

DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO DA ILHA DE VITÓRIA-ES**Honório Coutinho de Jesus***

Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, s/n, 29060-900 Vitória - ES

Elza de Abreu Costa

Secretaria de Estado para Assuntos do Meio Ambiente, Rod. Gov. José Sete, km 5, 29150-410 Cariacica - ES

Antônio Sérgio Ferreira Mendonça

Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, s/n, 29060-900 Vitória - ES

Eliana Zandonade

Departamento de Estatística, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, s/n, 29060-900 Vitória - ES

Recebido em 19/3/03; aceito em 11/12/03

DISTRIBUTION AND ABUNDANCE OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS FROM VITÓRIA ISLAND ESTUARINE SYSTEM. Heavy-metal concentration in sediment is an important parameter for identifying pollution sources and assessing pollution levels in aquatic ecosystems. In this context, the present study aimed at determining concentrations of heavy metals in sediments from the Vitória estuarine system, Brazil. Twenty nine stations were surveyed to assess the spatial distribution of heavy metals. The metals for silt-clay fractions (<63 μm) were analyzed through atomic absorption spectrometry. A discriminant analysis segregated the stations in four groups representing four areas within the estuarine system. The Espírito Santo Bay showed the lowest metal concentrations, while the Vitória harbor canal showed the highest. We concluded that concentrations of heavy metals reflect natural conditions and the contribution of human activities from sewage and industrial effluents. It was not possible to directly associate metal concentrations to specific pollution sources.

Keywords: heavy metals; estuarine sediments; sewage.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de metais pesados nos diversos ambientes naturais e, de maior importância, naqueles de maior interação com populações humanas. Tanto águas, materiais particulados, sedimentos como organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação, sendo que os três últimos compartimentos bióticos são preferíveis devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento das amostras (minimização de contaminação ou perdas), e às maiores concentrações encontradas, dispensando tarefas de pré-concentração e facilitando os procedimentos de análise^{1,2}.

Os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas^{3,4}, onde as concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, possibilitando o uso dos mesmos como um bom indicador de poluição ambiental, tanto atual como remota (p.ex. através da estratificação⁵), possibilitando ainda o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático. Contudo, diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar tais espécies, constituindo-se em fontes de poluição secundárias^{6,7}, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica^{1,8}. Em conseqüência, a contaminação de sedimentos é um importante problema ambiental em todo mundo.

Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de metais pesados acumulados em sedimentos de regiões tropicais, principalmente em regiões costeiras fortemente industrializadas, como no estado do

Rio de Janeiro, São Paulo e Bahia^{4,6,9-13}. É interessante destacar o trabalho de Carvalho e Lacerda⁴ na Baía de Guanabara onde, após análise química de diversos organismos marinhos bentônicos, não se observaram altas concentrações de metais nos mesmos. As grandes cargas de esgotos domésticos lançadas na Baía de Guanabara resultam num ambiente parcialmente redutor e em altas taxas de sedimentação, que mantém os metais fortemente ligados ao sedimento sob forma não disponível para incorporação biológica. Tal situação pode ser comum em ambientes fortemente anóxicos, como os sedimentos de manguezal.

Poucos trabalhos sobre metais pesados têm sido realizados nos compartimentos bióticos e abióticos do sistema estuarino da Ilha de Vitória no ES¹⁴⁻²¹, principalmente devido à pequena comunidade científica local. Com relação aos sedimentos, um estudo completo foi realizado por Costa¹⁸, o qual é apresentado parcialmente neste presente trabalho. Desta forma, este trabalho tem como principal objetivo a definição dos níveis de concentração e da distribuição de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória, com inferências sobre os principais focos de poluição. São utilizados testes estatísticos para a avaliação dos dados.

PARTE EXPERIMENTAL**Caracterização da área de estudo**

A Ilha de Vitória (20°19'S e 40°20'W) situa-se dentro de uma região estuarina compreendida por um conjunto de tributários de médio porte (rio Santa Maria da Vitória) e de pequeno porte (rios Bubu, Itanguá, Marinho e Aribiri) que, combinados com o aporte marinho, propiciaram a criação de ambientes típicos, como o manguezal, ocupando no passado quase todo o entorno da ilha. Atualmente ocupam somente 18 km², ou 20% dos mangues do estado

*e-mail: honerio@cce.ufes.br

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros físico-químicos

Os resultados das medidas dos parâmetros físico-químicos (valores médios) para as quatro campanhas amostrais são ilustrados na Figura 2. Todas as medidas foram realizadas no momento da coleta, na maioria dos pontos, durante a maré baixa.

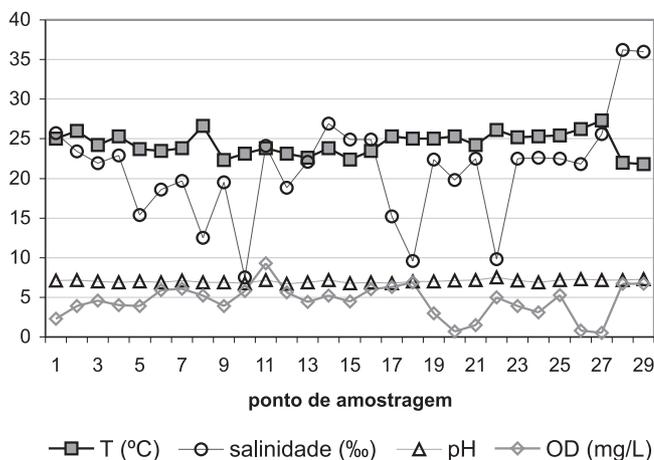


Figura 2. Valores médios dos parâmetros físico-químicos das águas para os pontos de amostragem distribuídos ao longo do sistema estuarino da Ilha de Vitória

Considerando todos os pontos de amostragem, os valores de salinidade variaram de 7,5‰ no ponto 10, a 36,2‰ no ponto 28. Excluindo os pontos 28 e 29, que praticamente não sofrem influência de águas doces, os maiores valores foram encontrados próximo à foz do rio Bubu, próximos aos pontos 14 e 15 e em pontos do Canal da Passagem. A relativa alta concentração de salinidade em pontos internos do sistema estuarino demonstra a penetração da cunha salina característica deste sistema (valores de salinidade de 8 a 30‰ na superfície, e de 24 a 32‰ no fundo)^{20,21}. Os valores de oxigênio dissolvido variaram de 9,3 mg O₂/L (ponto 11) a 0,5 mg/L (ponto 27), sendo que os menores valores foram encontrados em pontos onde a profundidade era pequena, em função da maré baixa no momento da coleta ou, principalmente, em locais com grande lançamento de esgotos *in natura* (ponto 20 no rio Itanguá, ponto 21 no rio Marinho, ponto 26 no rio Aribiri e ponto 27 no Canal da Costa). A variação da temperatura nos pontos de amostragem foi pequena, entre 22,3 a 27,3 °C, devido a poucas variações climáticas entre a estação chuvosa e a seca. O pH também quase não variou (6,8 a 7,4), devido à ação tamponante das águas salinas (sistema carbonato-bicarbonato)². Os valores de salinidade, oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T) e pH foram semelhantes aos obtidos em outros estudos realizados na região¹⁴⁻²¹.

Não foi possível realizar medições do potencial redox (ORP) neste trabalho, mas medições realizadas em águas intersticiais por Cepemar²¹ nas regiões dos pontos 5, 6 e 19, e por Jesus et al.¹⁶ nas regiões dos pontos 6 a 15, resultaram em valores de ORP entre -180 a -400 mV, o que confirma a condição redutora do ambiente com sedimentos com alto teor de matéria orgânica^{14,15,18,21}. Com relação à qualidade das águas, o rio Santa Maria da Vitória vem apresentando bons índices de qualidade, com concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 6 mg O₂/L e DBO inferiores a 2,0 mg/L, e valores de nitrogênio e fosfatos totais de 0,95 e 0,02 mg/L, respectivamente. Os índices de coliformes fecais apresentam-se em alguns pontos do rio superiores a 1000 NMP/100 mL. Os demais rios apresentam qua-

lidade de água inferior, principalmente com relação a coliformes fecais e carga orgânica²⁰.

Características dos sedimentos

A grande quantidade de biomassa dos manguezais do sistema estuarino da Ilha de Vitória, e a grande carga de esgotos não tratados lançados no sistema (aproximadamente 45 t_{DBO}/dia)²⁰, acarretam altas concentrações de matéria orgânica nos sedimentos e forte característica redutora. Os teores de voláteis a 550 °C encontrados para a fração estudada <63 μm estão tipicamente na faixa de 20 a 30% (Tabela 1). Além dos dados de ORP já comentados, a forte característica redutora dos sedimentos do sistema estuarino é também indicada pelos altos teores de enxofre total obtidos em outra pesquisa¹⁶, em torno de 5%.

Devido às variações de maré, o sistema estuarino tem sido submetido a adaptações morfológicas e batimétricas, o que acarretou na definição de trechos deposicionais, predominantemente compostos por sedimentos finos, e erosivos e/ou de entalhe fluvial. Os sedimentos da região são compostos por lama, areias bioclásticas e litoclásticas com altos teores de matéria orgânica, de textura argilosa, escuros, alagados pelas marés, com grande quantidade de sais de Na, Ca, Mg e K, sulfatos e carbonatos, o que provoca a floculação das argilas²¹.

Distribuição de metais nos sedimentos

Nos sedimentos a concentração de metais pesados pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença e ausência de matéria orgânica e espécies complexantes^{6,13}. Devido à complexidade destas associações, este trabalho pretende estudar apenas a distribuição dos metais ao longo do sistema estuarino da Ilha de Vitória, com inferências sobre suas fontes e principais focos de poluição no estuário.

Os resultados das concentrações de metais para 71 amostras coletadas em 4 campanhas de amostragem durante 1 ano, com 29 pontos de coleta e aberturas em triplicata (no total 213 soluções analíticas), foram testados por análise de variância (Anova)²⁹ para se verificar a existência de diferenças estatísticas significativas entre as médias das repetições (triplicata) para cada parâmetro analisado. As diferenças não foram significativas para todos os metais analisados¹⁸, o que indica uma boa qualidade dos dados analíticos obtidos neste estudo.

Para um melhor entendimento e interpretação dos dados, os pontos amostrados foram agrupados em quatro regiões geográficas definidas em função das atividades desenvolvidas e dos ecossistemas existentes na área de estudo:

Região 1: Pontos de 1 a 8 – Canal da Passagem

Região 2: Pontos de 9 a 19 – Baía de Vitória, parte noroeste – estuários dos rios Santa Maria e Bubu

Região 3: Pontos de 20 a 27 – Baía de Vitória – canal do Porto de Vitória

Região 4: Pontos 28 e 29 – Baía do Espírito Santo

Foi realizada então a análise estatística multivariada discriminante²⁹, utilizando todos os parâmetros, exceto Co e Cd (dados incompletos ou abaixo do limite de detecção). Esta técnica determina funções no espaço quadridimensional, de tal modo que estas separam as regiões pré-definidas. Os resultados obtidos indicam que esta classificação é adequada para o estudo dos metais considerados¹⁸. O percentual de acerto total foi de 95,7%. Para as regiões 1, 2, 3 e 4 foram, respectivamente, 100, 93,1, 94,7 e 100%.

Com o objetivo de se testar diferenças entre as médias das regiões para cada parâmetro, foram realizadas testes de Anova, o que

resultou na confirmação da existência de diferenças significativas nas concentrações dos metais entre as regiões, em nível de significância de $P=0,001$. Os dados foram então organizados descritivamente por região, sendo apresentados na Tabela 1.

Os desvios padrões relativos (RSD) indicaram maior dispersão para os resultados dos metais Cu (178%), Mn (185%), Zn (93%) e Pb (85%), sendo os maiores desvios, de forma geral, observados na

região 3 (Canal do Porto de Vitória), onde ocorre intensa circulação de navios. As dispersões podem ser melhores visualizadas através dos diagramas “box plot” da Figura 3, onde são representados mediana, distância interquartil e valores limites não rejeitados para cada variável²⁹.

No sentido de se estabelecer como os metais se distribuem entre as regiões, e quais regiões são semelhantes entre si, foi realizado o

Tabela 1. Estatística descritiva dos metais e MO (matéria volátil a 550 °C) por região. Resultados expressos em peso seco (fração <63 µm), em µg g⁻¹, exceto Fe e Al (mg g⁻¹) e MO (%)

	região	N	mediana	média	mínimo	máximo	RSD (%)
Cu	1	59	40	71	13	395	142
	2	87	18	21	6	69	55
	3	57	51	119	22	660	140
	4	6	11	11	5	17	46
	total	209	29	61	5	660	178
Pb	1	59	55	52	5	96	57
	2	87	24	41	5	99	70
	3	57	52	74	6	292	88
	4	6	10	10	6	13	26
	total	209	50	52	5	292	85
Cr	1	59	79	97	46	198	41
	2	87	79	103	40	280	45
	3	57	60	62	35	117	32
	4	9	66	66	53	81	15
	total	212	74	89	35	280	47
Mn	1	59	129	147	65	280	42
	2	87	163	160	61	251	28
	3	57	199	477	97	3325	175
	4	9	298	270	130	426	41
	total	212	166	246	61	3325	185
Hg	1	33	0,22	0,31	0,07	0,82	70
	2	45	0,09	0,16	0,03	0,50	83
	3	30	0,36	0,37	0,10	0,67	38
	4	9	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	-
	total	108	0,22	0,26	0,03	0,82	71
Ni	1	59	36	38	19	63	24
	2	87	36	42	20	95	40
	3	57	38	53	6	245	90
	4	9	31	31	21	40	24
	total	212	36	43	6	245	65
Zn	1	59	154	166	54	375	50
	2	87	89	88	41	146	26
	3	57	264	355	81	812	63
	4	9	50	48	27	75	36
	total	212	111	180	27	812	93
Al	1	60	87	77	41	122	38
	2	87	95	86	42	117	26
	3	57	95	94	70	113	15
	4	9	55	52	42	58	14
	total	213	90	84	41	122	29
Fe	1	59	42	41	20	63	22
	2	87	46	50	26	150	42
	3	57	41	52	23	148	56
	4	9	31	36	16	63	52
	total	212	44	48	16	150	46
MO	1	60	28	28	21	37	17
	2	87	22	22	13	26	15
	3	57	18	19	9	35	32
	4	9	6,0	5,9	5,5	6,2	5
	total	213	22	22	6	37	30

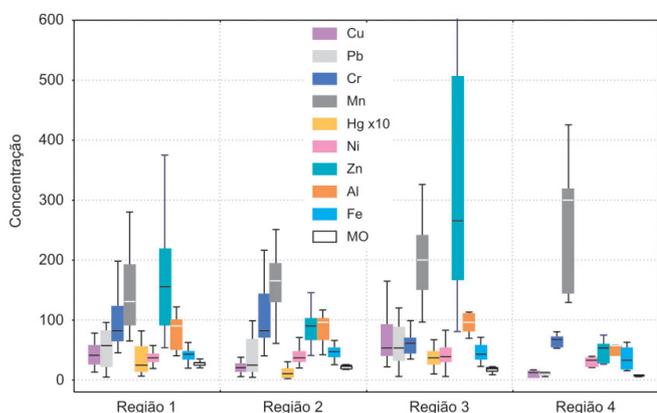


Figura 3. Distribuição dos metais e MO (matéria volátil a 550 °C) por região do sistema estuarino da Ilha de Vitória, na forma de diagrama "box-plot". Região 1: Canal da Passagem; Região 2: parte noroeste da Baía de Vitória; Região 3: Canal do Porto de Vitória; Região 4: Baía do Espírito santo. Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto Fe e Al em mg g^{-1} e MO em %, peso seco

teste não paramétrico *a posteriori* de Duncan²⁹. O teste gera grupos de concentração das variáveis testadas (metais), e distribui tais grupos no fator de variabilidade sob teste (no caso, regiões). Os resultados deste teste são apresentados na Tabela 2, onde cada variável apresentou de 2 a 4 grupos de concentração, em função da dispersão de seus dados.

Tabela 2. Teste de Duncan - Distribuição dos metais por região e por grupo de concentração. Grupo 1, menor faixa de concentração e grupo 4, maior faixa. As médias das concentrações por região são mostradas em parênteses, conforme Tabela 1. Teste bi-caudal, nível de significância 5%

variável	região 1	região 2	região 3	região 4
Cu	2 (71)	1 (21)	3 (119)	1 (11)
Pb	2 (52)	2 (41)	3 (74)	1 (10)
Cr	2 (97)	2 (103)	1 (62)	1 (66)
Mn	1 (147)	1 (160)	3 (477)	2 (270)
Hg	3 (0,31)	2 (0,16)	3 (0,37)	1 (<0,02)
Ni	1 (38)	1 (42)	2 (53)	1 (31)
	2 (38)	2 (42)		
Zn	3 (166)	2 (88)	4 (355)	1 (48)
Al	2 (77)	2 (86)	3 (94)	1 (52)
Fe	1 (41)	2 (50)	2 (52)	1 (36)
	2 (41)			
MO	4 (28)	3 (22)	2 (19)	1 (6)

Uma discussão sobre cada região estudada é apresentada a seguir:

Região 1

O Canal da Passagem, Região 1, é um canal de comunicação entre a parte noroeste da Baía de Vitória e a Baía do Espírito Santo (mar). Recebe um grande aporte de esgotos domésticos, em sua maioria *in natura*, provenientes de vários bairros de Vitória, tais como Praia do Canto, Goiabeiras, Resistência, Joana D'Arc e Maria Ortiz, além do lançamento dos efluentes das ETES da CESAN (Companhia Espírito Santense de Saneamento) de André Carlone, Camburi e Nova Palestina (Figura 1- esgotamento sanitário). Em todo o canal são encontrados baixos teores de oxigênio dissolvido e baixa

biodiversidade^{20,21}. Nesta região não há influência significativa de atividades comerciais e industriais com altos potenciais poluidores, relativos a metais pesados.

Os sedimentos da região apresentaram os mais altos teores de matéria orgânica, grupo 4 (Tabela 2). A taxa de sedimentação é alta, nos pontos mais interiores do Canal, em função da pequena velocidade do fluxo onde há manguezais^{21,30}. A inversão da direção do fluxo em função das oscilações nos níveis de maré favorece a deposição dos sedimentos lamosos e da matéria orgânica²¹.

As médias das concentrações de Hg, Cu e Zn (0,31; 71 e 166 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) foram altas, pertencendo ao grupo 3 ou 2. Os metais Zn e Cu são encontrados com frequência em esgotos domésticos³¹. Estes resultados indicam a contribuição antrópica de metais pesados para os sedimentos do Canal da Passagem. Por outro lado, as concentrações de Ni e Fe na região 1 não são muito diferentes das outras regiões (Tabela 2), sendo intermediárias entre os valores encontrados nos grupos 1 e 2.

Região 2

A Região 2, parte noroeste da Baía de Vitória, engloba as áreas estuarinas dos rios Santa Maria da Vitória e Bubu. Estes rios apresentam manguezais relativamente preservados. O rio Santa Maria da Vitória nasce na serra de Alto Garrafão, no município de Santa Maria de Jetibá, percorrendo 122 km (principalmente por áreas rurais) até desaguar na Baía Noroeste de Vitória, onde forma um delta com rico manguezal, tipo ribeirinho, com predominância de *Avicennia germinans* e *Rizophora mangle*^{20,21}. O rio Santa Maria é o maior contribuinte de águas doces para a região, com vazão bastante significativa. O rio Bubu nasce na reserva Florestal de Duas Bocas, a 18 km da foz. O trecho inferior da bacia hidrográfica dos dois rios é ocupado por áreas urbanas, recebendo diversos tipos de efluentes (indústria de carne, esgotos, resíduos sólidos metálicos)²⁰.

Os resultados mostrados nas Tabelas 1 e 2 indicam que esta área apresenta as menores concentrações de metais pesados nos sedimentos amostrados na parte interna do sistema estuarino (regiões 1, 2 e 3), onde a concentração de matéria orgânica é mais significativa. Todos os metais foram alocados nos grupos 1 e 2, de menor concentração.

Ao dividir-se esta região em subáreas, isto é, foz do rio Santa Maria da Vitória (pontos 9 a 11), rio Bubu (pontos 15 a 18) e pontos 12 a 14 e 19 à margem da Ilha de Vitória, onde a ocupação urbana é muito intensa (bairros com população de baixa renda), foi verificado que esta última subárea é a que apresenta os maiores teores de metais nos sedimentos (Cu, Pb, Mn, Zn e Hg), indicando a contribuição antrópica de metais nesta área (Figura 4).

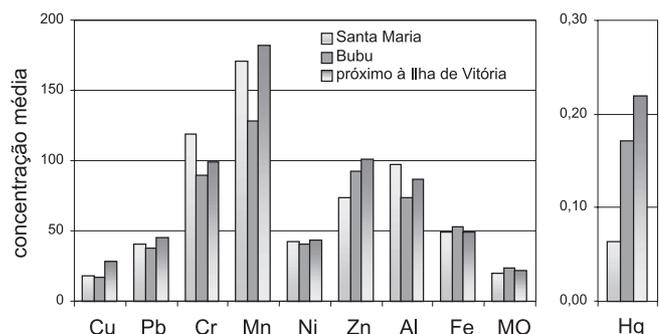


Figura 4. Variação das concentrações médias dos metais na Região 2 (coluna 1- rio Santa Maria; coluna 2- rio Bubu; coluna 3- próximo à ilha de Vitória). Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto Fe e Al em mg g^{-1} e MO em %, peso seco

As faixas de concentração de metais em sedimentos encontradas pelo Cepemar²¹, em estudo realizado nas proximidades dos pontos 14 e 19, foram ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco na fração total): Cd 0,10-0,92; Cu 8,2-29,8; Cr 19,2-54,1; Mn 118,2-406,4; Ni 5,0-17,1; Pb 1,8-25,1; Zn 34,9-127,2; Hg 0,044-0,139. Uma comparação entre estes valores e os obtidos neste trabalho fica um pouco prejudicada em função das frações analisadas terem sido diferentes. Os metais não são homogênea distribuídos nos diferentes tamanhos de grãos presentes nos sedimentos e, de forma geral, uma grande diferença na concentração total de metais é observada para uma mesma amostra^{2,3,24}. A fração fina dos sedimentos é a que concentra os maiores teores de metais. Nas frações silte e areia fina, as concentrações de metais decrescem, porque estas frações são predominantemente formadas por compostos de quartzo com baixos teores de metais^{2,24,32}.

Região 3

Das áreas estudadas, a região Baía de Vitória - canal do Porto é a que recebe maior aporte dos efluentes líquidos domésticos e industriais, através dos rios Itanguá, Marinho e Aribiri, dos canais de esgoto da Costa e Leitão da Silva, e das galerias de drenagem pluvial como as da Rede Gazeta, Beira Mar e cais da Barca. A atividade portuária também pode ser considerada como uma fonte de poluição para esta região³³. A Tabela 2 confirma que as maiores concentrações de metais estão nesta região, exceto Cr. A concentração média de Cr foi alocada no grupo 1, como a Região 4, o que é um indicativo de pequena contribuição antrópica de Cr para os sedimentos da região.

A Figura 5 apresenta as médias de concentrações dos pontos 25 e 27 e da região 3 sem estes pontos. Observa-se, de modo geral, que as concentrações de metais nestes 3 pontos são maiores que as médias da região 3 sem estes pontos, o que indica maior contribuição antrópica para estes pontos. O ponto 25 está localizado às margens do canal de navegação dos navios, atrás da Ilha da Fumaça. Nas proximidades deste ponto há algumas sucatas de embarcações naufragadas, o que pode indicar a sua não representatividade do ambiente como um todo (principalmente para Cu, Pb e Zn). Soma-se ainda a contribuição de esgotos lançados no canal da Galeria Rede Gazeta e atividades de navegação na área. O ponto 26 está localizado na área de mangue do rio Aribiri, que é uma região bastante impactada pela ocupação urbana desordenada, pela intensa atividade portuária da região e também pela disposição de sucata metálica na região conhecida como "Ferrinho"³³. Altos teores de Fe e Zn são encontrados nesta área, mas principalmente Mn ($2526-3325 \mu\text{g g}^{-1}$), que está acima dos encontrados em sedimentos de outros estudos realizados em regiões estuarinas^{13,34}. As condições redutoras dos sedimentos desta área podem estar favorecendo a formação de compostos insolúveis de manganês, a exemplo de MnO_2 e Mn(OH)_2 , que podem coprecipitar diversos outros metais^{2,3,13}.

Os sedimentos do ponto 27, localizado no Canal da Costa em Vila Velha, podem ser considerados como lodo de esgoto, uma vez

que o volume de esgotos *in natura* neste canal é muito representativo, e a circulação/renovação das águas é função das marés. Neste ambiente altamente anóxico, ocorre redução de sulfatos a sulfetos (forte odor de H_2S), o que favorece a precipitação dos metais nos sedimentos. Grande quantidade de sulfeto substitui o equilíbrio de adsorção de Mn/Fe/argila/compostos húmicos, forçando a transferência de metais destas fases para o meio e formação de sulfeto insolúvel¹³. A característica de lodo de esgoto dos sedimentos do ponto 27 pode ser confirmada pela comparação com diferentes resíduos orgânicos estudados (Tabela 3)³⁵. Observa-se que os valores registrados no ponto 27 estão dentro de todas as faixas dos resultados de metais obtidos para lodos de ETEs da Região da Grande Vitória. Por outro lado, os pontos 25 e 26 não apresentam característica semelhante.

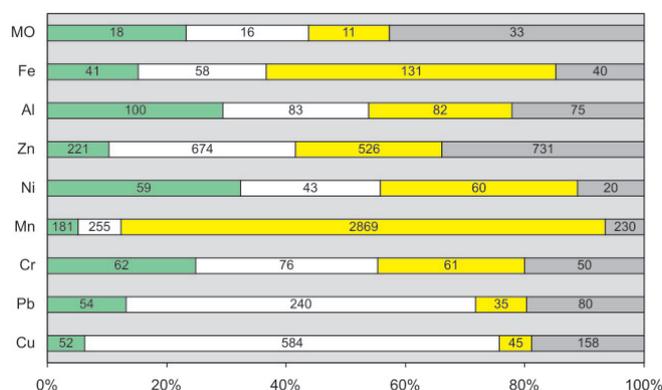


Figura 5. Distribuição relativa (%) dos metais nos pontos 25 □, 26 ■ e 27 ▣, e Região 3 sem estes pontos ■. Concentrações médias dentro das barras em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto Fe e Al em mg g^{-1} e MO em %, peso seco

Região 4

A região 4, Baía do Espírito Santo, possui grande renovação das águas devido à proximidade do mar aberto. A profundidade, nos pontos de amostragens, variou entre 6 e 7 m. Os sedimentos desta região apresentaram o menor teor médio de matéria orgânica (6%) deste estudo, devido à menor influência da biomassa dos manguezais e da descarga de esgotos.

A média da concentração de Mn foi de $270 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s., pertencendo ao grupo 2 de faixa de concentração da área estudada (Tabela 2). Este valor está na mesma faixa dos encontrados para sedimentos da Baía Branca – Argentina ($250-796 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)³² e da Baía de Todos os Santos – BA ($207-268 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)³⁴. Gaia³⁶ encontrou para sedimentos da outra extremidade da Baía do Espírito Santo (locais próximo à Ponta de Tubarão) valores bem maiores, $460-550 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (fração $<200 \mu\text{m}$). Salomons e Förstner² apresentam os valores de 1000 e $3000 \mu\text{g g}^{-1}$ para sedimentos marinhos carbonáceos e silicatados, respectivamente.

Tabela 3. Teores de metais em diferentes resíduos orgânicos (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$)

Material	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Ref.
Lodo de esgoto ES*	2-3	44-73	91-190	25-40	80-100	470-1512	118-232	35
Lodo de esgoto USA	2-1100	1040	84-10400	12-2800	800-26000	72-16400	-	31
Lodo de esgoto Inglaterra	-	250	800	80	700	3000	-	31
Lixo urbano	2	25,6	113	12,1	135	234	-	31
Lodo indústria têxtil	4	2490	390	63	129	864	-	31

* Referente a 5 Estações de Tratamento da Região da Grande Vitória.

Segundo Salomons e Förstner², a concentração de metais em sedimentos pode variar de acordo com a taxa de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença de matéria orgânica. Em ambiente marinho onde a taxa de sedimentação é pequena, por exemplo 2,5 mm/1000 anos, ocorre o enriquecimento de metais nos sedimentos, sendo que Fe e Mn tendem a ser os principais constituintes. A transferência de metais traço da água do mar para o compartimento sedimento dá-se por adsorção em partículas, particularmente sobre Fe₂O₃, MnO₂ e TiO₂. A associação com a matéria orgânica, mediante a formação de complexos pouco solúveis também deve ser considerada³⁷. Contudo, a afinidade de metais traço por cloretos sugere que estes podem ser dispersados em águas salinas na forma solúvel³⁸.

A região 4 pode ser considerada relativamente limpa, em função da hidrodinâmica do local.

Correlação entre os metais e seus suportes geoquímicos

A disponibilidade dos metais nos sedimentos depende de quão forte é a interação ligante/suporte. Importantes suportes geoquímicos são: óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (ácidos húmicos) e sulfetos metálicos. Através da análise de correlação pode-se obter informações sobre a similaridade de fontes, bem como do comportamento ambiental dos metais^{4,6,39}. Contudo, tal análise deve ser abordada com cuidado, devido a freqüentes coincidências matemáticas. Um estudo específico para análise de suportes geoquímicos supõe o uso de métodos mais completos, como o de extrações seqüenciais visando a associação de metais com as frações trocáveis, carbonato, redutível, oxidável e residual, e o uso de correlações estatísticas de teores totais corrigidos através de balanços estequiométrico-mineralógicos, entre outros^{2,39,40}.

Para melhor interpretação estatística, a homogeneidade dos dados foi inicialmente testada com o teste *a posteriori* de Duncan, utilizando a média harmônica^{18,29}. O teste mostrou que as amostras dos pontos 25, 26 e 27 deveriam ser retiradas da análise, pois causariam distorções nas análises estatísticas de grupamento, acarretando em coeficientes de correlação não representativos da massa geral de dados. A matriz de correlação dos dados de metais e matéria orgânica para os 26 pontos restantes é apresentada na Tabela 4.

As boas correlações do Mn e do Fe com os metais traço indicam a presença dos óxidos de ferro e manganês associados a estes metais. A precipitação de óxidos hidratados de Fe e Mn está associada com o transporte e a disponibilidade de metais traço, que influenciam as trocas na interface água-sedimento. Segundo Perin *et al.*¹³, a matéria orgânica (como ácidos húmicos) possui uma importância secundária na retenção/complexação de metais em sedimentos muito salinos,

comparada àquela exercida pelos óxidos de Mn/Fe e aos sulfetos. Talvez este comportamento esteja ocorrendo nos sedimentos deste estudo, onde as correlações da matéria orgânica (MO) com os metais foram pouco significativas. As correlações negativas observadas entre C e Mn e Al podem ser atribuídas ao efeito de diluição, devido à alta taxa de produção de biomassa do sistema estuarino e ao importante despejo de esgotos na região (Figura 1).

A associação de Al e Fe pode indicar a presença de mineral silicatado destes metais, como biotitas, nos sedimentos. Apesar do método de abertura utilizado neste trabalho não ser considerado suficiente para atacar totalmente os minerais silicatados, esta hipótese pode ser esperada devido à formação geológica granítica³² das bacias que compõe esta região, onde esses minerais estão presentes. Segundo Habtec²⁰, 40% das unidades e estruturas geológicas das bacias dos rios Jucu (importante rio que corta os municípios de Cariacica e Vila Velha, desaguando no mar) e Santa Maria são compostas de grafita Biotitagnaisse.

Possíveis fontes antrópicas

Além da contribuição natural, o aporte de metais para o sistema estuarino de Vitória é devido a diversas atividades industriais e comerciais e ocupação habitacional da Região da Grande Vitória. A inexistência de um cadastro industrial atualizado inviabilizou a determinação quantitativa das cargas e a caracterização dos efluentes industriais. Contudo, uma visualização aproximada das possíveis fontes de metais a partir das empresas da região pode ser levantada através do Guia Industrial para Negócios da Findes⁴¹, a qual é apresentada na Tabela 5. Destas empresas, 41% estão instaladas no município de Vila Velha, 32% no de Vitória e 27% no de Cariacica. Os efluentes industriais gerados pelas empresas destes municípios chegam ao sistema estuarino de Vitória, basicamente, pela região 3 (Baía de Vitória-canal do Porto), principalmente pelos rios Itanguá e Marinho (Cariacica), Aribiri, Marinho e Canal da Costa (Vila Velha) e canais de drenagem pluvial no entorno da Ilha de Vitória.

Outra fonte de metais que pode ser representativa é o deflúvio superficial urbano ("runoff" urbano) que, em geral, contém todos os poluentes que se depositam na superfície do solo. Poucos estudos são relatados na literatura sobre esta fonte. Um dos raros exemplos é citado por Luca *et al.*²⁰ na região metropolitana de Porto Alegre, onde é relatada uma carga de 1,6 kg/ha/ano para Cu; 1,5 para Pb; 6,2 para Zn e 240 para Fe. Metais pesados associados ao desgaste de lonas e freios dos carros, ou ao desgaste dos pneus, e a compostos de ferro ou outros componentes do solo, podem acumular-se nas ruas, valas, bueiros, etc, sendo então arrastados para os cursos d'água. Outra problemática de Vitória refere-se à disposição de resíduos só-

Tabela 4. Matriz de correlação entre metais e matéria orgânica (MO) nos sedimentos. N=98 para os pares de Hg, e de 191 a 195 para os demais pares

Cu	Pb	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn	Al	Fe	C	
1,00	0,20**	-0,10	0,30***	0,12	0,12	0,64***	-0,00	-0,03	0,02	Cu
	1,00	0,55***	0,09	0,22*	0,45***	0,25***	0,14	0,05	0,09	Pb
		1,00	0,04	0,13	0,21**	-0,28***	-0,00	0,13	0,14*	Cr
			1,00	0,02	0,20*	0,15*	0,15*	0,21**	-0,54***	Mn
				1,00	0,15	0,26*	-0,59***	-0,40***	0,20*	Hg
					1,00	0,22**	0,04	0,15*	-0,08	Ni
						1,00	0,12	-0,05	0,00	Zn
							1,00	0,36***	-0,16*	Al
								1,00	-0,02	Fe
									1,00	MO

* P<0,05 ** P<0,005 *** P<0,001

Tabela 5. Empresas da região de estudo que desenvolvem atividades com potencial poluição por metais

Tipologia	possíveis metais nos efluentes	Vitória	Vila Velha	Cariacica
01 Indústrias de bebidas	Cu	2	4	5
02 Fabricação de produtos têxteis	Cd, Cr	5	16	7
03 Curtimento e outras preparações de couro	Cr, Cu	0	0	1
04 Fabricação de artefatos diversos de couro para viagem	Cr, Cu	1	2	1
05 Fabricação de celulose, papel e produtos de papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn	0	3	0
06 Edição, impressão e reprodução de gravações	As, Cd, Cr, Fe	66	23	11
07 Fabricação de produtos químicos	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	7	10	6
08 Fabricação de plásticos	Cd, Zn, Fe	1	8	2
09 Metalúrgica básica	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn	0	3	3
10 Fabricação de produtos de metal, exclusive máquinas e equipamentos	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn	10	38	26
11 Fabricação e montagem de veículos automotores reboques e carrocerias	Cd, Pb, Zn	2	19	6
12 Reciclagem	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn	0	2	1
13 Comércio e reparação de veículos automotores	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Fe	76	85	73
14 Portos	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn	1	3	0
	total	171	216	142

lidos urbanos em locais inadequados. Pilhas presentes nestes locais são importantes fontes de Hg, Zn, Pb e Cr. Contudo, a quantificação destas fontes não foi avaliada.

Os pontos de lançamento de esgotos da região são mostrados na Figura 1, onde se pode observar boa distribuição deste aporte no entorno da Ilha de Vitória, onde há ocupação urbana. O sistema de esgotamento sanitário da cidade de Vitória coincide, na maioria dos casos, com a rede de drenagem pluvial, e a maior parte dos efluentes é lançada diretamente na maré. Certamente, os esgotos representam umas das principais fontes de metais para o sistema estuarino de Vitória.

CONCLUSÕES

As concentrações médias dos metais encontradas para sedimentos do sistema estuarino da Baía de Vitória refletiram a contribuição de origem natural, associada à geologia local, bem como a contribuição antrópica pelo descarte de efluentes domésticos e industriais. A área de estudo foi dividida em 4 regiões geográficas de classes de concentrações de metais, sendo esta divisão verificada estatisticamente através de análise discriminante. Nas regiões do Canal da Passagem e canal do Porto de Vitória, em geral, foram encontradas as maiores concentrações de metais, confirmando a influência antrópica nestas regiões, principalmente pelo lançamento de esgotos. A região da Baía do Espírito Santo apresentou as menores médias de concentrações para todos os metais estudados e matéria orgânica, exceto manganês. Em relação à Baía de Vitória, a região dos estuários dos rios Santa Maria da Vitória e Bubu apresentou as menores médias de concentrações para todos os metais estudados, exceto Cr. O estudo realizado demonstrou que os sedimentos de alguns pontos desta região localizados próximos à Ilha de Vitória podem ser considerados antropizados com relação aos metais Cu, Pb, Zn, Mn e Hg, sendo necessários estudos adicionais para verificação da extensão da contaminação. Os sedimentos do Canal da Costa em Vila Velha foram classificados, em nível de metais, como lodo de esgoto, pois apresentaram concentrações na mesma faixa dos lodos de ETEs da Região da Grande Vitória. No estuário do rio Aribiri foram encontradas altas concentrações dos metais Zn, Fe e Mn.

Foram encontradas boas correlações entre os metais traço e os suportes geoquímicos (Fe, Mn, Al), evidenciando a importância destes

na retenção dos metais traço no compartimento sedimento. Correlações negativas observadas entre matéria orgânica e os metais evidenciam um efeito de diluição devido à alta carga de esgotos constantemente liberados no sistema estuarino de Vitória, principalmente no Canal da Passagem e canal portuário da Baía de Vitória.

Não foi possível associar as concentrações dos metais com as diversas fontes possíveis de poluição. Os municípios da Grande Vitória contribuem igualmente com a poluição através de diversas pequenas indústrias e estabelecimentos comerciais, como também através do descarte de esgotos não tratados para rios e galerias que desembocam no sistema estuarino.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio logístico e financeiro da Secretaria de Estado para Assuntos do Meio Ambiente (SEAMA) e da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

REFERÊNCIAS

- Phillips, D. J. H.; *Environ. Pollut.* **1977**, *13*, 281.
- Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in Hydrocycle*, Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- Förstner, U. G.; Wittmann, G. T. W.; *Metal Pollution in the Aquatic Environmental*, Springer-Verlag: Berlin, 1981.
- Carvalho, E. V.; Lacerda, L. D.; *Ciência e Cultura* **1992**, *44*, 184.
- Godoy, J. M.; Moreira, I.; Bragança, M. J.; Wanderley, C.; Mendes, L. B.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, *227*, 157.
- Fernandes, H. M.; Conti, L. F. C.; Patchineelam, S. R.; *Environ. Technol.* **1994**, *15*, 87.
- Lithery, P.; Nasser Ali, L.; Zarba, M. A.; Ali, M. A.; *Water Sci. Technol.* **1987**, *19*, 781.
- Malins, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, 705.
- Fizman, M.; Pfeiffer, W. C.; Lacerda, L. D.; *Environ. Technol. Lett.* **1984**, *5*, 567.
- Silva, C. A. R.; Lacerda, C. D.; Rezende, C. E.; *Biotropica* **1990**, *22*, 339.
- Malm, O.; Pfeiffer, W. C.; Fizman, M.; Azcue, J. M. P.; *Environ. Technol. Lett.* **1989**, *10*, 675.
- Tavares, T. M.; Carvalho, F. M.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 147.
- Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Wagener, A. R.; Hamacher, C.; Scotto, S.; *Water Res.* **1997**, *31*, 3017.
- Jesus, H. C.; *Estudos sobre o impacto ambiental de metais pesados no sistema estuarino da Baía de Vitória*, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Relatório Técnico, contr. 521150/97-3, Vitória, 1999.

15. Jesus, H. C.; Nasser, R. O.; Oliveira, G. E.; *Caderno de Pesquisa da UFES* **1998**, 9, 30; Jesus, H. C.; Brandão, G. P.; *Resumos do 11º Encontro Nacional de Química Analítica*, Campinas, Brasil, 2001; Jesus, H. C.; Brandão, G. P.; *Resumos do VI Encontro de Ecotoxicologia*, São Carlos, Brasil, 2000; Jesus, H. C.; Saraiva, E. M. S.; *Resumos do VI Encontro de Ecotoxicologia*, São Carlos, Brasil, 2000.
16. Jesus, H. C.; Fernandes, L. F. L.; Zandonade, E.; Anjos Jr., E. E.; Gonçalves, R. F.; Marques, F. C.; Reis, L. A.; Romano, C. T.; Teixeira, R. D.; Sad, C. M. S.; *Avaliação da contaminação por metais pesados em caranguejos e sedimentos de áreas de manguezal do sistema estuarino de Vitória - ES*, Relatório Técnico -Projeto Facitec/PMV-ES, contr. 4985717/2001, Vitória, 2003.
17. Saraiva, E. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2000.
18. Costa, E. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2001.
19. Campanha Filho, E. A.; Jesus, H. C.; Joyeux, J-C.; *Brazilian Archives of Biology and Technology*, submetido.
20. HABTEC Engenharia Sanitária e Ambiental Ltda; *Diagnóstico do Plano Diretor das Bacias dos rios Santa Maria da Vitória e Jucu. Relatório Diagnóstico -Vol. 1, 2 e 3*, disponível em Consórcio Rio Santa Maria Jucu, Vitória, 1997.
21. Cepemar; *Estudos Ambientais na Orla da Poligonal 8*, Prefeitura Municipal de Vitória – SEMMAM-ES, CPM RT 019/00, Vitória, 2000.
22. Sá, H. S.; *Caderno de Pesquisa da UFES* **1995**, 1, 15.
23. Furley, T. H.; Niencheski, L. F. H.; Rossi, L. A.; Assis, C.; *Anais do 3º Congresso da Água e VII SILUBESA*, Lisboa, Portugal, 1996.
24. Mudroch, A.; Azcue, J. M.; *Manual of Aquatic Sediment Sampling*, Lewis Publishers: Boca Raton-Flórida, 1995.
25. United States Environmental Protection Agency – U.S. EPA; *Method 610. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Solids*, CAS EPA Contract 7440-66-6, EUA, 1986.
26. Achemian, H.; Chau, A. S. Y.; *The Analyst* **1976**, 101, 761.
27. United States Environmental Protection Agency – U.S. EPA; *Method 7471. Digestion of Solids and Semi-solids for Mercury*, CAS EPA Contract 7439-97-6, EUA, 1986.
28. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D.; Frason, M. A., eds.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; APHA-AWWA-WPCF, United Book Press, Inc.: Washington, D.C., 1998.
29. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed.; Ellis Horwood PTR Prentice Hall: Londres, UK, 1994; Johnson, R. A.; Wichern, D. W.; *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 3rd ed.; Prentice Hall: New Jersey, EUA, 1992.
30. Guimarães, M. B.; Sarmento, R.; *Modelo matemático hidrodinâmico unidimensional para o canal de interligação entre as baías de Vitória e do Espírito Santo*, Coletânea de Trabalhos do Espírito Santo, 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental, Salvador-BA, 1995.
31. Miyazawa, M.; *Estado da Arte – Metais Pesados no solo e na planta – Projeto Interdisciplinar para a Definição de Critérios Sanitários Agrônomicos e Ambientais para Implantação da reciclagem Agrícola do Lodo de Esgoto*, Instituto Ambiental do Paraná, Brasil, 1996.
32. Seelinger, U.; Lacerda, L. D.; Patchineelam, S. R.; *Metals in Coastal Environments of Latin América*, Springer-Verlag: Berlin, 1988.
33. Relatório de Impacto Ambiental – TPVV; Terminal Privativo de Vila Velha: Portuária Vila Velha Ltda, 1996.
34. Paredes, J. F.; Queiroz, A. F. S.; Carvalho, I. G.; Ramos, M. S. B.; Santos, A. L. F.; Mosser, C.; *Heavy metals in estuarine sediments: Mangrove swamps of the Subaé and Paraguaçu tributary rivers of Todos os Santos bay, Bahia, Brasil*, CETEM/CNPq – Série Tecnologia Ambiental, 1995.
35. Costa, E. A.; *Caracterização de lodos de estações de tratamento de esgotos com vistas a valorização agrícola*, Relatório de Pesquisa: Programa Nacional de Saneamento Básico - PROSAB/FINEP-CNPq - Edital 01/96, Núcleo Temático nº 4. Departamento de Hidráulica e Saneamento – UFES, 1998.
36. Gaia Gestão Ambiental da Indústria Ltda; *Monitoramento ambiental marinho do complexo de Tubarão*, Relatório Técnico Ambiental: Companhia Vale do Rio Doce – Superintendência de Pelotização, 1999.
37. Román, D. S.; *Revista Chilena de Educacion Química* **1986**, 7, 8.
38. Barcellos, C.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **1991**, 22, 558.
39. Travassos, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 1994.
40. Rodrigues, M. L. K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1997.
41. Guia Industrial de Negócios do Espírito Santo, Federação das Indústrias do Estado do Espírito Santo – FINDES/IEL/IDEIES, Vitória, Brasil, 2000.