

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA  
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E  
GEOLÓGICA

**Distribuição de vanádio, níquel e chumbo em sedimento estuarino**

**THAYANE LÚCIA PEREIRA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós Graduação em  
Oceanografia Física, Química e  
Geológica como requisito parcial a  
obtenção do título de mestre.

Orientadora: Dra. Mônica Wallner - Kersanach

Co- Orientadora: Dra. Luiza Dy Fonseca Costa

RIO GRANDE  
2015

## **Distribuição de vanádio, níquel e chumbo em sedimento estuarino**

**THAYANE LÚCIA PEREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica como requisito parcial a obtenção do título de mestre.

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Mônica Wallner- Kersanach – Orientadora – IO/FURG

Dra. Luiza Dy Fonseca Costa – Co-orientadora – IO/FURG

Prof<sup>a</sup>. Dra. Eunice da Costa Machado – IO/FURG

Prof<sup>o</sup> Dr. Nicolai Mirlean – IO/FURG

Prof<sup>o</sup> Dr. Júlio César de Faria Alvim Wasserman – UFF/RJ

RIO GRANDE

2015

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por alcançar meus objetivos e nos dar força para continuarmos nossa caminhada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da minha bolsa de estudos durante esta etapa profissional.

Ao Programa de Pós Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, que permitiram meu crescimento profissional, em especial ao Laboratório de Hidroquímica.

À Prof<sup>o</sup> Dra. Mônica Wallner-Kersanach, pela paciência e orientação ao meu trabalho.

A Dra. Luiza Dy Fonseca Costa, pela amizade, dedicação e principalmente orientação durante todo esse processo, incentivos e por contribuir para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos membros da banca Eunice Machado, Júlio Wasserman e Nicolai Mirlean, pela contribuição ao meu trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Maurício Camargo, pela paciência e por todo o auxílio na estatística do meu trabalho.

Aos meus pais, Ana Lúcia e Francisco, pelo apoio incondicional, em todos os momentos da minha vida, por contribuírem para meu crescimento pessoal, e por entenderem a carreira que escolhi e incentivá-la. A minha irmã e minha amiga Thuanny, pelas conversas, pelo apoio na minha profissão e compartilhar todos os momentos de minha vida, independente da distância.

Aos colegas de laboratório, Rafaela, Cátia, Gabriel, Camila, Kayla, Mariele, Leonardo, Tatiana, Mariana, Carlos, Daniel, Samir, Lucas, Luiza e Iarema pelas conversas, cafés, enfim, pela amizade neste período, em especial, ao Carlos, Iarema e Rafaela, pela amizade que construímos e pelas ajudas durante as etapas do meu trabalho.

A Iarema Carvalho, pelo auxílio na estatística, com os programas e pelo convívio durante estes 7 anos, sei que esta amizade levarei para a vida toda.

As minhas amigas: Dóris, Liliane, Janine, Fernanda Melo, Fernanda Funchal, Lissandra e Paola, pela amizade durante todo esse período, pela parceria, pelos conselhos, pelas nossas reuniões, por tudo. Minha estada em Rio Grande, não seria a mesma sem a presença de vocês.

Aos meus amigos do Paraná, Gilberto, Valéria, Mirella e Natiely, pela amizade durante os 5 anos de graduação, pelas conversas e pelo apoio durante o mestrado.

*Dedico aos meus pais, Ana Lúcia  
e Francisco e minha irmã Thuanny*

## Sumário

Agradecimentos.....	3
Sumário .....	6
OBJETIVO GERAL .....	8
<b>Objetivos Específicos</b> .....	8
CAPÍTULO I.....	9
1. Introdução .....	11
2. Material e Métodos.....	14
2.1. Área de Estudo e locais de amostragem.....	14
2.2. Amostragem de sedimento.....	17
2.3. Procedimentos analíticos.....	18
2.3.1. Granulometria.....	18
2.3.2. Carbono Orgânico Total (COT) .....	18
2.3.3. Metais traço.....	19
3. Resultados e Discussão .....	20
3.1. Parâmetros físico-químicos <i>in situ</i> e Carbono Orgânico Total (COT).....	20
3.2. Metais traço na fração total .....	24
3.2.1.    Níquel (Ni).....	24
3.2.2.    Chumbo (Pb) .....	28
3.2.3.    Vanádio (V) .....	29
3.2.4.    Relação Ni x V x Pb .....	30
4. Conclusão.....	34
5. Referências .....	36
CONCLUSÃO GERAL.....	42
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
REFERÊNCIAS .....	45
Anexo .....	51

LISTA DE FIGURAS..... 58

LISTA DE TABELAS ..... 58

## RESUMO GERAL

Os elementos traço introduzidos no ambiente aquático por fontes antrópicas, podem se originar através de atividades de abastecimento, manutenção e reparo de embarcações. Os sistemas estuarinos são ambientes bem suscetíveis em termos de contaminação por metais traço, que devido aos processos de mistura e circulação estuarina tendem a se acumularem no sedimento. Este trabalho visa a avaliar os níveis de contaminação por derivados de petróleo no sedimento através da quantificação de chumbo (Pb), níquel (Ni) e vanádio (V) como possíveis marcadores deste tipo de derivados em áreas do estuário da Lagoa dos Patos. As concentrações de Ni, Pb e V foram analisadas na fração total do sedimento, assim como o conteúdo de carbono orgânico total (COT) e a granulometria, em diferentes localidades. Em geral, as concentrações médias analisadas nos locais estudados mostraram contaminação no sedimento por Ni, Pb e V, quando comparados com a estação controle. A área de marina do late Clube mostrou semelhanças em relação às concentrações destes elementos com o Estaleiro Gustavo Fernandes Filho e Estaleiro Santos estando relacionadas com o passivo ambiental e atividades de manutenção e reparo de embarcações. As concentrações médias de Pb e de V mostraram-se elevadas quando comparadas com outras localidades e com os dados do *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) e da *Environmental Protection Agency* (EPA), sendo esta última específica para derrames de petróleo. As maiores relações Ni x V foram obtidas no inverno no late Clube ( $r^2=0,94$ ) e no Estaleiro Santos ( $r^2=0,98$ ), além de Pb x V ( $r^2=0,74$ ) e Pb x Ni ( $r^2=0,70$ ) neste estaleiro. Estas altas relações podem estar associadas à reduzida atividade de recreação e reparo de embarcações durante este período. A utilização destes elementos como marcadores em futuros estudos pode ser uma ferramenta útil para identificar locais com aportes de derivados de petróleo.

Palavras-chave: níquel, chumbo, vanádio, sedimento, estaleiro



## GENERAL ABSTRACT

Trace elements are introduced in the aquatic environment from anthropogenic sources like supply, maintenance and repair of vessels. Estuarine systems are very susceptible environments in terms of contamination by trace metals, which due to the estuarine mixing processes and circulation tend to accumulate in sediment. This study aims to evaluate contamination levels of petroleum products in sediment through the quantification of lead (Pb), nickel (Ni) and vanadium (V) as potential markers in the estuarine areas of the Patos Lagoon. The concentrations of Ni, Pb and V were analyzed in the total fraction of the sediment, as well as the total organic carbon content (TOC) and the particle size in different locations. In general, the average concentrations analyzed at the studied sites showed contamination in sediment for Ni, Pb and V, when compared with the control station. The marina area of the Yacht Club showed similarities regarding the concentrations of these elements with Gustavo Fernandes Filho Shipyard and Shipyard Santos was related to environmental liabilities and maintenance and repair activities of vessels. The average concentrations of Pb and V were higher, when compared with other locations and the data from NOAA and the US Environmental Protection Agency (EPA), the latter specific to oil spills. The higher Ni x V relationships were obtained in winter in the Yacht Club ( $r^2 = 0.94$ ) and the Shipyard Santos ( $r^2 = 0.98$ ), as well as the relationship Pb x V ( $r^2 = 0.74$ ) and Pb and Ni ( $r^2 = 0.70$ ) in the latter shipyard. These high relationships can be associated with reduced recreational activity and repair of vessels during this period. The use of these elements as markers in future studies may be a useful tool to identify locations with contributions of petroleum products.

Keywords: nickel, lead, vanadium, sediment, shipyard

## INTRODUÇÃO GERAL

Os estuários normalmente constituem regiões que apresentam ocupações urbanas, industriais e portuárias, e desta maneira, têm sido constantemente afetados por fontes múltiplas de contaminação relacionadas às atividades

antropogênicas (Li *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2010; Okabah *et al.*, 2011). No ambiente estuarino, os elementos maiores e traço ocorrem relacionados ao aporte natural ou antropogênico, sendo este último aliado ao tráfego de embarcações em regiões portuárias e industriais, na agricultura e em resíduos domésticos (Okoro *et al.*, 2012).

Em estuários, a mistura de água continental e marinha, com salinidades e características físicas variáveis, acarreta muitas reações químicas, biogeoquímicas e geoquímicas no ecossistema aquático, formando habitats únicos que suportam comunidades diversas e fornecem ligações cruciais com ecossistemas próximos (Mclusky & Elliot, 2004).

Processos de sedimentação de partículas em suspensão são comuns em sistemas estuarinos, ocasionado pela redução da velocidade do fluxo da água doce, devido à mistura com a água salina (King & Jonathan, 2003). Este processo favorece o acúmulo de metais traço, mas estes elementos podem ser ressuspendidos no ambiente aquático, resultado de atividades de embarcações e dragagens, desta forma, sendo uma ameaça à integridade do ecossistema aquático (Amezcuá- Allieri & Salazar-Coria, 2008). A dragagem em regiões portuárias se faz necessária para a manutenção da profundidade adequada para a navegação, no entanto, os sedimentos removidos podem apresentar significativa contaminação por metais traço (Buruarem *et al.*, 2012).

As atividades portuárias possuem frequentemente relação com a poluição aquática e a propagação dos contaminantes ao longo dos diferentes compartimentos, como a água, a biota e o sedimento (Riba *et al.*, 2005; Pereira *et al.*, 2007). Os sedimentos constituem o compartimento mais estável em termos de parâmetros físico-químicos, sendo um importante reservatório de elementos metálicos nos ambientes aquáticos (Santos *et al.*, 2008). Esta característica permite com que os contaminantes estejam em concentrações muito superiores à coluna d'água, bem como, fornece um registro histórico de aportes no ambiente (Förstner & Wittmann, 1979; Salomons & Förstner, 1984).

Os sedimentos sendo fontes e sumidouros de metais no ambiente aquático apresentam importante papel no transporte e estocagem de metais

potencialmente tóxicos (Yan *et al.*, 2010; Gao & Chen, 2012). Uma vez acumulado no sedimento, os elementos metálicos podem ser adsorvidos em partículas finas ou se complexarem com carbonatos, óxidos de ferro e manganês, carbono orgânico e sulfetos (Buruarem *et al.*, 2012). Estes complexos são importantes carreadores geoquímicos que influenciam na mobilidade e biodisponibilidade dos metais e conseqüentemente na sua toxicidade, conforme as condições do ambiente (Di Toro *et al.*, 1981; Chapman *et al.*, 1999; Riba *et al.*, 2003, Delvals and Conradi, 2000), incluindo o pH, salinidade, potencial redox (Eh) do sedimento

A concentração dos metais nos sedimentos está ainda relacionada com a quantidade de organismos residentes e a bioturbação, na qual favorecem a oxigenação dos sedimentos, e possibilitam que os metais, uma vez remobilizados tornam-se biodisponíveis no ambiente (Caplat *et al.*, 2005; Buruarem *et al.*, 2012).

Elementos como os hidrocarbonetos de petróleo, os biocidas anti-incrustantes e o tributil, têm sido analisados nos sedimentos portuários (Sammut & Nickless, 1978; Vella, *et al.*, 1998; Axiak *et al.*, 2000). Apesar dos metais traço serem conhecidos por sua persistência e toxicidade prolongada, estudos com estes elementos em áreas portuárias e estaleiros são escassos, seja avaliando no sedimento o aporte antropogênico proveniente das tintas anti-incrustantes (Costa, 2012) ou dos derivados de petróleo (lubrificantes e diesel naval) (Mirlean *et al.*, 2005).

Os derivados petrolíferos são oriundos basicamente de uma mistura de hidrocarbonetos, com derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, proveniente de rochas sedimentares e encontrado no estado líquido (Miguel *et al.*, 2008). Os Elementos metálicos estão presentes nos processos de refino, sendo os mais abundantes o níquel (Ni), o vanádio (V) e o ferro (Fe) e em concentrações menores, o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg), liberados pela queima de derivados de petróleo, os quais mesmo em menores concentrações podem ser muito tóxicos (Miguel *et al.*, 2008).

O óleo diesel é uma forma intermediária no processo do refino, o qual afeta mais o ambiente aquático devido a sua utilização para o abastecimento de

embarcações, podendo apresentar uma concentração de até 0,5 ppm de V; 5,0 ppm de Pb e 1,0 ppm de Cu (Reyes, 2003). Os elementos Ni e V são componentes naturais do petróleo, seus teores e abundâncias são um fator indicativo de sua qualidade e maturação (Barwise,1990). O Pb pode estar presente na composição do óleo diesel e em outros combustíveis destilados (Reyes, 2003). Este elemento é conhecido como altamente tóxico (Tchounwou *et al.*, 2014), portanto, não-essencial aos organismos. Quanto ao Ni seus efeitos também são conhecidos em humanos, apresentando formas carcinogênicas como o óxido de níquel (NiO), (Thomassen *et al.*, 2004). No entanto, o V se inalado e em altas concentrações, pode afetar regiões como a garganta e os pulmões (Thomassen *et al.*, 2004), além de ocasionar mudanças fisiológicas tais como a braquicardia e hipotermia (Campen *et al.*, 2001).

Embora estes elementos estejam presentes nos derivados de petróleo, há escassez de informações quanto à concentração dos metais traço em áreas de estaleiros. Os estaleiros podem ser considerados um local contaminado com derrames de petróleo, tintas anti-incrustantes, solventes, hidrocarbonetos poliaromáticos e metais processados resultante de atividades de construção e reparo de embarcações (Dugan *et al.*, 1984, Mokhtar *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2003).

Estudos realizados em estaleiros de Hong Kong, com 20 anos de funcionamento, situado próximo às áreas residenciais, observaram um nível de poluentes representativo na região Asiática. Concentrações de cinco metais, como Cu, Pb, Cr, Ni e Zn excederam os limites permitidos para a legislação da China, com Cu e Pb >110, Cr > 160, Ni >40 e Zn >270 mg/kg (Chiu *et al.*, 2006).

Owen & Sandhu (2000) avaliaram metais e tributil (TBT) em sedimentos de fundo em um estaleiro da Korea e verificaram concentrações elevadas em sedimentos superficiais para Cu, Zn e Pb, em contraste, os níveis estavam de acordo com os registrados para portos considerados moderadamente poluídos como o Porto Tolo.

No Brasil existem alguns estudos publicados sobre contaminação do sedimento em estaleiros. Um estudo abordando estaleiros situados na porção sul

do estuário da Lagoa dos Patos, verificou altas concentrações de Cu, Zn, Pb, Cr e Ni em dois principais estaleiros da região: Estaleiro Santos e Estaleiro Gustavo Fernandes-Filho, o segundo com um passivo ambiental, decorrente de atividades realizadas em mais de 100 anos de funcionamento, no que se refere ao reparo e abastecimento de embarcações de pequeno e médio porte (Costa, 2012).

A intensificação das atividades portuárias e a ampliação de estaleiros contribuem para a necessidade de estudos que visam avaliar o impacto destas atividades, ressaltando a importância de verificar a concentração dos metais traço nestas áreas.

Outro aspecto importante está relacionado às refinarias de petróleo, as quais contribuem para a entrada de metais traço no ambiente. Na refinaria de Cienfuegos em Cuba foram observadas concentrações elevadas de Pb, V e Cr em cinzas residuais, além de níveis significativos também em cinzas residuais da usina de óleo combustível, em que o elemento V se destacou com a maior concentração, seguida pelo Ni (Alonso-Hernández *et al.*, 2011).

Um estudo referente às emissões petroquímicas, na refinaria Rio-Grandense em Rio Grande-RS, Brasil, verificou correlação significativa entre os elementos Ni e V, sugerindo que os mesmos provêm da mesma fonte. (Garcia *et al.*, 2010). No entanto, não existem estudos neste sentido no estuário da Lagoa dos Patos. Desta forma, observa-se a necessidade de avaliar possíveis impactos ocasionados pelas atividades que liberam derivados de petróleo no ambiente estuarino, verificando se ocorrem as mesmas correlações entre Ni e V.

## **OBJETIVO GERAL**

Determinar os níveis de contaminação por derivados de petróleo no sedimento através da quantificação de chumbo (Pb), níquel (Ni) e vanádio (V) em áreas do estuário da Lagoa dos Patos e seus possíveis uso como marcadores de derivados de petróleo.

### **Objetivos Específicos**

- Avaliar se as concentrações de Ni, V e Pb, carbono orgânico total (COT) e granulometria no sedimento superficial diferem entre as áreas de marina (Iate Clube) e estaleiros (Gustavo Fernandes Filho, Rio Grande, Santos), Refinaria Rio Grandense e um local controle, a Ilha da Torotama, em duas condições sazonais (verão e inverno);
- Determinar se ocorre relação entre os elementos Ni, V e Pb, e se os mesmos podem ser utilizados como marcadores de derivados de petróleo;
- Verificar em qual magnitude as maiores concentrações de Ni, Pb e V no sedimento são superiores aos valores de referência baseados em testes toxicológicos e avaliar o possível impacto das concentrações destes elementos no sedimento das áreas estudadas.
- Correlacionar as concentrações de metais no sedimento (Ni, Pb e V) nas diferentes localidades nas duas condições sazonais com os parâmetros físico-químicos.

## **CAPÍTULO I**

Este capítulo é referente ao manuscrito “Variabilidade espacial e sazonal dos metais traço no sedimento em áreas de marina e estaleiros”. Este manuscrito será submetido na revista *Journal of Environmental Science*.

## **“Variabilidade espacial e sazonal dos metais traço no sedimento em áreas de marina e estaleiros”**

Thayane Lúcia Pereira<sup>a</sup>, Luiza Dy Fonseca Costa<sup>a</sup> & Mônica Wallner-Kersanach<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal do Rio Grande, Instituto de Oceanografia, Laboratório de Hidroquímica, Programa de Pós Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Av. Itália km 8, 96201-900 Rio Grande – Rio Grande do Sul, Brasil.

\*Tel.:+55 53 32336835; E-mail: [thayanelucia@hotmail.com](mailto:thayanelucia@hotmail.com)

### **Resumo**

Fontes antrópicas de elementos traço introduzidos no ambiente aquático podem se originar através de atividades de abastecimento, manutenção e reparo de embarcações. Este trabalho visa a avaliar os níveis de contaminação por derivados de petróleo no sedimento através da quantificação de chumbo, níquel e vanádio em áreas do estuário da Lagoa dos Patos e seus possíveis usos como marcadores. Sedimentos superficiais foram coletados em diferentes locais no verão e inverno em áreas de marina, refinaria, estaleiros e um local controle. Os resultados indicaram contaminação dos locais estudados em relação ao local controle. Semelhanças foram encontradas em termos de concentração de Ni, Pb e V para a área de marina do late Clube com o Estaleiro Gustavo Fernandes Filho e Estaleiro Santos. As concentrações de Ni foram em geral baixas para ocasionar algum efeito tóxico aos organismos. Elevadas concentrações de Pb em ambos períodos estudados foram encontradas no Estaleiro Gustavo Fernandes Filho, podendo ocasionar um provável efeito até efeito médio de toxicidade à biota. As concentrações máximas de V nos locais late Clube e Estaleiro Gustavo Fernandes Filho indicam a possibilidade de efeito crônico para os organismos. Ni e V no sedimento mostraram semelhante distribuição em ambos períodos sazonais, indicando uma alta relação no inverno nos locais late Clube e Estaleiro Santos, sugerindo que estes elementos provêm de fontes de derivados de petróleo. O mesmo foi observado para Pb x V e Pb x Ni no Estaleiro Santos. A utilização destes elementos como marcadores em futuros estudos, pode ser uma ferramenta útil para identificar locais com aportes de derivados de petróleo.

**Palavras-chave:** Níquel, Chumbo, Vanádio, sedimento, estaleiro



## 1. Introdução

Os sistemas estuarinos são ambientes suscetíveis à presença de contaminantes, pois são ambientes de transição entre o continente e o oceano, recebendo desta forma, aportes de origem fluvial e marinha associada às forçantes meteorológicas (Castelão & Möller, 2003).

A complexidade dos sistemas estuarinos deve-se a mistura de água doce e marinha que contribui para a formação de gradientes verticais e laterais nos parâmetros físico-químicos como pH, temperatura, salinidade, material particulado em suspensão e concentração de oxigênio dissolvido. Todos estes fatores são importantes para a dinâmica estuarina, pois contribuem com as mudanças das fases dissolvida e particulada (associadas ao sedimento) e controlam as reações biogeoquímicas como por ex., dos metais traço (Oliveira *et al.*, 2011).

A contaminação dos metais traço em sistemas estuarinos e costeiros têm sido motivo de preocupação, devido a sua toxicidade. Eles têm comportamento diferente entre os compartimentos e possuem a particularidade de não serem facilmente degradados (Tessier & Campbell, 1988). Além disto, são utilizados em monitoramento espacial e temporal da qualidade do sistema aquático (Ergin *et al.* 1991; Adams *et al.* 1992; Irabien and Velasco 1999; Mucha *et al.* 2003). A disponibilidade dos metais traço está associada às reações químicas e aos processos físicos, como o pH, reações de troca catiônica e a composição mineralógica do sedimento (Oliveira *et al.*, 2011).

Os sedimentos frequentemente apresentam uma concentração mais elevada de contaminantes se comparados com a coluna d'água, sendo assim, podem constituir um sumidouro como também uma fonte secundária de contaminantes para a coluna d'água e a biota (Burton, 1999).

Os metais traço nos sedimentos passam por reações como adsorção, desorção, oxi-redução e precipitação, e ocorrendo em ambientes estuarinos, resultam em processos de maior complexidade, relacionado com alterações dos parâmetros físico-químicos e sazonais (Valdes *et al.*, 2005). No entanto, estas variações estão também relacionadas à granulometria, a concentração de matéria

orgânica no sedimento e a quantidade do aporte antropogênico local (Ghrefat & Yusuf, 2006).

Metais traço oriundos de aportes antropogênicos em ambientes estuarinos possuem como fonte principal os estaleiros, quando estes não possuem um controle de seus resíduos. Estes resíduos podem gerar alta contaminação principalmente por cobre e zinco proveniente das tintas anti-incrustantes de nova geração (Costa *et al.*, 2013) e possivelmente de vanádio, níquel e chumbo existentes nos derivados de petróleo, devido aos lubrificantes e diesel naval (Nemr *et al.*, 2006).

Altas concentrações de níquel e vanádio estão presentes na composição do petróleo, determinando sua qualidade e maturação (Barwise,1990), podendo ser utilizados como marcadores da contaminação ambiental (Chiffolleau *et al.*, 2004; Magallanes-Ordóñez *et al.*, 2015). Diferente do níquel, o elemento vanádio está presente nos derivado de petróleo e não é encontrado facilmente em outras fontes antropogênicas. O chumbo está presente principalmente no óleo diesel naval (Nemr *et al.*, 2006). O óleo diesel, sendo uma forma intermediária no processo de refino do petróleo, pode afetar o ambiente aquático, através de derrames acidentais durante o abastecimento de embarcações e pode apresentar uma concentração de até 5,0 ppm de chumbo, 0,5 ppm de vanádio e 1,0 ppm de cobre (Reyes, 2003).

No entanto, vanádio e níquel são considerados essenciais, sendo o níquel um micronutriente importante para as espécies vegetais e o vanádio têm papel no metabolismo de seres fitoplanctônicos (Wang *et al.*,2009). Entretanto, altas concentrações destes elementos podem ocasionar alterações em níveis celulares como a inibição da síntese de DNA (Boudene, 1978, Rondia,1978, Norseth, 1979, Costa *et al.*, 1980) e hemoglobina, alterando a concentração de enzimas no sangue (Valkovic, 1980). A toxicidade do vanádio tem sido verificada inclusive em seres humanos, ocasionando braquicardia e hipotermia (Campen *et al.*, 2001).

Emissões petroquímicas possuem igualmente níquel e vanádio, indicando uma correlação positiva entre ambos elementos no solo ao redor de refinarias, sugerindo que estes elementos provêm da mesma fonte (Soldi *et al.*, 1996; Garcia

*et al.*, 2010). O chumbo apresenta igual importância por ser originado da queima dos derivados de petróleo, bem como sua elevada toxicidade e por ser considerado um metal não essencial aos organismos (Förstner & Whittman, 1979).

As concentrações de metais em estaleiros são escassas na literatura (Chiu *et al.*, 2006, Mokhart *et al.*, 2002, Reddy *et al.*, 2004, Zhang *et al.*, 2012), sendo importante verificar o nível de contaminação por metais traço nestes locais. Os estaleiros de Hong Kong apresentaram concentrações elevadas de metais como cobre, chumbo e zinco na área do estaleiro com conteúdos médios de  $653 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1485 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1622 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (Chiu *et al.*, 2006). O chumbo também está presente no sangue e cabelos de trabalhadores de estaleiros, que trabalham em pintura ou soldagem das embarcações (Mokhtar *et al.*, 2002), na qual se observou médias entre  $35,1 - 1000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  (Mokhart *et al.*, 2002).

Outro aspecto importante está relacionado às refinarias, as quais contribuem para a entrada dos metais traço no ambiente. Trabalhos relacionados às refinarias de petróleo mostraram altas concentrações de cinzas residuais dos elementos chumbo, vanádio e cromo e em cinzas residuais de óleo combustível como o vanádio seguida pelo níquel (Alonso-Hernández *et al.*, 2011).

Áreas como as refinarias de petróleo e estaleiros constituem objeto de estudo referente ao impacto das atividades portuárias. Na cidade de Rio Grande, há estaleiros com mais de 20 a 100 anos de funcionamento. Estes estaleiros servem como abastecimento, manutenção e reparo de embarcações de pequeno e médio porte.

Assim, verifica-se a importância na avaliação de impactos em áreas de marina, refinaria e estaleiros, os quais contribuem para a entrada de metais traço, em ambientes como os estuários. Os metais traço atuam em diferentes compartimentos nos estuários, e acumulam-se nos sedimentos, os quais são mais estáveis do que a coluna d'água. Desta forma, pode ser observada a necessidade de estudos nestes locais, visto que constituem a principal via de acesso dos elementos traço para os sistemas estuarinos. Este estudo tem como finalidade

determinar as concentrações dos metais traço Ni, Pb e V nestas áreas, bem como o possível uso destes como marcadores de petróleo.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Área de Estudo e locais de amostragem**

O estuário da Lagoa dos Patos possui aproximadamente 250 km de comprimento e uma largura média de 40 km, está localizada na região sul do Brasil, sendo classificada como uma lagoa costeira do tipo “estrangulada”, na qual o vento atua como principal forçante, quando comparado com o regime de marés (Kjefve, 1986).

O padrão sazonal é caracterizado pela intensa ação dos ventos do quadrante nordeste (NE) no período de setembro a abril e quadrante sudoeste (SW) entre maio e setembro, nestes períodos que vem sendo observados eventos meteorológicos como o El Niño, marcado por intensa descarga de água doce para o estuário. Estes sistemas de ventos têm como fator determinante a circulação, a salinidade e as variações do nível d’água (Castelão & Möller, 2003). O sistema de ventos NE favorece o elevado aporte de água doce e entrada de água salgada no estuário (Costa et al., 1988). Eventos meteorológicos extremos como o El Niño são marcados por intensa descarga de água doce para o estuário, enquanto os eventos La Niña são caracterizados por um período de seca e maior entrada e permanência de água salgada no estuário (Möller *et al.*, 1991).

A bacia hidrográfica do estuário da Lagoa dos Patos caracteriza-se por intensas atividades agrícolas, portuárias e industriais que contribuem para a entrada de todo o tipo de contaminantes (Baumgarten & Niencheski, 1990).

Desta forma, seis estações para as amostragens de sedimento foram selecionadas na porção sul do estuário, em que há predomínio de intensas

atividades portuárias e de navegação no município de Rio Grande. Em cada local foram selecionados três pontos de amostragem, conforme a Figura 1.

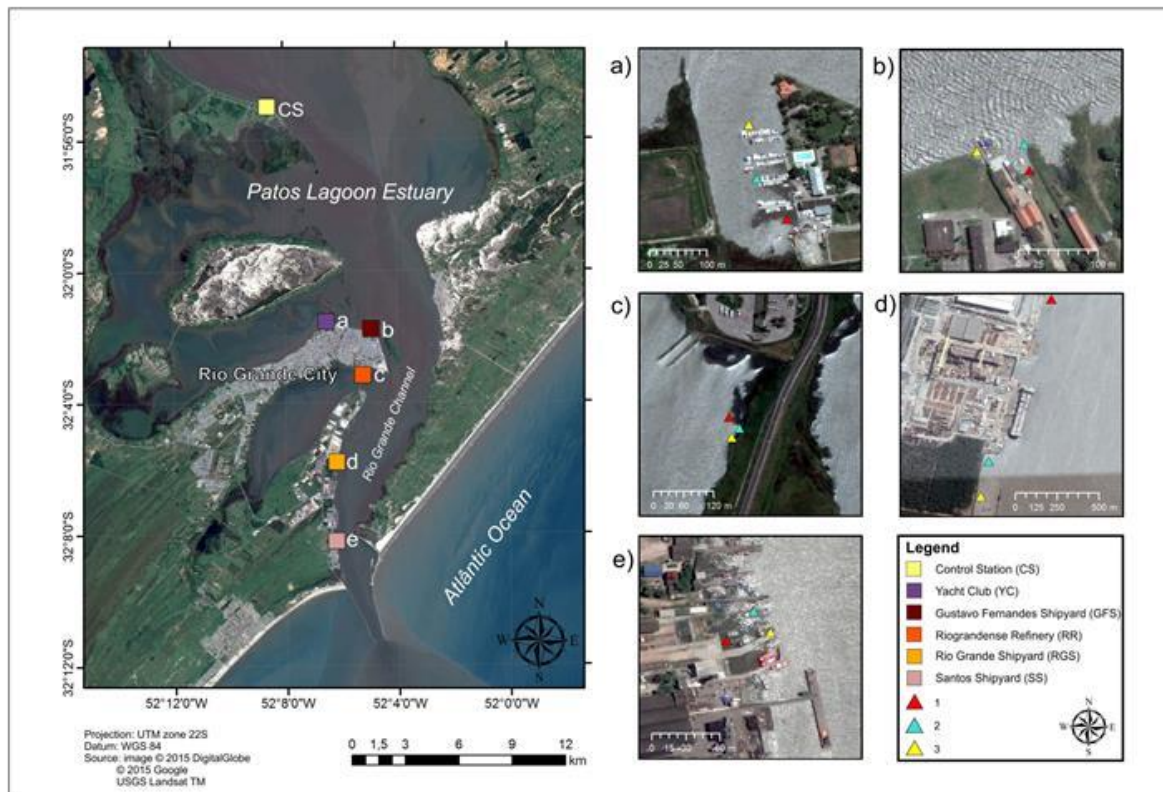
O late Clube é um local com a finalidade de recreação e compreende uma área de marina com embarcações de pequeno porte. As amostragens ocorreram no interior da enseada, próximo ao reparo de embarcações (YC 1), entre os trapiches (YC 2) e próximo à saída da enseada (YC 3) (Figura 1a).

O Estaleiro Gustavo Fernandes Filho, com mais de 100 anos de funcionamento, sendo um importante local de manutenção e abastecimento das embarcações. As amostragens ocorreram na carreira em que se eleva as embarcações para reparos (EF 1), à direita na saída da enseada (EF 2) e um local situado onde ocorre o pier do Posto Marine (EF 3), próximo ao abastecimento de embarcações de pequeno e médio porte (Figura 1b).

A Refinaria Rio-Grandense, apresenta atividades de refino desde 1937, foram realizadas amostragens na margem da enseada (RI 1, RI 2 e RI 3) (Figura 1c).

No Estaleiro Rio Grande, a mais recente obra destinada a atividades de construção de plataformas de petróleo, ocorreram amostragens no sentido da saída do estuário antes do estaleiro (ERG 1) e após o estaleiro (ERG 2 e ERG 3) (Figura 1d). O Estaleiro Santos apesar de ser menor, possui intensa atividade no reparo de embarcações de pequeno e médio porte, tendo mais de 20 anos de funcionamento. Este estaleiro está localizado próximo a Praticagem do município de Rio Grande e os locais de amostragens foram nos locais ES 1, ES 2 e ES 3 (Figura 1e).

Um local foi selecionado como controle, a Ilha da Torotama (Figura 1), por ser uma região abrigada e sem atividades portuárias, mas com o predomínio de pequenas embarcações de pesca de origem artesanal.



**Fig.1.** Locais de amostragem de sedimento no estuário da Lagoa dos Patos: a) late Clube (YC), b) Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA (EF), c) Refinaria Rio Grandense (RI), d) Estaleiro Rio Grande (ERG), e) Estaleiro Santos (ES) e f) Ilha da Torotama (local controle CS).

## 2.2. Amostragem de sedimento

Amostras de sedimentos superficiais de até 5 cm de profundidade foram coletadas nas diferentes localidades amostrais, nos dias 21, 22 e 25 de fevereiro (verão) e 29 e 30 de julho e 13 e 20 de agosto (inverno) de 2014, sendo estas últimas datas referente à amostragem na estação controle e Estaleiro Rio Grande.

Em cada um dos três pontos de cada localidade, as amostragens de sedimento foram realizadas em triplicata, lançando uma draga de inox do tipo Van Veen em três diferentes locais por ponto. Para a análise de metais e carbono orgânico total (COT) foram realizadas triplicatas, enquanto, que para a granulometria foi obtido uma sub-amostra por ponto de cada localidade.

As amostras para os metais traço e a granulometria foram retiradas com o auxílio de uma espátula de plástico, tomando o devido cuidado para a retirada de material que não estivesse em contato direto com a draga. Estas amostras foram mantidas em sacos plásticos devidamente identificados e condicionadas em caixas de isopor com gelo até a chegada ao laboratório.

Outra alíquota de material sedimentar foi obtida para COT com auxílio de uma espátula de inox, acondicionados em frascos âmbar, previamente lavados com HCl 20% e as tampas envoltas em papel alumínio, previamente descontaminado, tendo sido calcinado em mufla a 450° C durante 4 horas. As amostras foram condicionadas conforme descrito anteriormente e congeladas para posterior análise (Wallner-Kersanach *et al.*, 2010).

Os parâmetros físico-químicos analisados compreenderam a temperatura e a salinidade na água; e o pH (Marca: Mettler, MP 120) e o Eh (potencial redox) (Marca Oakton, Modelo 79255) no sedimento.

## **2.3. Procedimentos analíticos**

### **2.3.1. Granulometria**

A análise granulométrica foi realizada seguindo a metodologia descrita por Suguio (1973). As amostras foram primeiramente secas em estufa a uma temperatura de 100°C, pesadas em um béquer cerca de 30 gramas e peneiradas em um conjunto de peneiras com malhas de tamanhos definidos. A quantidade de sedimento armazenado em cada peneira foi pesada, e os valores obtidos, utilizados para os cálculos de porcentagem de cada tamanho de grão. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Sedimentologia junto ao Laboratório de Oceanografia Geológica do Instituto de Oceanografia (LOG).

### **2.3.2. Carbono Orgânico Total (COT)**

A determinação do carbono orgânico total (COT) seguiu o método descrito em Wallner-Kersanach *et al.* (2010). As amostras foram secas com o auxílio de um liofilizador (Liotop- modelo L101) por um período de 72 horas. Em seguida, foram maceradas e 1 g de sedimento seco de cada localidade foi pesado para a realização da descarbonatação. A descarbonatação das amostras foi realizada sob vapor de HCl concentrado em dessecador durante 24 horas, para a remoção do carbono inorgânico eventualmente presente na amostra. Após, as amostras foram e colocadas em estufa a 60°C durante 24 horas (Wallner-Kersanach *et al.*, 2010). As análises foram realizadas em um analisador elementar CHNS/O Série 2400 da Perkin Elmer.

Para a determinação da exatidão do método foi avaliado a análise de material de referência certificado acetanilida e MESS-1 (National Research Council Canada). A recuperação da acetanilida e do MESS-1 foi expressa em



percentual de seus valores certificados com uma recuperação média de 99,82% e 106,24%, respectivamente.

### 2.3.3. Metais traço

Os sedimentos superficiais foram utilizados em sua fração granulométrica total. Para a análise de metais traço, as amostras foram secas em estufa a 60° C em placas de petri, por um período entre 24 a 30 horas. Após, as amostras foram maceradas e posteriormente pesadas 0,5 g de sedimento seco para o processo de digestão. Esta foi conduzida em uma extração semi-forte com 8 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) Suprapur<sup>®</sup> (Merck) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Suprapur<sup>®</sup> (Merck) em tubos de teflon (Garcia *et al.*, 2010, González-Macías *et al.*, 2006).

Os tubos foram colocados em banho-maria a 60°C durante 15 minutos, para fins de liberação dos vapores ácidos, antes da digestão. A digestão foi realizada em micro-ondas (Marca Mars Xpress- versão 5), durante 45 minutos a 180°C. Posteriormente, os tubos foram levados para a capela e mantidos em repouso por 24 horas antes da filtração. As amostras foram filtradas individualmente em papel filtro quantitativo (Whatman n° 44) em tubos plásticos e aferidas a 50 mL com H<sub>2</sub>O Mili-Q. A determinação dos metais traço chumbo (Pb), níquel (Ni) e vanádio (V) foram obtidas em Espectrometria de Emissão Ótica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) da Perkin Elmer, modelo 2100 DV.

Para a avaliação da precisão analítica do método, foram realizadas duas leituras de cada amostra analisada no ICP-OES. A variação do método aplicado esteve entre ± 10% para os metais, de acordo com Harris (2007). Os brancos foram incluídos em cada bateria de análise. A determinação do limite de detecção (3σ) foi obtida a partir da leitura de uma amostra (n=7), para os diferentes metais. Os valores encontrados compreendem a 0,23 mg kg<sup>-1</sup> para Ni, 0,34 mg kg<sup>-1</sup> para Pb e 1,24 mg kg<sup>-1</sup> para V. O material de referência MESS-3, sedimento marinho,

analisado apresentou um percentual de recuperação de 80 % para o Ni e V e 87% para o Pb.

#### **2.3.4. Tratamento dos dados**

Para que os dados de metais no sedimento apresentassem uma distribuição normal estes foram transformados para  $\bar{x}$ ,  $\log(x+1)$  e  $\log(x)$  para Ni, Pb e V, no verão, respectivamente e  $\log(x)$  para Ni, Pb e V no inverno. A distribuição normal foi avaliada conforme o teste de Shapiro (com valores de  $p > 0,05$ ).

O programa utilizado para o tratamento dos dados foi o R, verificou-se se havia diferenças entre os pontos coletados de cada local e entre as áreas amostradas através de Análise Variância (ANOVA), após um teste à posteriori de Tukey foi realizado, considerando o intervalo de confiança de 99% ( $p < 0,01$ ).

Valores de regressão foram obtidos a fim de verificar a possível relação entre os metais analisados em cada local amostral e a Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar as relações entre os parâmetros físico-químicos, o COT, os metais e os locais amostrados.

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1. Parâmetros físico-químicos *in situ* e Carbono Orgânico Total (COT)**

Os sedimentos são considerados importantes indicadores ambientais, e a concentração dos metais-traço neste compartimento estão relacionadas aos parâmetros físico-químicos, à granulometria e à matéria orgânica (Förstner & Wittmann, 1979). Em relação aos parâmetros físico-químicos dos locais estudados, os valores de pH no sedimento mantiveram-se em torno de 7,11 a 7,35 no verão e 7,16 a 7,73 no inverno, sendo levemente alcalino, característica típica de sedimentos estuarinos (Santos *et al.*, 2004) (Tabela 1).

A temperatura e a salinidade embora tenham sido analisadas apenas na água, estes parâmetros indicam a condição do estuário durante as amostragens. As temperaturas médias na água no verão apresentaram valores entre 25,7 a 32,9°C para o verão e no inverno, situaram-se entre 13,13 a 18°C.

**Tabela 1.** Valores médios dos parâmetros físico-químicos: temperatura e salinidade na água; pH e Eh (potencial redox) no sedimento, COT (%) no sedimento dos três pontos coletados nas diferentes localidades do estuário.

	Temperatura (°C)		Salinidade		pH		Eh (mV)		COT (%)	
	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno
late Clube	25,71	13,13	2,83	1,67	7,35	7,54	-298,67	-*	1,66	1,58
Estaleiro Gustavo Fernandes Filho	24,83	14,00	0,10	0,50	7,11	7,36	-266,11	-*	1,81	1,04
Refinaria Rio Grandense	32,90	18,00	2,30	3,58	7,35	7,16	-179,56	-*	0,54	0,27
Estaleiro Rio Grande	25,70	14,20	28,96	0,70	7,27	7,30	-178,00	-*	1,12	1,10
Estaleiro Santos	25,27	14,70	3,03	0,00	7,23	7,73	-320,67	-*	0,52	0,27
Estação Controle	31,70	17,60	1,3	0,00	7,43	7,60	-217,11	-*	0,27	0,44

\*os valores de Eh no inverno não foram quantificados.

Quanto à salinidade, os valores oscilaram entre 0,1 e 28,96 no verão e no inverno entre 0 e 3,58. Os baixos valores no inverno encontrados podem ser atribuídos às maiores precipitações, o que contribui para o aumento de água doce no estuário. Exceto o Estaleiro Rio Grande (ERG), que apresentou valor médio de 28,96 de salinidade para o verão, relacionado com a influência marinha nessa região já que a amostragem foi realizada em dia distinto aos demais locais.

A salinidade e o pH constituem importantes fatores que controlam a mobilidade (Turner *et al.*, 2004) e a toxicidade (Riba *et al.*, 2004) dos metais traço. Elevados valores de pH encontrados no estuário da Lagoa dos Patos podem indicar um aumento na adsorção de metais nas partículas do sedimento (Wang *et al.*, 2013). Quanto à salinidade, águas mais salinas podem afetar a liberação dos metais do sedimento, bem como a disponibilidade por complexação aniônica ou pela adsorção dos cátions (Atinkson *et al.*, 2007, Turner *et al.*, 2004).

No período do verão, os valores de Eh variaram no sedimento e foram predominantemente redutores, indicando tendências anóxicas do sedimento das diferentes localidades. O Eh não foi quantificado no inverno devido à ausência de eletrodo compatível no período da amostragem.

Os teores médios de COT para o verão variaram entre 0,27- 1,81%, sendo mais elevados no EF. No inverno foi observado entre 0,27-1,58%, com maior valor encontrado no YC, onde é realizada a manutenção de embarcações, sendo uma região de pouca renovação de água. Os menores valores foram encontrados na Estação Controle.

Em estudos realizados na Baía Zhelin, no mar do sul da China foram observadas médias de 1,09% de COT no sedimento. Já nos sedimentos de Akkaya Dam, Nigéria foram verificados altos níveis de COT, situados entre 0,1% e 11,3%, relacionados à descarga dos efluentes domésticos na cidade e áreas no entorno (Keskin, 2012).

A dinâmica dos parâmetros como o pH, a salinidade e o COT geralmente afetam a mobilidade e a toxicidade dos metais no sedimento através das interações partícula sedimento, como os processos de adsorção-desorção, precipitação e dissolução (Hong *et al.*, 2011).

A análise granulométrica para o verão (Anexo I) apresentou composição predominantemente de areia fina em todos os locais estudados, com maiores percentuais no Ponto 1 do ERG (85,27%), seguido do Ponto 3 do ES (81,42%).

Areia muito fina foi observada em maior percentual nos locais do YC nos Pontos 2 (33%) e 3 (36%), do EF nos Pontos 2 (16%) e Ponto 3 (27%) e do ES Ponto 1 (16%) e Ponto 2 (18%).

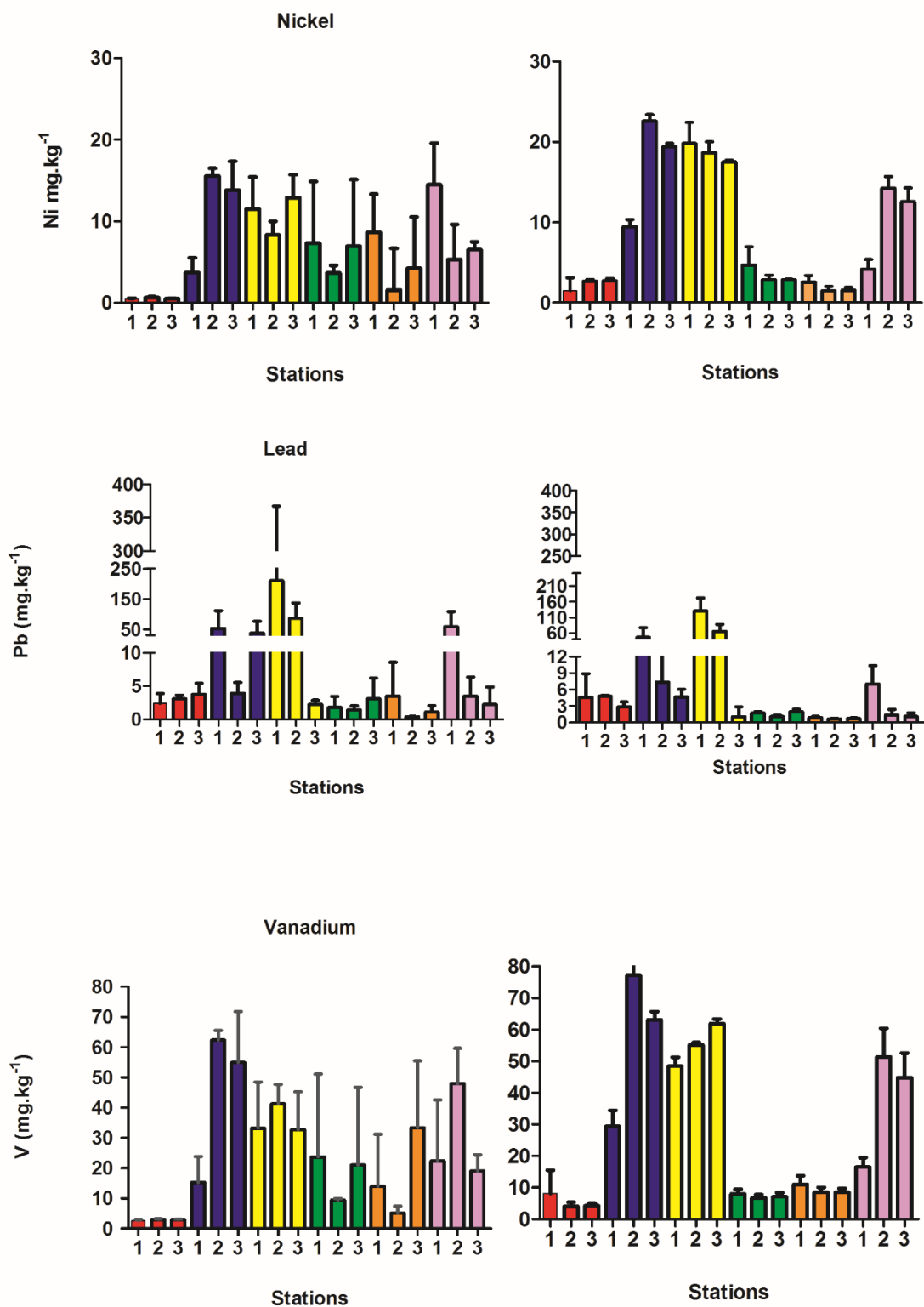
Como no verão, no período de inverno (Anexo II) foi verificada também a dominância de areia fina em todos os locais, com exceção do Ponto 3 do YC cuja amostra foi principalmente composta de areia muito grossa (41%). Esta localidade está próxima a entrada da marina e para evitar o avanço da maré, a área da margem normalmente é aterrada com pedras, o que confirma o maior percentual de grânulos encontrados no sedimento (22%) deste ponto. O percentual de 20% em grânulos também foi encontrado no Ponto 1 do YC.

### **3.2. Metais traço na fração total**

#### **3.2.1. Níquel (Ni)**

As concentrações médias de Ni no verão nos locais YC, EF, RI e ES foram significativamente ( $p < 0,01$ ) mais elevadas respectivamente 8, 7, 18 e 21 vezes com relação aos teores encontrados na estação controle (Figura 2). A estação controle é uma área mais protegida, tendo predomínio de pequenas embarcações sem motor e de origem artesanal.

A alta variabilidade das concentrações no verão nos pontos amostrais de cada localidade demonstra em geral que a contaminação por Ni não apresentou variações entre as localidades. Entretanto, no inverno as concentrações médias na estação controle foram significativas ( $p < 0,01$ ) e menores em relação apenas ao YC e à EF. As mais altas concentrações de Ni foram encontradas no YC (15 mg kg<sup>-1</sup> no Ponto 2 e 13 mg kg<sup>-1</sup> no Ponto 3) junto aos trapiches com embarcações de recreação, devido a dominância de areia fina a muito fina (Anexo I) e a concentração média mais elevada de COT respectivamente 1,89% e 1,84% (Anexo. III), quando comparada com os demais locais.



**Fig. 2.** Concentrações médias dos metais traço ( $\text{mg kg}^{-1}$ , peso seco) em diferentes estações: estação Controle (SC 1, SC 2, SC 3), late Clube (YC 1, YC 2, YC 3), Estaleiros (Gustavo Fernandes, Rio Grande e Santos) e Refinaria Rio Grandense (RI 1, RI 2, RI 3) no estuário da Lagoa dos Patos nos períodos de verão (à esquerda), e inverno (à direita); valores em  $\pm$  DP,  $n=3$ , em cada estação.

As concentrações médias de Ni foram também mais altas na localidade EF (19 mg kg<sup>-1</sup> no Ponto 1) na carreira do estaleiro durante o inverno, quando comparado com o verão. Nesta localidade, além de areia fina na composição do sedimento, o percentual de silte e argila foi maior, do que nos demais pontos desta localidade (Anexo II), assim, como os teores de COT (1,77%) (Anexo IV).

As concentrações médias de Ni no inverno nos locais YC e EF foram significativamente ( $p < 0,01$ ) mais elevadas, do que a RI, ERG e ES. Isto ocorre, porque o YC consiste em uma área de marina que concentra embarcações de recreação, de pequeno porte. No entanto, apesar do EF estar desativado, ocorre um passivo ambiental na área devido aos mais de 100 anos de funcionamento deste estaleiro, além de ocorrer atualmente o abastecimento de embarcações na mesma área, o que contribui com o acréscimo dos teores de Ni neste local.

No entanto, as maiores concentrações de Ni encontradas no YC e ES estão um pouco abaixo dos teores encontrados no estuário da Lagoa dos Patos por Santos *et al.* (2004) e bem menores do que os teores encontrados em outros estuários no Brasil e no mundo conforme indicado na Tabela 2. As concentrações de Ni em áreas portuárias de estuários são geralmente variáveis. No Porto de Mucuripe, Fortaleza, foram encontradas concentrações médias de 14,11 mg kg<sup>-1</sup> (Buruarem *et al.*, 2012) e no Porto de Pecém, com concentração média de 18 mg kg<sup>-1</sup> (Buruarem *et al.*, 2012). Estas concentrações estão de acordo com as determinadas nas localidades do presente estudo. Entretanto, elevados valores de contaminação foram verificados nos sedimentos do Porto de Vitória- ES para Ni situados entre 23,6 mg kg<sup>-1</sup> e 177,1 mg kg<sup>-1</sup> (Wong *et al.*, 1995).

Os teores de Ni se encontram abaixo dos encontrados em outros estaleiros, como o de Hong Kong (93 mg kg<sup>-1</sup>) na China (Chiu *et al.*, 2006) e de Alang-Sosiya (172 mg kg<sup>-1</sup>) na Índia (Reddy *et al.*, 2004). Da mesma forma, as concentrações de Ni se encontram também em geral abaixo do limite com possibilidade de efeitos deletérios a biota (Buchman, 1999; EPA, 2015), com exceção do local YC no inverno que atingiu a concentração média de 22,58 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 2).



**Tabela 2.** Concentrações mínimas e máximas de metais traço na fração total do sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) considerando as médias dos pontos nas áreas de estudo e comparando com diferentes locais.

Locais	Ni	Pb	V	Referências
Marina (YC)	3,73 - 22,58	3,89 - 53,21	15,24 - 77,35	
Estaleiros (EF, ERG e ES)	1,49 - 19,81	0,42 - 209,39	5,19 - 61,98	
Refinaria Rio-grandense (RI)	2,83 - 12,37	1,06-3,09	6,81-23,72	
Estação Controle (PC)	0,49 - 2,74	2,47 - 4,79	0,12 - 8,12	Presente estudo
Estuário da Lagoa dos Patos- RS	2,6 - 34,6	2 - 41,2	-	Santos <i>et al.</i> , (2004)
Sistema estuarino de Santos e São Vicente- SP	2,96 - 4,85	14,6-66,2	0,1 - 104,8	César <i>et al.</i> , (2007)
Baía Ribeira, Angra dos Reis RJ	20,9 - 51,6	2-36	4 - 66	Freret-Meurer <i>et al.</i> , (2010)
Estuário de Pearl River, China	39,2 - 76,6	1,9 - 88,5	136 - 90	Liu <i>et al.</i> , (2011)
Estaleiro de Hong Kong - China	93	1958	-	Chiu <i>et al.</i> , 2006
Estaleiro de Alang-Sosiya - Índia	172	169	-	Reddy <i>et al.</i> , 2004
NOAA (values of PEL, ERM, AET)*	42,8	112,18	-	
	51,6	218	-	Buchman (1999)
	110	400	57	
Agência de Proteção Ambiental**	20,9	-	57	EPA (2015)

\* PEL - Provável nível de efeito; ERM - Efeito médio e AET - Efeito aparente.

\*\*Valor de referência de toxicidade crônica para a biota, baseada no derrame de óleo no Golfo do México em 2010.

### 3.2.2. Chumbo (Pb)

Da mesma forma que observado para o Ni, as concentrações de Pb no verão não variaram significativamente ( $p < 0,01$ ) entre os pontos amostrais de cada localidade (Figura 2). Os teores médios de Pb no sedimento no verão em todas as localidades não apresentaram diferenças significativas em relação a estação controle ( $p < 0,01$ ). As localidades YC ( $53 \text{ mg kg}^{-1}$ , no Ponto 1) e EF ( $209 \text{ mg kg}^{-1}$ , no Ponto 1) indicaram valores de Pb significativamente ( $p < 0,01$ ) mais elevados, do que ERG e a RI. O EF possui mais de um século de funcionamento, o que gerou um passivo ambiental na área, principalmente na carreira, local onde se suspendem as embarcações para o continente, para a realização de reparos (Costa, 2012).

Todos os teores de Pb no Ponto 1 da marina do YC e dos estaleiros EF e ES apresentaram as maiores concentrações, embora o Pb no estaleiro ES não tenha indicado diferenças significativas. Isto indica um aporte significativo de contaminantes proveniente do óleo diesel naval e possivelmente também a liberação gradativa de Pb dos resíduos das tintas anti-incrustantes, comuns de serem encontrados na carreira da marina do YC e dos estaleiros (Costa, 2012). A contaminação por resíduos de tintas anti-incrustantes tem sido observada em marinas (Turner, 2010), portos e carreiras para embarcações de lazer, sendo o Pb um elemento preocupante, devido a sua toxicidade (Huntingford & Turner, 2011).

Ambos sedimentos dos locais YC e EF possuem dominância no verão de areia fina e um maior teor de areia muito fina (Anexo I) e alto teor de COT (3%, Anexo III), em relação as demais localidades estudadas. Isto favorece o acúmulo de metais no sedimento nestas localidades. Embora o percentual de areia muito fina não tenha sido tão evidente na carreira do ES (Ponto 1), as concentrações de Pb apresentaram um valor médio de  $58 \text{ mg kg}^{-1}$ , não denotando contaminação (Figura 2).

As maiores concentrações de Pb encontradas no verão foram devido a maior intensidade das atividades portuárias como o abastecimento de embarcações no local EF e manutenção das embarcações no local YC. O Pb pode ser liberado acidentalmente ou não nestas áreas de intensa navegação durante o verão. Este

elemento é um dos maiores componentes presentes do óleo diesel, podendo conter até 5 ppm de Pb (Reyes, 2003). Os aditivos para gasolina, diesel, óleo combustível, querosene e combustível de aviação podem conter metais como alumínio, cálcio, cério, cromo, cobalto, cobre, chumbo, lantânio, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, zinco e vanádio (Korn *et al.*, 2007).

No inverno os teores médios de Pb, considerando os três pontos de amostragem, foram significativamente ( $p < 0,01$ ) maiores nas localidades YC (46 mg kg<sup>-1</sup>) e EF (130 mg kg<sup>-1</sup>), quando comparadas com o ERG. Isto se deve aos maiores valores de COT obtidos de 1,6% no YC e 1% no EF (Tabela 2), em relação aos demais locais.

Considerando que os teores de Pb foram muito elevados no EF, estas concentrações ultrapassam as encontradas em outros estuários (Tabela 2), assim como, estão superiores ao valor background encontrado para o estuário da Lagoa dos Patos (13,4 mg Kg<sup>-1</sup>) (Niencheski *et al.*, 2002). Entretanto, estas concentrações foram mais baixas, do que as encontradas no estaleiro de Hong Kong (1.958 mgkg<sup>-1</sup>) na China (Chiu *et al.*, 2006), mas estão de acordo com os teores encontrados no estaleiro Alang-Sosiya (169 mg kg<sup>-1</sup>) na Índia (Reddy *et al.*, 2004).

De acordo com os valores de referência baseados em testes de toxicidade, as máximas concentrações de Pb encontradas no sedimento do estaleiro EF estão entre os níveis de efeito médio à efeito aparente (Tabela 2).

### **3.2.3. Vanádio (V)**

As concentrações de V no sedimento, no verão, apresentaram uma semelhante distribuição com as do Ni. Na estação controle os teores de V foram significativamente ( $p < 0,01$ ) mais baixas, que as demais localidades avaliadas. Isto indica que as concentrações de vanádio são predominantemente presentes e mais elevadas em localidades com aporte de derivados de petróleo. Em relação a estes locais, diferenças significativas nas concentrações foram observadas entre o YC e o EF com o ERG, este último apresentando teores mais baixos de V, já que os pontos

de amostragem que foram realizadas lado do estaleiro não possuem aporte diretos de contaminantes.

Como no período do verão, a distribuição de V no sedimento no inverno foi semelhante ao do Ni. Os teores de V no YC e EF foram significativamente ( $p < 0,01$ ) mais altos respectivamente 9 e 7 vezes que a estação controle. Os valores médios de V no YC (Ponto 2) foram de  $77 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto, que no Ponto 3 o teor foi de  $63 \text{ mg kg}^{-1}$ . No EF, no Ponto 3 indicou a maior concentração de V compreendendo aproximadamente  $62 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ambos locais, YC e EF, são áreas mais abrigadas com limitada circulação e renovação de água, o que favorece o acúmulo de metais no sedimento. Tais concentrações estão em torno dos teores encontrados em sedimentos portuários do Brasil (Cesar *et al.*, 2007; Freret-Meurer *et al.*, 2010). Entretanto, resultados de vanádio no sedimento são bastante escassos no mundo, mas recente estudo em estaleiro em Busan na Coreia mostrou resultados de 31 e  $81 \text{ mg kg}^{-1}$  de V utilizando um método de extração mais forte para o sedimento (Choi *et al.*, 2014), contrário ao do presente estudo.

Comparando as máximas concentrações de V no sedimento dos locais YC e EF é possível observar, que estas se encontram acima do valor de referência ( $57 \text{ mg kg}^{-1}$ ) das instituições *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) e *Environmental Protection Agency* (EPA, 2015). Este valor indica efeitos crônicos do V para os organismos, baseada em estudos de bioensaios com sedimentos durante o derrame de óleo no Golfo do México em 2010.

#### **3.2.4. Relação Ni x V x Pb**

A relação direta entre Ni e V tem sido observada como indicadora da contaminação em localidades por derivados de petróleo. Da mesma forma, estas relações também foram encontradas no presente estudo principalmente no inverno.

Os valores de regressão para os elementos Ni e V no YC indicaram estar relacionados tanto para os dados de verão ( $r^2=0,53$ ), como para o inverno ( $r^2=0,94$ ).

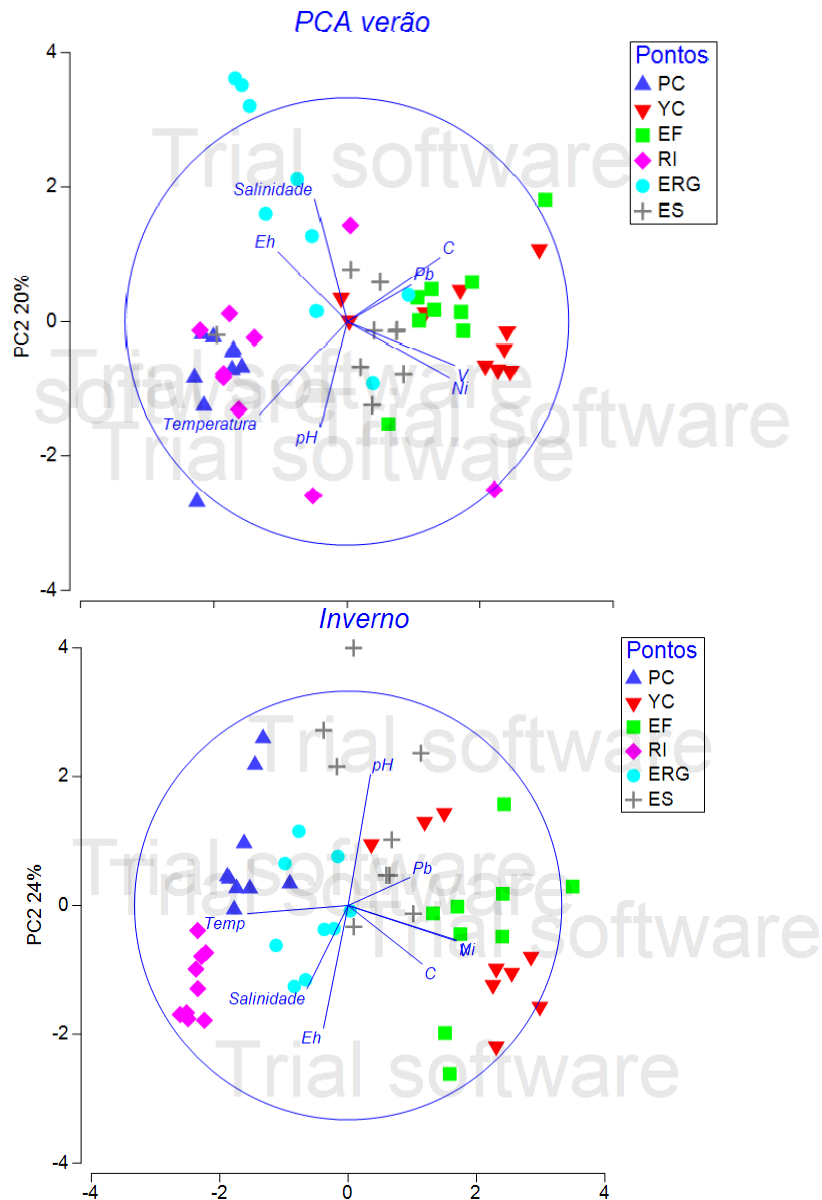
Isto indica que enseadas com restrita renovação de água onde ocorre navegação de recreação contribui com a liberação de óleos lubrificantes ou óleo diesel marítimo, os quais podem ocasionar a longo prazo uma contaminação do sedimento. Entretanto, localidades onde a circulação de água é mais intensa, como as demais áreas estudadas, esta relação do Ni com o V pode eventualmente ocorrerem como no caso dos locais ERG ( $r^2=0,64$ ) no período de verão e o ES ( $r^2=0,98$ ) no inverno. Os locais RI e ERG não apresentaram em geral qualquer relação entre Ni e V, provavelmente devido a não ocorrerem contribuições antrópicas diretas nestes locais. Embora, Garcia *et al.* (2010) tenham obtido uma relação forte ( $r^2=0,88$ ) de Ni com V em solo no entorno da RI, não foi encontrada nenhuma relação no sedimento próximo a esta refinaria. Isto ocorre porque os efluentes desta empresa são tratados e os resultados no sedimento próximo a empresa apresentaram baixas concentrações de ambos elementos.

Os dados de inverno indicaram uma relação ( $r^2=0,74$ ) para os elementos V e Pb tanto para o EF como para o ES, assim como para o YC ( $r^2=0,57$ ). Ni e Pb apresentaram uma relação de  $r^2=0,70$  no ES e  $r^2=0,55$  para o YC. Isto significa que o Pb apesar de estar presente na composição de derivados de petróleo, além da relação esperada de Ni e V, é possível obter relações destes elementos também com o Pb, o qual está presente no óleo diesel marítimo.

De modo geral as relações dos elementos no inverno foram mais frequentes, do que as no verão, aspectos relacionados com a própria atividade no local podem ser a causa desta diferença. As maiores relações entre Ni e V indicam para os locais YC ( $r^2=0,94$ ) e ES ( $r^2=0,98$ ) no inverno e sugerem estar relacionadas à reduzida atividade de recreação no YC e de reparo de embarcações durante este período, promovendo uma menor remobilização do sedimento de ambas localidades.

De forma a se obter uma melhor compreensão sobre os locais estudados e a sua semelhança em termos de contaminação uma análise de componentes principais (PCA) foi aplicada. Os resultados demonstraram que os elementos Ni e V apresentaram maior correlação, em ambos os períodos sazonais, para o YC, o EF e em menor correlação no ES (Figura 3). As concentrações de Pb e de COT nos sedimentos estiveram correlacionadas durante ambos períodos sazonais nos referidos estaleiros e no YC. As demais localidades, por apresentarem menores concentrações de metais no sedimento apresentaram apenas correlações com os parâmetros físico-químicos.

**Fig. 3.** Análise de componentes principais (PCA) dos metais no sedimento com os parâmetros físico-químicos para o verão (esquerda) e inverno considerando todos os locais amostrados. Ni e V se encontram sobrepostos na figura.



Os resultados indicaram que os estaleiros EF com mais de 100 anos e o ES com mais de 20 anos de funcionamento, possuem um histórico de contaminação, mostraram semelhanças em termos da contaminação para Ni, Pb e V em seus sedimentos. O mesmo ocorreu nos sedimentos da marina do YC, cujas

semelhanças nas concentrações destes elementos ocorre, porque a marina possui circulação restrita de água. Portanto, estas localidades possuem semelhanças em termos de contaminação para todos os elementos.

#### 4. Conclusão

O sedimento analisado nas áreas de estaleiros, marina e refinaria mostraram em geral contaminação por Ni, Pb e V, quando comparado com a estação controle, indicando que estes elementos estão relacionados às atividades antrópicas que variam de intensidade, dependendo da cada localidade.

Semelhanças em termos de concentrações dos elementos estudados foram encontradas na área de marina do YC com as do EF e com o ES.

As maiores concentrações médias de Ni em geral não ocasionariam um provável efeito aos organismos. Entretanto, os máximos teores médios de Pb no EF em ambos períodos sazonais podem ocasionar um provável efeito médio aos organismos no sedimento. O passivo ambiental gerado pela atividade do estaleiro, juntamente com o local de abastecimento de embarcações da região, favorece a alta contaminação de Pb neste local.

As máximas concentrações de V no sedimento dos locais YC e EF indicam possíveis efeitos crônicos do V para os organismos. Entretanto, a toxicidade está condicionada à especiação química dos elementos traço.

As concentrações de Ni e V no sedimento indicaram uma distribuição semelhante nos locais estudados para ambos os períodos sazonais, sugerindo que ambos elementos provêm da mesma fonte, ou seja, derivados de petróleo. No entanto, as relações entre os elementos Ni, Pb e V foram mais elevadas no inverno, quando comparadas com o verão. As maiores relações obtidas entre Ni e V no YC e no ES no inverno pode ser atribuída, respectivamente, a reduzida atividade de recreação e de reparo de embarcações neste período, promovendo uma menor ressuspensão do sedimento em ambas localidades.

Devido a similaridade na distribuição das concentrações nos locais, as maiores correlações entre Ni e V em ambos os períodos sazonais foram para o YC e o EF e em menor correlação no ES. As concentrações de Pb e de COT nos sedimentos estiveram correlacionados durante ambos períodos sazonais nos referidos estaleiros e no YC.

O presente estudo demonstrou através do resultado das relações Ni x V, além de, Pb x V e Pb x Ni, que tais elementos podem ser utilizados como marcadores de



derivados de petróleo. Embora sejam necessárias futuras investigações, sugere-se que tais relações são mais significativas principalmente em locais com moderado a alto passivo ambiental e durante reduzidas atividades locais, quando o sedimento não é remobilizado. Outras análises podem servir de complemento a este estudo na matriz sedimentar, como verificar os compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), comumente encontrados em estaleiros.

As concentrações de Pb e V no sedimento nos locais mais afetados pela contaminação devem ser monitorados e medidas de manejo, quanto a correta disposição dos resíduos em marinas e estaleiros, devem ser tomadas para a melhoria da qualidade do ambiente.

## 5. Referências

- ATKINSON, C.A.; JOLLY, D.F.; SIMPSON, S.L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 69, p.1428–1437, 2007.
- ALONSO-HERNÁNDEZ, C.M.; BERNAZ-CASTILLO, J.; BOLANOS-ALVARES, Y.; GÓMES-BATISTA, M.; DIAZ-ASENCIO, M. Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. *Fuel*, 90, p.2820-2823, 2011.
- BAUMGARTEN, M.G.Z.; NIENCHESKI, L.F.H. O estuário da laguna dos Patos: variações de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais associados ao material em suspensão. *Ciência e Cultura*, 42, 390-396, 1990.
- BARWISE, A.J.G. *Energy fuels*, 4, p.647, 1990.
- BOUDENE, C. Food contamination by metals. In: *Trace metals: exposure and health effects*. Pergamon Press, Inglaterra, p. 163-164, 1978.
- BUCHMAN, M.F. NOAA screening quick reference tables. NOAA Hazmat Report, 99-1, Seattle, W A, Coastal protection and restoration division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 12 p.1999.
- BURUAREM, L.M.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.; COSTA-LOTUFO, L.V.; ABESSA, D.M.S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 64, p.479-488, 2012.
- BURTON, G.A.J. Assessing contaminated aquatic sediments. *Environmental Science Technology*, 26, p.1862-1875, 1999.
- CAMPEN, M. J., NOLAN, J. P., SCHLADWEILER, M.C.J., KODOVANTI, U.P., EVANKS, P.A., Costa, D.L., WATKINSON, W.P. *Toxicology Science*, 64, 243, 2001.
- CASTELÃO, R.M.; MÖLLER, O.M.J. Sobre a circulação tridimensional forçada pelos ventos. *Atlântica*, p.91-106, 2003.

- CESAR, A., CHOUERI, R.B., RIBA, I., MORALES-CASALES, C., PEREIRA, C.D.S., SANTOS, A.R., ABESSA, D. M. S., DELVALLS, T.A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). *Environment International*, 33, 429-435, 2007.
- CHIFFOLEAU, J.F.; CHAUVAUD, L.; AMOUROUX, D.; BARATS, A.; DUFOUR, A.; PÉCHEYRAN, C.; ROUX, N. 2004. Nickel and vanadium contamination of benthic invertebrates following the Erika wreck. *Aquatic living resources*: 17, 273-280, 2004.
- CHOI, J.Y.; HONG, G.H.; RA, K.; Kim, K.T.; KIM, K. Magnetic characteristics of sediment grains concurrently contaminated with TBT and metals near a shipyard in Busan, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 85, p.679-685, 2014.
- CHIU, S.W.; HO, K.M.; CHAN, S.S.; SO, O.M.; LAI, K.H. Characterization of contamination in and toxicities of a shipyard area in Hong Kong. *Environmental Pollution*, 142, p.512-520, 2006.
- COSTA, C.S.B., SEELIGER, U., KINAS, P.G. The effect of wind velocity and direction on the salinity regime in the Patos Lagoon estuary. *Ciência e Cultura*. 40, 909-912, 1988.
- COSTA, L.D.F.; CASARTELLI, M.R.O.; WALLNER-KERSANACH, M. Labile copper and zinc fractions under different salinity conditions area in the lagoon estuary, south of Brazil. *Química Nova*, p. 1089-1095, 2013.
- COSTA, M.; MARCIA, M. K.; LINDBERG, O. Metal carcinogenesis in tissue culture systems. En: *Inorganic chemistry in biology and medicine*. 346 p.1980.
- COSTA, L.D.F. Avaliação de metais na forma lábil no sedimento e na água de marinas e áreas portuárias de Rio Grande, RS, na Lagoa dos Patos sob influência do uso de tintas anti-incrustantes em embarcações. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande. 110p. 2012.

Environmental Protection Agency (EPA), 2015. Sediment benchmarks for aquatic life. Available in: <http://www.epa.gov/bpspill/sediment-benchmarks.html>. Access in: 09/06/2015.

FRERET-MEURER, N.V.; ANDREATA, J.V.; MEURER, B.C.; MANZANO, F.V.; BAPTISTA, M.G.S.; TEIXEIRA, D.E.; LONGO, M.M. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60, p.627-629, 2010.

FÖRSTNER, U., WITTMAN, G. *Metal pollution in the aquatic environment*. 1979.

GARCIA, F.; A.P.; MIRLEAN, N.; Baisch, P.R. Marcadores Metálicos como Avaliação do Impacto Crônico de Emissões Petroquímicas em Zona Urbana. *Química Nova*, 716, 2010.

GHREFAT, H.; YUSUF, N. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere*, 65, p. 2114–2121, 2006.

HONG, Y.S.; KINNEY, K.A.; REIBLE, D.D. Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, p.1775-1784, 2011.

HUNTINGFORD, E.M.; TURNER, A. Trace metals in harbour and slipway sediments from the island of Malta central Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 62, p.1557-1561, 2011.

KESKIN, S. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Akkaya Dam, Nigde, Turkey. *Environment Monitoring Assessment*, 184, p.449-460, 2012.

KORN, M. G. A., Santos D.S.S.; Welz, B., Vale, V.G.R.; Teixeira, A.P.; Lima, D.C.; Ferreira S.L.C.; *Talanta* 73, 2007.

KJERFVE, B. Comparative oceanography of coastal lagoons. In Wolfe DA (ed) *Estuarine Variability* Academy Press, New York, 63-81, 1986.

LIU, B., HU, K., JIANG, Z. YANG, J., LUO, X., LIU, A. Distribution and enrichment of heavy metals in a sediment core from the Pearl River estuary. *Environmental Earth Science*, 62, 265-275, 2011.

- MAGALLANES-ORDONÉZ, V.R.; MARMOLEIO-RODRÍGUEZ, A.J.; RODRÍGUEZ-FIGUEROA G.M.; SÁNCHEZ-GONZÁLES, A.; AGUÍNIA-GARCÍA, S.; ARREGUÍN-SÁNCHEZ, F.; ZETINA-RÉJON, M.; TRIPP-VÁLDEZ, A. Characterization of lithogenic and biogenic zones and natural enrichment of nickel in sediments of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 156, 116-123, 2015.
- MOLLER, O. Jr.; PAIM, P.S.G.; SOARES, I.D. Facteurs et mecanismes de la circulation des eaux dans l'estuarie de la lagune dos Patos (RS, Brasil). *Bulletin de Institut de Geologie Bassin d'Aquitaine Bordeaux*, 449, p.15-21, 1991.
- MOKHTAR, M.B.; AWALUDDIN, A.B.; YUSOF, A.B.B.M.; BAKAR, B.B. Lead in blood and hair of shipyard workers, Sabah, Malaysia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, p. 8 e 14. 2002.
- NEMR, A.E.; KHALED, A.; SIKAILY, A.E. Distribution and Statistical Analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment* 118, 89-11, 2006.
- NIENCHESKI, L.F.H.; BARAJ, B.; FRANÇA, R.G. & MIRLEAN, N. Lithium as a normalizer for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 473-483. 2002.
- National Oceanic and Atmospheric Administration. 1985. Screening Quick Reference Table for Inorganics in Solids. Available in: <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0720/ML072040354.pdf>. Access in: 09/09/2015.
- NORSETH, T. Health effects of niquel and chromium. En: *Trace metals: exposure and health effects*. (E. Di Ferrante, Ed.), Pergarnon Press, Inglaterra, p. 135-136, 1979.
- OLIVEIRA, R. C.B.; MARINS, R.V. Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses continents para o ambiente aquático: Revisão. *Química*, p.89-97, 2011.

- REDDY, M. S.; BASHA, S.; KUMAR, V.G.S.; JOSHI, H.V., RAMACHANDRAIAH, G. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Along-Sosiya ship scrapping yard, India. *Marine Pollution Bulletin*, 48, p.1055-1059, 2004.
- REYES, M.N.M. Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Certificação digital 0610600/CA. 2003.
- RIBA, I.; VALLS, A.D.; FORJA, J.M.; Gomez-Parra, A. The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam *Ruditapes philippinarum*. *Environment Toxicology Chemistry*, 23, p.1100–1107, 2004.
- RONDIA, D. Sources modes and levels of human exposure to niquel and chromium. En: *Trace metals: exposure and health effects*. (E. Di Ferrante Ed.), Pergamon Press, Inglaterra, p. 117-118, 1978.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G; MIRLEAN, N.; GRIEP, G.; SILVA-FILHO, E.V. Análise estatística multivariada de parâmetros geoquímicos em sedimentos do estuário da Laguna dos Patos. *Geochemistry*, p.038-045, 2004.
- SOLDI, T.; RIOLO, C.; ALBERTI, G.; GALLORINI, M.; PELOSO, G. F. *Science Total Enviroment*. 187, 45p., 1996.
- SUGUIO, K. *Introdução a Sedimentologia*. São Paulo. 1ª edição. 317p., 1973.
- TURNER, A., MILLWARD, G. E., ROUX, S.M. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, 88, 179-192, 2004.
- TURNER, A. Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin*, 60, p.159-171, 2010.
- VALDES, J.; VARGAS, G.; SIFFEDINE, A.; ORTILIEB, L.; GUINEZ, M. Distribution and enrichment evaluation of heavy metal in Mejillones Bay (23 S), Northern Chile, Geochemical and Statistical approach. *Marine pollution Bulletin*, 50, p.1558-1568, 2005.

- VALKOVIC, V. Analysis of biological material for trace elements using X ray spectroscopy. Boca Raton, Florida Press, 242 p. 1980.
- WALLNER-KERSANACH, M., RIBEIRO, A.R.L., MACHADO, E.C. Analisador elementar CHNS/O. In: Baumgarten, M.G.Z., Wallner-Kersanach, M., Niencheski, L.F H. Manual de análises em Oceanografia Química. Rio Grande: Editora FURG, p.145-160. 2010.
- WANG, D., WILLMEY, S.A.S. Vanadium speciation and cycling in coastal waters. Marine Chemistry, 117, p.52-58, 2009.
- WANG, Z.H., FENG, J., JIANG, T., GU, Y.G. Assessment of metal contamination in surface sediments from Zhelin Bay, the south China Sea. Marine Pollution Bulletin, 76, p. 383-388, 2013.
- WONG, Y.S.; TAMJ, N.F.Y.; LAU, P.S.; XUE, X. Z. The toxicity of Marine Sediments in Victoria Harbour, Hong Kong. Marine Pollution Bulletin: 31, 464-470, 1995.
- ZHANG, W.; LIU, X.; HEFA, C.; ZENG, E.Y.; HU, Y. Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. Marine Pollution Bulletin: 64, 712-72, 2012.

## CONCLUSÃO GERAL

As áreas de marina, refinaria e estaleiros neste estudo mostraram uma contaminação pelos elementos Ni, Pb e V, em relação a estação controle (EC). Isto está atribuído as atividades antrópicas, que variam de acordo com a localidade.

A área de marina do YC mostrou semelhanças em termos de concentrações dos elementos estudados com as do EF, onde ocorre um passivo ambiental e no ES, o qual atua intensamente na manutenção e no reparo de embarcações. As altas concentrações nos locais YC e EF estão relacionadas aos maiores teores de COT, já que estas áreas são mais abrigadas, que as demais localidades estudadas.

As maiores concentrações de Ni encontradas nos locais YC e EF estão de acordo com as determinadas em outras localidades e se encontram também em geral abaixo do limite com possibilidade de efeitos deletérios à biota. Exceção ocorreu no YC no inverno, cujo valor médio máximo de Ni ultrapassou os valores indicados pela EPA.

Os teores de Pb na carreira próximo da marina do YC e na carreira dos estaleiros EF e ES apresentaram as maiores concentrações, indicando um aporte significativo de contaminantes proveniente do óleo diesel naval e possivelmente também a liberação gradativa de Pb dos resíduos das tintas anti-incrustantes. Os altos teores de Pb no EF ultrapassam as encontradas em outros estuários, mas se igualam às concentrações de um estaleiro localizado na Índia. Os teores em EF estão entre os níveis de efeito médio à efeito aparente, de acordo com os valores de referência baseados em testes de toxicidade da NOAA.

Os resultados de vanádio no sedimento carecem de comparação, devido a escassos estudos sobre este elemento. As máximas concentrações de V no sedimento dos locais YC e EF se encontram em torno dos teores em zonas portuárias brasileiras e acima do valor de referência da NOAA e EPA, o que indica efeitos crônicos do V para os organismos.

As concentrações de Ni e V no sedimento indicaram uma distribuição semelhante nos locais estudados para ambos os períodos sazonais, sugerindo que ambos elementos provêm da mesma fonte, ou seja, derivados de petróleo. No entanto, as relações entre os elementos Ni, Pb e V foram mais elevadas no inverno, quando comparadas com o verão. As maiores relações obtidas no inverno entre Ni x V no YC ( $r^2=0,94$ ) e no ES ( $r^2=0,98$ ), além de Pb x V ( $r^2=0,74$ ) e Pb x Ni ( $r^2=0,70$ )



neste último estaleiro, podem ser atribuídas respectivamente, a reduzida atividade de recreação e de reparo de embarcações neste período, promovendo uma menor remobilização do sedimento em ambas localidades.

Em função da similaridade na distribuição das concentrações nos locais, os elementos Ni e V apresentaram maior correlação, em ambos os períodos sazonais, para o YC, o EF e uma menor correlação com o ES. Portanto, além dos resultados terem sido maiores nestas localidades, apresentam semelhanças em termos de contaminação para os elementos estudados. As concentrações de Pb e de COT nos sedimentos estiveram correlacionados durante ambos períodos sazonais nos referidos estaleiros e no YC.

O presente estudo sugere a necessidade de um monitoramento das concentrações de Pb e V no sedimento nos locais estudados e mais afetados pela contaminação. Da mesma forma, através dos resultados das relações Ni x V, Pb x V e Pb x Ni, tais elementos podem ser utilizados como marcadores para identificar locais com aporte de derivados de petróleo. As relações podem ser mais eficazes em locais com moderado a alto passivo ambiental e em períodos de reduzidas atividades locais. No entanto, há necessidade de futuras investigações. Estas relações podem ser um instrumento útil a ser aplicado em futuros estudos no sedimento de ambientes aquáticos.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Áreas estuarinas possuem vários conflitos de uso dos ambientes costeiros e muitas atividades podem comprometer o ambiente aquático com contaminantes. Estes ambientes são suscetíveis a receber uma gama de contaminantes principalmente através das atividades dos estaleiros e de marinas, como derivados de petróleo (solventes, hidrocarbonetos de petróleo (combustível, óleos lubrificantes e solventes), resíduos oriundos da manutenção do casco e de motores das embarcações.

Devida atenção deve ser dada ao Pb, presente no óleo diesel naval e derivados de petróleo em geral, por ser um metal não essencial aos organismos, estando na lista dos metais que ocasionam maior toxicidade. O V apesar de ser um elemento essencial aos organismos, para as atividades celulares, em altas concentrações este elemento causa toxicidade. Recomenda-se a necessidade da inserção deste elemento na legislação vigente brasileira.

Estudos são escassos em estaleiros no mundo, portanto, futuros trabalhos são recomendados nestas áreas inclusive considerando o estuário da Lagoa dos Patos, devido à expansão naval portuária. Sugere-se verificar se ocorrem relações significativas entre os metais aqui estudados no sedimento, mas considerando as suas frações lábeis, já que estas correspondem a fração disponível para os organismos.

## REFERÊNCIAS

- ALONSO-HERNÁNDEZ, C.M.; BERNAZ-CASTILLO, J.; BOLANOS-ALVARES, Y.; GÓMES-BATISTA, M.; DIAZ-ASENCIO, M. Heavy metal content of bottom ashes from a fuel oil power plant and oil refinery in Cuba. *Fuel*, 90, p.2820-2823, 2011.
- AXIAK, V.; VELLA, A.J.; AGIUS, D.; BONNICI, P.; CASSAR, G.; CASSONE, R.; CHIRCOP, P.; MICALLEF, D.; MINTOFF, B.; SAMMUT, M. Evaluation of environmental levels and biological impact of TBT in Malta (central Mediterranean). *Science of the Total Environment*, 258, 89–97, 2000.
- BURUAREM, L.M.; HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.; COSTA-LOTUFO, L.V.; ABESSA, D.M.S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 64, p.479-488, 2012.
- CAMPEN, M. J., NOLAN, J.P., SCHLADWEILER, M.C.J., KODOVANTI, U.P., EVANKYS, P.A., COSTA, D.L., WATKINSON, W.P. *Toxicology Science*. 64, 243, 2001.
- CAPLAT, C.; TEXIER, H.; BARILLIER, D.; LEVIEVRE, C. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port –en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50, p.504-511, 2005.
- CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; ADAMS, W.J.; GRENN, A. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Environmental Science Technology*, 33, p.3937-3941, 1999.
- CHIU, S.W.; HO, K.M.; CHAN, S.S.; SO, O.M.; LAI, K.H. Characterization of contamination in and toxicities of a shipyard area in Hong Kong. *Environmental Pollution*, 142, p. 512-520, 2006.
- COSTA, L.D.F. Avaliação de metais na forma lábil no sedimento e na água de marinas e áreas portuárias de Rio Grande, RS, na Lagoa dos Patos sob influência do uso de tintas anti-incrustantes em embarcações. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande. 110p. 2012.

- DELVALLS, T.A., CONRADI, M. Avances en Ecotoxicología Marina: comparación entre tests de laboratorio y estudios in situ para la evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos. *Ciencias Marinas*, 26, 39–64, 2000.
- DI TORO, D.M.; ZARBA, C.S.; HANSE, D.J.; BERRY, W.J.; SWARTZ, R.C.; COWEN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A.; PAQUIN, P.R.; Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals by using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology Chemistry*, 12, p.1541-1583, 1981.
- DUGAN, G.L.; GEE, H.K.; LAU, L.S. Decontamination of chromium-contaminated soil in Hawaii. Technical Report e Water Resources Research Center, 159, 1-23, 1984.
- FÖRSTNER, U., WITTMAN, G. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, 486p.1979.
- GAO, X., CHEN, T.A.C. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research*, 46, p.1901-1911, 2012.
- GARCIA, F. A.P.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P.R. Marcadores Metálicos como avaliação do Impacto Crônico de Emissões Petroquímicas em Zona Urbana. *Química Nova*, 716, 2010.
- LEE, K.H.; ICHIBA, M.; ZHANG, J.; TOMOKUNI, K.; HONG, Y.C.; HA, M.; KWON, H.J.; KOH, S.B.; CHOI, H.R.; LEE, K.H.; PARK, C.G.; CHO, S.H.; KIRVONEN, A., STRICKLAND, P.T.; VEMEULEN, R.; HAYES, R.B.; KANG, D. Multiple bio-marker study in a painters in a shipyard in Korea. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 540, p.89 e 99, 2003.
- LI, G.H.; CAO, Z.M.; LAN, D.Z.; XU, J.; WANG, S.S.; YIN, W.H. Spatial variations in grain size distribution and selected metal contents in the Xiamen Bay, China. *Environmental Geology*, 52, p.1559–1567, 2007.
- MCLUSKY, D.S., ELLIOT, M. *The Estuarine Ecosystem: Ecology, Threats and Management*, third ed. Oxford University Press Inc., New York. 2004.

- MIGUEL, E.M. Determinação de chumbo em querosene e em óleo lubrificante por voltametria de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2008.
- MIRLEAN, N.; ROBINSON, D.; KAWASHITA, K.; VIGNOL, M.L.; CONCEIÇÃO, R.; CHEMALE, F. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, 39, p. 6204-6212, 2005.
- MOKHTAR, M.B.; AWALUDDIN, A.B.; YUSOF, A.B.B.M.; BAKAR, B.B. Lead in blood and hair of shipyard workers, Sabah, Malaysia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, p. 8 e 14. 2002.
- OKABAH, M.A.; NASR, S.M.; KASEM, S.M. Fractionation of trace metals (Mn, Zn, Cu, Pb) in Red Sea Sediments, Gulf of Aden, Yemen. *Chemistry Ecology*, 27, 81-90, 2011.
- OKORO, H.K.; FATOKI, O.S.; ADEKOLA, F.A.; XIMBA, B.J., SNYMAN, R.G. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Open Access Scientific Reports*, p.1- 9, 2012.
- OWEN, R.B.; SANDHU, N. Heavy metal accumulation and anthropogenic impacts on Tolo Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 40, p. 174–180, 2000.
- PEREIRA, C.D.S.; ABESSA, D.M.S.; ZARONI, L.P.; GASPARRO, M.R.; BAINY, A.C.D., BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., FURLEY, T.H., SOUSA, E.C.P.M. Integrated assessment of multi-level biomarker responses and chemical analysis in mussels from São Sebastião-SP-Brazil. *Environmental Toxicology Chemistry*, 26, 462–469, 2007.
- REYES, M.N.M. Estudos para a determinação de Ni e Pb em líquidos orgânicos estabilizados na forma de microemulsão por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Certificação digital 0610600/CA. 2003.

- RIBA, I.; GARCÍA-LUQUE, E.; BLASCO, J.; DELVALLS, T.A. Bioavailability of heavy metals bound to estuarine sediments as a function of pH and salinity values. *Chemistry Speciation Bioavailability*, 15, p. 101–114, 2003.
- RIBA, I.; BLASCO, J.; JIMENEZ-TENORIO, N.; DELVALLS, T.A. Heavy metal bioavailability and effects: I. Bioaccumulation caused by mining activities in the Gulf of Cadiz (SW, Spain). *Chemosphere*, 58, p.659–669, 2005.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349p.1984.
- SAMMUT, M.; NICKLESS, G. Petroleum hydrocarbons in marine-sediments and animals from island of Malta. *Environmental Pollution*, 16, p.17–30,1978.
- SANTOS, G.C.; GARCIA, F.A.P.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P.R.M. Relação entre fração fina e total no monitoramento de sedimentos contaminados por metais pesados na região portuária estuarina de Rio Grande. Rio Grande.2008.
- TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy metals toxicity and the environment. *National Institute of Health*: 101, p.133-164, 2014.
- THOMASSEN, Y.; NIEBOER, E.; ROMANOVA, N.; NIKANOV, A., HETLAND, S.; VANSPRONSEN, E.P., ODLAND, J.O. CHASCHIN, V. Multicomponent assessment of worker exposures in a copper refinery. *Environment Monitoring*, p. 985-991, 2004.
- VELLA, A.; MINTOFF, B.; AXIAK, V.; AGIUS, D.; CASSONE, R. Organotin pollution in Malta coastal zone. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 67, 491–510, 1998.
- YAN, C.; LI, Q.; ZHANG, X.; Li, G. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas. *China. Environmental Earth Science*, 60, p.1469-1479, 2010.

YU, X.; YAN, Y.; WANG, W. X. The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1364–1371, 2010.

# **ANEXOS**



## Anexo I

Análise granulométrica (%) do sedimento superficial no verão nos locais estudados.

Locais	Peneiras (mm)					
	Grânulos 4,00 - 2,00	Areia muito grossa 2,0 - 1,0	Areia Grossa 1,0 - 0,5	Areia Média 0,5 - 0,25	Areia Fina 0,25 - 0,125	Areia muito fina 0,125 - 0,062
PC 1	0,03	0,01	0,29	11,32	75,56	12,73
PC 2	-	0,03	0,20	14,34	73,59	11,69
PC 3	0,05	0,03	0,11	0,95	77,99	17,20
YC 1	23,21	11,42	13,95	8,38	37,18	5,83
YC 2	3,82	2,30	3,30	5,74	51,63	33,19
YC 3	2,71	5,25	8,40	8,90	38,68	36,03
EF 1	18,23	10,41	6,91	6,28	44,84	13,29
EF 2	11,06	1,26	9,26	7,70	51,02	16,71
EF 3	0,93	0,81	1,68	3,39	66,12	27,33
RI 1	-	0,33	0,10	8,10	79,82	11,91
RI 2	0,45	0,68	0,84	26,43	62,44	8,81
RI 3	0,00	0,25	0,49	14,34	67,48	17,34
ERG 1	-	0,03	0,06	9,03	85,27	5,58
ERG 2	1,89	1,18	0,86	7,97	75,01	13,05
ERG 3	0,30	0,16	0,82	15,26	71,97	11,47
ES 1	19,85	10,00	14,59	8,30	30,70	16,52
ES 2	1,36	1,64	2,26	6,34	69,69	18,40
ES 3	0,14	5,68	0,33	5,53	81,42	12,45

## Anexo II

Análise granulométrica (%) do sedimento superficial no inverno nos locais estudados.

Locais	Peneiras (mm)						
	Grânulos 4,00-2,00	Areia muito grossa 2,0-1,0	Areia Grossa 1,0-0,5	Areia Média 0,5 – 0,25	Areia Fina 0,25 – 0,125	Areia muito fina 0,125 – 0,062	Finos (Silte+Argila) <0,063
PC 1	0,81	2,47	1,05	10,24	71,37	14,41	5,18
PC 2	0,18	0,20	0,48	15,15	68,97	14,62	3,48
PC 3	1,45	4,73	1,61	5,33	73,78	14,20	6,87
YC 1	20,14	10,51	6,35	7,34	51,34	4,29	9,05
YC 2	-	6,36	20,81	16,56	35,58	20,67	48,27
YC 3	22,16	41,80	17,42	8,84	8,75	1,00	6,95
EF 1	5,07	5,17	4,70	29,12	50,13	4,42	20,34
EF 2	2,15	3,32	4,71	7,20	73,87	8,72	17,17
EF 3	-	0,03	0,18	7,82	79,85	12,09	2,23
RI 1	-	0,04	0,08	10,02	79,26	10,57	6,74
RI 2	-	0,21	0,31	11,82	80,48	7,15	1,69
RI 3	0,01	0,13	0,37	34,64	55,75	9,08	4,80
ERG 1	-	0,07	0,05	14,36	77,87	7,63	30,82
ERG 2	0,11	0,17	0,93	48,99	47,78	1,99	3,60
ERG 3	-	0,21	0,35	29,62	64,11	5,68	3,76
ES 1	1,96	28,79	6,87	10,57	20,50	22,62	30,32
ES 2	0,11	0,07	0,16	4,40	88,31	6,93	3,20
ES 3	6,24	15,31	12,47	8,03	48,78	9,14	9,00

### Anexo III

Dados brutos de Ni, Pb, V, COT, pH e Eh no sedimento e temperatura e salinidade na água nos locais amostrados no verão. ND: Não detectado (LD Ni=0,23 mg kg<sup>-1</sup>, Pb=0,34 mg kg<sup>-1</sup>, V=1,24 mg kg<sup>-1</sup>).

Locais	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	V (mg kg <sup>-1</sup> )	COT (%)	pH	Eh	Temperatura (°C)	Salinidade
PC 1 a	3,49	119,93	12,82	0,66	7.21	-159	31.7	1.3
PC 1 b	2,00	23,45	8,112	1,33	7.56	-130	31.7	1.3
PC 1 c	5,64	16,46	24,79	7,06	7.65	-204	31.7	1.3
PC 2 a	15,62	5,77	62,49	1,66	7.27	-104	31.7	1.3
PC 2 b	14,49	3,37	59,06	2,20	8.28	-257	31.7	1.3
PC 2 c	16,47	2,62	65,46	1,82	7.30	-270	31.7	1.3
PC 3 a	9,67	81,04	35,71	1,66	7.18	-262	31.7	1.3
PC 3 b	15,98	25,42	66,29	1,87	7.17	-258	31.7	1.3
PC 3 c	15,69	4,23	62,92	1,85	7.22	-310	31.7	1.3
YC 1 a	9,97	72,07	26,74	2,24	7.34	-230	25	2.7
YC 1 b	13,29	100,43	22,31	1,18	7.50	-323	24.9	2.7
YC 1 c	11,30	2,38	50,69	4,77	7.38	-353	24.9	2.7
YC 2 a	11,28	2,24	37,19	0,60	7.23	-324	27.4	2.9
YC 2 b	5,75	1,58	48,7	3,08	7.27	-331	27.4	2.9
YC 2 c	7,90	2,91	37,71	1,39	7.32	-300	27.4	2.9
YC 3 a	8,58	182,33	47,29	0,93	7.33	-255	24.8	2.9
YC 3 b	16,24	379,43	26	5,34	7.49	-300	24.8	2.9
YC 3 c	13,88	66,70	25,32	1,95	7.26	-272	24.8	2.9
EF 1 a	16,08	0,34	55,35	0,90	7.20	-316	25	0.1
EF 1 b	2,81	3,54	7,759	0,27	7.34	-335	25	0.1
EF 1 c	3,04	1,69	8,056	0,86	6.85	-159	25	0.1
EF 2 a	30,47	6,48	90,88	0,90	7.13	-178	24.5	0.1

EF 2 b	4,27	1,84	13,51	0,27	7.11	-307	24.5	0.1
EF 2 c	2,46	0,95	5,39	0,30	7.12	-305	24.5	0.1
EF 3 a	2,25	1,08	6,07	0,72	7.1	-271	25	0.1
EF 3 b	2,28	1,41	6,25	0,27	7.03	-194	25	0.1
EF 3 c	16,38	6,78	50,65	0,34	7.15	-330	25	0.1
RI 1 a	1,51	0,41	5,22	1,87	7.29	-245	32.9	2.3
RI 1 b	13,51	0,83	2,71	2,26	7.43	-300	32.9	2.3
RI 1 c	10,89	2,25	33,83	0,27	7.16	-200	32.9	2.3
RI 2 a	1,81	0,40	6,85	1,27	7.4	-208	32.9	2.3
RI 2 b	1,03	0,48	2,67	1,38	7.36	-131	32.9	2.3
RI 2 c	1,90	0,43	6,05	1,29	7.19	-76	32.9	2.3
RI 3 a	1,84	0,93	8,54	0,88	7.09	-122	32.9	2.3
RI 3 b	1,23	0,34	51,22	0,35	7.32	-224	32.9	2.3
RI 3 c	9,61	9,40	40,31	0,49	7.91	-110	32.9	2.3
ERG 1 a	18,81	0,62	2,28	0,27	7.31	-324	26	22.4
ERG 1 b	14,41	3,50	22,38	0,27	7.65	-356	26	22.4
ERG 1 c	10,23	6,38	42,55	0,5	7.46	-320	26	22.4
ERG 2 a	4,22	1,03	58,06	0,27	7.12	42	25.8	32.5
ERG 2 b	5,68	0,42	50,70	0,27	7.07	82	25.8	32.5
ERG 2 c	6,03	5,32	35,33	0,27	7.04	118	25.8	32.5
ERG 3 a	1,23	1,92	13,65	1,33	7.14	-280	25.3	32
ERG 3 b	6,93	76,92	19,25	1,11	7.3	-283	25.3	32
ERG 3 c	11,39	95,75	24,32	0,41	7.33	-281	25.3	32
ES 1 a	0,59	4,11	3,08	0,27	7.4	-337	25.4	3.3
ES1 b	0,40	1,43	2,49	0,27	7.57	-324	25.4	3.3

ES 1c	10,23	6,38	42,55	0,16	7,38	-337	25,4	3,3
ES 2 a	4,22	1,03	58,06	1,33	7,03	-334	25,2	2,7
ES 2 b	5,68	0,42	50,70	1,11	7,02	-351	25,2	2,7
ES 2 c	6,03	5,32	35,33	0,41	7,38	-329	25,2	2,7
ES 3 a	1,23	1,92	13,65	0,00	7,13	-290	25,2	3,1
ES 3 b	6,93	76,92	19,25	0,08	7,03	-296	25,2	3,1
ES 3 c	11,39	95,75	24,32	0,50	7,15	-288	25,2	3,1

#### Anexo IV

Dados brutos de Ni, Pb, V, COT, pH no sedimento e temperatura e salinidade na água nos locais amostrados no inverno. ND: Não detectado (LD Ni=0,23 mg kg<sup>-1</sup>, Pb=0,34 mg kg<sup>-1</sup>, V=1,24 mg kg<sup>-1</sup>).

Locais	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	V (mg kg <sup>-1</sup> )	COT (%)	pH	Temperatura (°C)	Salinidade
PC 1 a	10,19	74,79	35,09	0,74	7,31	17,6	0
PC1 b	9,71	13,66	25,19	<0,27	8,42	17,6	0
PC 1 c	8,37	50,18	27,94	1,08	7,49	17,6	0
PC 2 a	23,52	0,34	94,33	1,88	7,99	17,6	0
PC 2 b	22,05	12,56	72,38	2,24	7,17	17,6	0
PC 2 c	22,17	9,42	65,35	2,06	7,86	17,6	0
PC 3 a	19,71	3,55	61,46	1,94	7,5	17,6	0
PC 3 b	18,96	4,14	61,91	2	7,32	17,6	0
PC 3 c	19,57	6,26	66,13	2,14	7,8	12,7	1,7
YC 1 a	22,80	153,65	50,99	1,89	7,68	12,7	1,7
YC 1 b	17,87	82,18	49,07	1,65	7,85	12,7	1,7
YC 1 c	18,76	155,35	45,51	<0,27	7,34	13,6	1,6
YC 2 a	20,23	78,38	55,9	1,27	7,8	13,6	1,6

YC 2 b	17,56	40,85	55,325	0,96	7,46	13,6	1,6
YC 2 c	18,19	77,56	54,535	0,19	7,45	13,1	1,7
YC 3 a	17,65	3,12	60,81	1,58	7,37	13,1	1,7
YC 3 b	17,25	0,34	61,58	1,305	7,1	13,1	1,7
YC 3 c	17,62	0,34	63,56	0,225	7,54	14,2	0,5
EF 1 a	4,16	1,31	9,069	<0,27	7,54	14,2	0,5
EF 1 b	7,15	1,80	6,338	<0,27	7,75	14,2	0,5
EF 1 c	2,66	1,85	8,619	0,28	7,36	14	0,5
EF 2 a	2,36	0,82	6,732	0,56	7,36	14	0,5
EF 2 b	3,48	1,36	7,885	<0,27	7,36	14	0,5
EF 2 c	2,73	0,99	5,798	<0,27	6,73	13,8	0,5
EF 3 a	2,76	1,44	7,074	<0,27	6,92	13,8	0,5
EF 3 b	2,96	1,93	8,439	<0,27	7,7	13,8	0,5
EF 3 c	2,77	2,38	5,96	<0,27	7,12	18	3,58
RI 1 a	3,51	0,70	14,13	2	7	18	3,58
RI 1 b	2,04	0,78	8,981	1,08	6,97	18	3,58
RI 1 c	2,15	1,11	9,938	1,24	7,34	18	3,58
RI 2 a	2,06	0,54	10,15	<0,27	7,29	18	3,58
RI 2 b	1,28	0,73	8,155	0,39	6,97	18	3,58
RI 2 c	1,12	0,53	7,362	<0,27	7	18	3,58
RI 3 a	1,64	0,72	8,754	1,34	7,27	18	3,58
RI 3 b	1,21	0,57	7,251	1,59	7,44	18	3,58
RI 3 c	1,85	0,83	9,54	1,75	7,44	14,2	0,7
ERG 1 a	2,77	5,85	13,04	<0,27	6,93	14,2	0,7
ERG 1 b	4,66	4,46	18,11	<0,27	6,99	14,2	0,7
ERG 1 c	5,07	10,77	18,33	0,27	7,62	14,2	0,7
ERG 2 a	15,94	1,01	61,81	0,27	7,05	14,2	0,7
ERG 2 b	13,24	0,46	45,97	<0,27	7,43	14,2	0,7
ERG 2 c	13,53	2,43	46,58	<0,27	7,25	14,2	0,7

ERG 3 a	10,65	1,81	37,08	<0,27	7,63	14,2	0,7
ERG 3 b	13,19	0,53	45,22	<0,27	7,32	14,2	0,7
ERG 3 c	13,89	0,89	52,47	<0,27	8,03	14,7	0
ES 1 <sup>a</sup>	0,58	9,26	3,674	<0,27	8,46	14,7	0
ES1 b	0,55	3,75	4,074	<0,27	7,88	14,7	0
ES 1 c	3,36	0,79	16,61	<0,27	7,34	14,7	0
ES 2 a	2,47	4,95	2,802	1,83	7,47	14,7	0
ES 2 b	2,69	4,78	4,095	<0,27	7,47	14,7	0
ES 2 c	2,92	4,61	5,388	<0,27	7,17	14,7	0
ES 3 a	2,50	2,01	3,428	<0,27	7,63	14,7	0
ES 3 b	2,69	3,77	4,815	<0,27	8,09	14,7	0
ES 3 c	3,02	2,76	4,76	<0,27	7,31	17,6	0

## LISTA DE FIGURAS

**Fig.1.** Locais amostrados no estuário da Lagoa dos Patos, na qual compreende a) late Clube (YC); b) Estaleiro Gustavo Fernandes Filho LTDA (EF); c) Refinaria Rio Grandense; d) Estaleiro Rio Grande e e) Estaleiro Santos.

**Fig. 2.** Concentrações médias dos metais traço ( $\text{mg kg}^{-1}$ , peso seco) em diferentes estações: Estação Controle (SC 1, SC 2, SC 3), late Clube (YC 1, YC 2, YC 3), Estaleiros (Gustavo Fernandes, Rio Grande, Santos) e Refinaria Rio Grandense (RI 1, RI 2, RI 3) no estuário da Lagoa dos Patos nos períodos de verão e inverno; valores em  $\pm$  DP,  $n=3$ , em cada estação.

**Fig. 3.** Análise de componentes principais (PCA) para o verão (esquerda) e inverno nos locais amostrados.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Valores médios dos três pontos nas diferentes localidades do estuário.

**Tabela 2.** Concentrações dos metais traço na fração total do sedimento ( $\text{mg kg}^{-1}$ , mínimo e máximo), na área de estudo, comparando com diferentes locais e com a legislação.