.05
		PAF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.05	0.31	-6.05	0.13	0.05
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.33	-7.41	0.13	0.04
	Set	CONFLU	0.00	0.00	0.01	0.05	0.04	0.04	0.35	-6.96	0.13	0.05
		PAF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.32	-6.92	0.13	0.05
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.33	-9.34	0.13	0.03
	Dez	CONFLU	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.27	-8.72	0.15	0.04
		PAF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.04	0.16	-7.20	0.16	0.04
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.20	-8.27	0.16	0.04
	Mar	CONFLU	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.04	0.28	-13.54	0.08	0.06
		PAF	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.04	0.26	-11.06	0.09	0.06
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.04	0.27	-10.81	0.09	0.05
3	Jun	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.05	0.16	0.07	0.07	-1.17	0.15	0.21
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.05	0.13	0.07	0.07	-2.64	0.14	0.21
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.05	0.12	0.07	0.04	-2.77	0.15	0.23
	Set	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.06	0.16	0.06	0.08	-3.04	0.14	0.20
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.06	0.14	0.06	0.07	-3.02	0.14	0.20
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.05	0.11	0.07	0.04	-3.49	0.15	0.18
	Dez	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.05	0.12	0.05	0.06	-3.81	0.16	0.20
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.04	0.09	0.06	0.04	-3.14	0.18	0.20
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.04	0.07	0.05	0.03	-3.09	0.19	0.24
	Mar	CONFLU	0.00	0.00	0.02	0.07	0.09	0.05	0.06	-5.91	0.09	0.26
		PAF	0.00	0.00	0.02	0.06	0.10	0.05	0.06	-4.83	0.09	0.26
		PMF	0.00	0.00	0.01	0.06	0.08	0.05	0.03	-4.04	0.10	0.30

Nível de base baseado: 1) Zotto (2012); 2) folhelho médio disponível em Mason e Moore (1982); e 3) Costa (2014)