

CÉSAR ADRIANO DA CRUZ

**VARIABILIDADE DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO, CHUMBO E
MERCÚRIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE UMA ÁREA PORTUÁRIA
NA BAIA BABITONGA, SANTA CATARINA**

JOINVILLE

2022

CÉSAR ADRIANO DA CRUZ

**VARIABILIDADE DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO, CHUMBO E
MERCÚRIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE UMA ÁREA PORTUÁRIA
NA BAIÁ BABITONGA, SANTA CATARINA**

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Saúde e Meio Ambiente, na Universidade da Região de Joinville.
Orientador: Professor Dr. Luciano Lorenzi.

JOINVILLE

2022

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

C957v Cruz, César Adriano da
Variabilidade das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em sedimentos superficiais de uma área portuária na Baía da Babitonga, Santa Catarina/ César Adriano da Cruz; orientador Dr. Luciano Lorenzi. – Joinville: UNIVILLE, 2022.

99 f. :

Tese (Doutorado em Saúde e Meio Ambiente – Universidade da Região de Joinville)

1. Metais pesados – Aspectos ambientais – Babitonga, Baía de (SC). 2. Água – Poluição. 3. Estuários – Babitonga, Baía de (SC). 4. Áreas portuárias – Aspectos ambientais. I. Lorenzi, Luciano. II. Título.

CDD 571.9543

Elaborada por Rafaela Ghacham Desiderato – CRB-14/1437

Termo de Aprovação

“Variabilidade das Concentrações de Cádmiu, Chumbo e Mercúriu em Sedimentos Superficiais de uma Área Portuária na Baía Babitonga, Santa Catarina”

por

César Adriano da Cruz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luciano Lorenzi
Orientador (UNIVILLE)

Prof. Dr. Fabiano Antonio de Oliveira
(UFPR)

Prof. Dr. Adriano Weidner Cacciatori Marenzi
(UNIVALI)

Prof. Dr. Celso Voos Vieira
(UNIVILLE)

Tese julgada para a obtenção do título de Doutor em Saúde e Meio Ambiente, área de concentração Saúde e Meio Ambiente e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Saúde e Meio Ambiente.



Prof. Dr. Luciano Lorenzi
Orientador (UNIVILLE)



Prof. Dra. Marta Jussara Cremer
Vice-Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Saúde e Meio Ambiente

Joinville, 06 de setembro de 2022

Tempo de viver

As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens
nó céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com
o que pensamos e sonhamos. Lembre-se, tudo se desmancha no
ar, menos os pensamentos.

Paulo Beleki

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Luciano Lorenzi pela segurança, disposição, serenidade, envolvimento e dedicação no compartilhamento de conhecimento ao longo do processo de orientação a favor da condução deste estudo com muita sabedoria e estimulando as mais diferentes oportunidades que incentivam o desenvolvimento da ciência.

Aos membros da banca Prof. Dr. Celso Voss Vieira, Prof. Dr. Adriano., Prof. Dr. Fabiano Antônio de Oliveira e Prof. Dr. Gilmar Erzinger que disponibilizaram o seu tempo para contribuir com seus conhecimentos para a evolução deste estudo.

À equipe da Unidade de São Francisco do Sul da Univille pela disponibilização da estrutura física no processo operacional de amostragens e ensaios e à equipe do Programa de Pós Graduação em Saúde e Meio Ambiente da Univille pelo suporte ao longo desta jornada.

À equipe do Instituto de Oftalmologia de Joinville e, em especial ao Dr João Alfredo Dietrich, oftalmologista da família há 30 anos, pelo esforço conjunto no tratamento a que tive que me iniciar ainda em meio à elaboração deste trabalho.

Em especial, a minha esposa, Lenara, pela parceria durante mais essa jornada e à nossa filha Melissa, por entender que este projeto demandou compartilhamento de tempo.

RESUMO

Introdução: Estuários são locais propícios à urbanização e ao interesse econômico. Consequentemente tendem a sofrerem pressão antropogênica decorrentes das atividades socioeconômicas correlatas, tais como a ocupação urbana, industrialização, pesca, agricultura, turismo e logística portuária, que contribuem com a contaminação dos estuários através do lançamento direto, difuso ou pontual de metais potencialmente presentes em descartes urbanos, químicos industriais, processos de transformação metalúrgica, fertilizantes e tintas anti-incrustantes de pinturas de embarcações. O mercúrio, o chumbo e o cádmio são os metais de maior preocupação ambiental por não trazerem valor ao metabolismo e apresentarem inúmeros riscos aos ecossistemas aquáticos e terrestres dada a bioacumulação e toxicidade. **Objetivos:** Este estudo tem por objetivo geral determinar a variabilidade das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em sedimentos superficiais de uma área portuária na Baía Babitonga, Santa Catarina. Segue-se então os seguintes objetivos específicos: (a) determinar os valores das propriedades físico químicas da coluna d'água; (b) determinar as concentrações de matéria orgânica, carbonato de cálcio e tamanhos dos grãos nos sedimentos superficiais; (c) avaliar as presenças dos metais cádmio, mercúrio e chumbo nos sedimentos superficiais de áreas adjacentes a um porto da Baía Babitonga; (d) determinar a variação espacial das concentrações de chumbo; (e) determinar a variação espacial e temporal das concentrações de cádmio; e (f) relacionar as concentrações dos metais com as variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial. **Justificativa e hipóteses:** A avaliação do impacto em estuários utilizando-se sedimentos superficiais é preferencialmente utilizada devido as características dos sedimentos em se conjugarem aos metais. Isto torna possível determinar a entrada de metais pesados no sistema, auxiliar na identificação de impactos causados por atividades antrópicas e evidenciar sua origem e sua dispersão no ambiente. A movimentação de produtos siderúrgicos e fertilizantes no Porto de São Francisco do Sul gera a aspensão destes materiais que possuem metais pesados em suas composições, levantando a hipótese de que a operação do porto pode ser uma fonte de contaminação pelos metais mercúrio, cádmio e chumbo no setor da Baía Babitonga próximo à sua instalação. **Área de estudo:** O estuário Baía Babitonga está localizado no ao Sul do Brasil e ao Norte do Estado de Santa Catarina, possui uma área de 160 km² e drena uma área de 1.400 km² através das bacias hidrográficas do Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio

Cachoeira e Rio Parati, e as conectam ao Oceano Atlântico. As origens das águas que drena são de áreas urbanas, industriais e agrícolas dos municípios de Joinville, Araquari, Garuva, Itapoá, Barra do Sul e São Francisco do Sul. A amplitude média das marés na costa é classificada como micro maré com variação de 101 à 200 centímetros e o tempo de residência tem estimativa de 237 dias. Nas suas margens estão presentes manguezais e áreas alagadas, e propícia para a reprodução de várias espécies de organismos marinhos e terrestres. O setor de estudo da baía tem ligação com o oceano com um canal de profundidade que varia de 10 a 15 metros e é de interesse portuário. Possui a instalação do Porto de São Francisco do Sul, localizado ao leste da Baía Babitonga. O porto movimentou no período de estudo 12.009.411 toneladas com 440 atracações de navios e os principais produtos movimentados foram a soja, siderúrgicos e fertilizantes. **Métodos:** A amostragem foi realizada em 15 pontos localizados na área de influência do porto de São Francisco do Sul, interior da Baía Babitonga, nas quatro estações de um ano entre a primavera de 2019 e o inverno de 2020. Amostras de sedimento foram coletadas em transectos dispostos em frente ao porto, à montante e à jusante em isóbatas de 2, 6 e 12 m, como também medidas as propriedades da coluna d'água. Os valores de profundidade (m), da coluna d'água, de concentração de chumbo (mg/kg) e dos percentuais de matéria orgânica, carbonato de cálcio, areia, silte e argila foram submetidos análise de variância (ANOVA) paramétrica e a significância das diferenças (p -valor < 0,05) entre os valores de cada variável foi testada por comparações entre transectos, distanciamentos do porto e estações. Também foi aplicação da análise de componentes principais (ACP), para analisar as relações dos valores obtidos entre os transectos e os distanciamentos em cada estação. **Conclusão:** Em geral as maiores porcentagens de carbonatos estão relacionadas com os sedimentos arenosos e as maiores porcentagens de matéria orgânica estão relacionadas a sedimentos finos (argila e silte). A presença do metal mercúrio não foi significativa e a sua concentração foi inferior à 0,001 mg/kg em todos os pontos e estações de coletas. No estudo espacial do metal chumbo na primavera, a presença deste metal não evidenciou relação com os distanciamentos do porto. Devido a origem antrópica do chumbo do interior da baía a presença do chumbo no setor estudado é de origem das áreas mais internas da Baía Babitonga. No estudo espacial e temporal do metal cádmio foi observado uma maior concentração de cádmio nas estações verão e inverno (períodos de amostragem de maior precipitação pluviométrica), sedimentos superficiais mais finos, com maior teor de matéria orgânica, em locais mais à montante entre os transectos de amostragem. Não foi identificada a variação de cádmio em relação aos distanciamentos

do porto. Os parâmetros de salinidade, pH e TDS foram identificados como sazonais e acompanharam a tendência de aumento da concentração de cádmio nas estações chuvosas. Mesmo considerando o potencial de contaminação antrópica por metais proveniente de atividades portuárias, os resultados deste trabalho indicam que as principais fontes de contaminação por cádmio nos sedimentos são de origem de área mais interna da Baía Babitonga.

Palavras chave: metais pesados, sedimentos, contaminação, estuário

VARIABILITY OF CADMIUM, LEAD AND MERCURY CONCENTRATIONS IN SURFACE SEDIMENTS OF A PORT AREA IN BABITONGA BAY, SANTA CATARINA

ABSTRACT

Introduction: Estuaries are places conducive to urbanization and economic interest. Consequently, they tend to suffer anthropogenic pressure resulting from related socioeconomic activities, such as industrialization, fishing, agriculture, tourism and port logistics, which contribute to the contamination of estuaries through the direct, diffuse or punctual release of metals, potentially present in industrial chemical discharges, metallurgical transformation processes, fertilizers and anti-fouling paints for boat paints. Among the metals, mercury, lead and cadmium are the ones of greatest environmental concern as they do not bring value to metabolism and present numerous risks to aquatic and terrestrial ecosystems given their bioaccumulation and toxicity. **Objectives:** This study has the general objective of determining the variability of cadmium, lead and mercury concentrations in surface sediments of a port area in Babitonga Bay, Santa Catarina. The following specific objectives then follow: (a) to determine the values of the physical and chemical properties of the water column; (b) determine the concentrations of organic matter, calcium carbonate and grain sizes in surface sediments; (c) evaluate the presence of metals cadmium, mercury and lead in surface sediments in areas adjacent to a port in Babitonga Bay; (d) determine the spatial variation of lead concentrations; (e) determine the spatial and temporal variation of cadmium concentrations; and (f) relate the concentrations of metals with the variables of the water column and the surface sediment. **Justification and hypotheses:** The assessment of impact in estuaries using surface sediments is preferably used due to the characteristics of sediments in conjugating to metals. This makes it possible to determine the entry of heavy metals into the system, assist in the identification of impacts caused by human activities and evidence their origin and dispersion in the environment. The movement of steel products and fertilizers in the Port of São Francisco do Sul generates the sprinkling of these materials that have heavy metals in their compositions, raising the hypothesis that the operation of the port may be a source of contamination by the metals mercury, cadmium and lead in the sector of

Babitonga Bay close to its installation. Study area: The Baía Babitonga estuary is located in southern Brazil and northern Santa Catarina State, has an area of 160 km² and drains an area of 1,400 km² through the watersheds of Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio Cachoeira and Rio Parati, and connect them to the Atlantic Ocean. The origins of the water it drains are from urban, industrial and agricultural areas in the municipalities of Joinville, Araquari, Garuva, Itapoá, Barra do Sul and São Francisco do Sul. The average tidal amplitude on the coast is classified as micro tide with a variation of 101 to 200 centimeters and the residence time is estimated at 237 days. On its banks are mangroves and wetlands, and suitable for the reproduction of various species of marine and terrestrial organisms. The study sector of the bay is connected to the ocean with a depth channel that varies from 10 to 15 meters and is of port interest. It has the installation of the Port of São Francisco do Sul, located to the east of Babitonga Bay. During the study period, the port handled 12,009,411 tons with 440 ships berthing and the main products handled were soybeans, steel products and fertilizers. Methods: Sampling was carried out at 15 points located in the area of influence of the port of São Francisco do Sul, in the interior of Babitonga Bay, in the four seasons of a year between spring 2019 and winter 2020. Sediment samples were collected in transects arranged in front of the port, upstream and downstream in isobaths of 2, 6 and 12 m, as well as measuring the properties of the water column. The values of depth (m), water column, lead concentration (mg/kg) and percentages of organic matter, calcium carbonate, sand, silt and clay were submitted to parametric analysis of variance (ANOVA) and the The significance of differences (p-value < 0.05) between the values of each variable was tested by comparisons between transects, distances from port and seasons. Principal component analysis (PCA) was also applied to analyze the relationships between the values obtained between the transects and the distances at each station. Conclusion: In general, the highest percentages of carbonates are related to sandy sediments and the highest percentages of organic matter are related to fine sediments (clay and silt). The presence of the metal mercury was not significant and its concentration was lower than 0.001 mg/kg at all collection points and stations. In the spatial study of lead metal in the spring, the presence of this metal did not show a relationship with the distances from the port. Due to the anthropic origin of lead from the interior of the bay, the presence of lead in the studied sector originates from the innermost areas of Babitonga Bay. In the spatial and temporal study of the metal cadmium, a higher concentration of cadmium was observed in the summer and winter seasons (sampling periods of higher rainfall), finer surface sediments, with higher organic

matter content, in places further upstream between the transects of sampling. The variation of cadmium in relation to the distances from the port was not identified. The salinity, pH and TDS parameters were identified as seasonal and followed the trend of increasing cadmium concentration in the rainy seasons. Even considering the potential for human contamination by metals from port activities, the results of this work indicate that the main sources of cadmium contamination in the sediments originate from the innermost area of Babitonga Bay.

Keywords: heavy metals, sediments, contamination, estuary

VARIABILIDAD DE LAS CONCENTRACIONES DE CADMIO, PLOMO Y MERCURIO EN LOS SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE UN ÁREA PORTUARIA EN LA BAHÍA DE BABITONGA, SANTA CATARINA

RESUMEN

Introducción: Los esteros son lugares propicios para la urbanización y el interés económico. En consecuencia, tienden a sufrir presiones antrópicas derivadas de actividades socioeconómicas conexas, como la industrialización, la pesca, la agricultura, el turismo y la logística portuaria, que contribuyen a la contaminación de los estuarios por la liberación directa, difusa o puntual de metales, potencialmente presentes en los procesos químicos industriales. vertidos, procesos de transformación metalúrgica, fertilizantes y pinturas antiincrustantes para pinturas de embarcaciones. Entre los metales, el mercurio, el plomo y el cadmio son los de mayor preocupación ambiental ya que no aportan valor al metabolismo y presentan numerosos riesgos para los ecosistemas acuáticos y terrestres dada su bioacumulación y toxicidad. Objetivos: Este estudio tiene como objetivo general determinar la variabilidad de las concentraciones de cadmio, plomo y mercurio en los sedimentos superficiales de un área portuaria en la Bahía de Babitonga, Santa Catarina. Siguen entonces los siguientes objetivos específicos: (a) determinar los valores de las propiedades físicas y químicas de la columna de agua; (b) determinar las concentraciones de materia orgánica, carbonato de calcio y tamaño de grano en los sedimentos superficiales; (c) evaluar la presencia de metales cadmio, mercurio y plomo en sedimentos superficiales en áreas adyacentes a un puerto en la Bahía de Babitonga; (d) determinar la variación espacial de las concentraciones de plomo; (e) determinar la variación espacial y temporal de las concentraciones de cadmio; y (f) relacionar las concentraciones de metales con las variables de la columna de agua y del sedimento superficial. Justificación e hipótesis: La evaluación de impacto en estuarios utilizando sedimentos superficiales se utiliza preferentemente debido a las características de los sedimentos en la conjugación a metales. Esto permite determinar el ingreso de metales pesados al sistema, auxiliar en la identificación de impactos causados por actividades humanas y evidenciar su origen y dispersión en el medio ambiente. El movimiento de productos siderúrgicos y fertilizantes en el Puerto de São Francisco do Sul genera la aspersion de estos materiales que tienen metales pesados en su composición, planteando la hipótesis de que la operación del puerto puede ser una fuente de

contaminación por los metales mercurio, cadmio y plomo en el sector de la Bahía de Babitonga cercano a su instalación. Área de estudio: El estuario de Baía Babitonga está ubicado en el sur de Brasil y el norte del estado de Santa Catarina, tiene un área de 160 km² y drena un área de 1.400 km² a través de las cuencas del Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio Cachoeira y Rio Parati, y conectarlos con el Océano Atlántico. El agua que drena proviene de áreas urbanas, industriales y agrícolas de los municipios de Joinville, Araquari, Garuva, Itapoá, Barra do Sul y São Francisco do Sul. La amplitud de marea promedio en la costa se clasifica como micromarea con una variación de 101 a 200 centímetros y el tiempo de residencia se estima en 237 días. En sus riberas se encuentran manglares y humedales, y aptos para la reproducción de diversas especies de organismos marinos y terrestres. El sector de estudio de la bahía está conectado al océano con un canal de profundidad que varía de 10 a 15 metros y es de interés portuario. Tiene la instalación del Puerto de São Francisco do Sul, ubicado al este de la Bahía de Babitonga. Durante el período de estudio, el puerto movilizó 12.009.411 toneladas con 440 barcos atracados y los principales productos que movilizó fueron soja, productos siderúrgicos y fertilizantes. Métodos: El muestreo se realizó en 15 puntos ubicados en el área de influencia del puerto de São Francisco do Sul, en el interior de la Bahía de Babitonga, en las cuatro estaciones de un año entre la primavera de 2019 y el invierno de 2020. Se tomaron muestras de sedimentos. recogidos en transectos dispuestos frente al puerto, aguas arriba y aguas abajo en isóbatas de 2, 6 y 12 m, además de medir las propiedades de la columna de agua. Los valores de profundidad (m), columna de agua, concentración de plomo (mg/kg) y porcentajes de materia orgánica, carbonato de calcio, arena, limo y arcilla fueron sometidos a análisis de varianza paramétrico (ANOVA) y la significancia de las diferencias. (p-valor < 0,05) entre los valores de cada variable se probó mediante comparaciones entre transectos, distancias a puerto y temporadas. También se aplicó el análisis de componentes principales (PCA) para analizar las relaciones entre los valores obtenidos entre los transectos y las distancias en cada estación. Conclusión: En general, los porcentajes más altos de carbonatos se relacionan con los sedimentos arenosos y los porcentajes más altos de materia orgánica se relacionan con los sedimentos finos (arcillas y limos). La presencia del metal mercurio no fue significativa y su concentración fue inferior a 0,001 mg/kg en todos los puntos y estaciones de acopio. En el estudio espacial del metal plomo en el manantial, la presencia de este metal no mostró relación con las distancias al puerto. Debido al origen antrópico del plomo del interior de la bahía, la presencia de plomo en el sector de estudio se origina en las zonas más internas de la Bahía

de Babitonga. En el estudio espacial y temporal del metal cadmio, se observó una mayor concentración de cadmio en las épocas de verano e invierno (períodos de muestreo de mayor precipitación), sedimentos superficiales más finos, con mayor contenido de materia orgánica, en lugares aguas arriba entre los transectos de muestreo. No se identificó la variación de cadmio en relación a las distancias al puerto. Los parámetros de salinidad, pH y TDS se identificaron como estacionales y siguieron la tendencia de aumentar la concentración de cadmio en las épocas de lluvia. Aún considerando el potencial de contaminación humana por metales provenientes de las actividades portuarias, los resultados de este trabajo indican que las principales fuentes de contaminación por cadmio en los sedimentos se originan en la zona más interna de la Bahía de Babitonga.

Palabras clave: metales pesados, sedimentos, contaminación, estuario.

LISTA DE FIGURAS DOS CAPÍTULOS (ARTIGOS)

Capítulo 1 (artigo 1)

Figura 1	Localização da Baía Babitonga nos Estado de Santa Catarina, do Porto de São Francisco do Sul e dos pontos de amostragem (A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4 e C5).	44
Figura 2	Variação batimétrica (m) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	47
Figura 3	Variações das concentrações de chumbo (mg/kg) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	48
Figura 4	Variações dos percentuais de matéria orgânica (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	48
Figura 5	Variações dos percentuais de carbonato de cálcio (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	49
Figura 6	Variações dos percentuais de areia (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	50

Figura 7	Variações dos percentuais de silte (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	50
Figura 8	Variações dos percentuais de argila (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	51
Figura 9	Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis do sedimento superficial nos pontos dos transectos (A1 a A5, B1 a B5 e C1 a C5) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Profundidade (m) dos pontos dos transectos; concentrações de chumbo (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO ₃ : percentual de carbonato de cálcio de cálcio. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.	53

Capítulo 2 (artigo 2)

Figura 1	Localização da Baía Babitonga nos Estado de Santa Catarina, do Porto de São Francisco do Sul e dos pontos de amostragem (A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4 e C5).	68
Figura 2	Varição batimétrica (m) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.	73
Figura 3	Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação (INV: inverno;	76

OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos transectos (A, B e C). Temperatura (°C); concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); STD: Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L) e Precipitação (mm). CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

- Figura 4 Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Temperatura (°C); concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); Sólidos Totais Dissolvidos: STD (mg/L) e Precipitação (mm). CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância. 77
- Figura 5 Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis do sedimento em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos transectos (A, B e C). Concentrações de cádmio (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio., % de areia, % de silte e % de argila. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância. 79
- Figura 6 Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis dos sedimentos em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Concentrações de cádmio (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio., % de areia, % de silte e % de argila. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância. 80

LISTA DE TABELAS DOS CAPÍTULOS (ARTIGOS)

Capítulo 1 (artigo 1)

Tabela 1	Valores médios e desvios padrão das variáveis do sedimento superficial dos transectos A, B e C. Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações pelo teste de Tukey. N = 15; gl: graus de liberdade; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e ns: diferenças não significativas	51
Tabela 2	Valores médios e desvios padrão das variáveis do sedimento superficial das distâncias do porto DIST (distante), INTER (intermediário) e PROX (próximo). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações pelo teste de Tukey. N = 15; gl: graus de liberdade; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e ns: diferenças não significativas	51
Tabela 3	Valores médios das variáveis do sedimento superficial dos pontos dos transectos e dos distanciamentos do porto. % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO ₃ : percentual de carbonato de cálcio de cálcio e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis do sedimento (colunas) e dos transectos com as respectivas distâncias do porto na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis do sedimento (colunas) e dos transectos com as respectivas distâncias do porto na componente principal 2.	51

Capítulo 2 (artigo 2)

Tabela 1	Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial das	73
----------	---	----

estações do ano na área de estudo PRI (primavera), VER (verão), OUT (outono) e INV (inverno). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 3; F/H: valor de F ou H do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e nas: diferenças não significativas.

Tabela 2	Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial dos transectos A, B e C. Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 2; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; ns: diferenças não significativas.	74
Tabela 3	Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial dos distanciamentos do porto DIST (distante), INTER (intermediário) e PROX (próximo). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 2; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; ns: diferenças não significativas.	74
Tabela 4	Valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação e respectivos transectos. Temperatura (°C) concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade; (PSU) STD: Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L) e Precipitação (mm) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis da coluna d'água	76

(colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 2.

Tabela 5	Valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação e respectivos distanciamentos do porto. Temperatura (°C) concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); Sólidos Totais Dissolvidos: STD (mg/L) e Precipitação (mm) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 2.	78
Tabela 6	Valores médios das variáveis dos sedimentos em cada estação e respectivos transectos. Concentrações de cádmio (mg/kg); MO.: percentual de matéria orgânica (%); CaCO ₃ : percentual de carbonato de cálcio (%)., Areia (%); Silte (%) e Argila (%) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com as respectivas transectos na componente principal 2.	79
Tabela 7	Valores médios das variáveis de sedimento em cada estação e respectivos distanciamentos do porto. Concentrações de cádmio (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO ₃ : percentual de carbonato de cálcio., % de areia, % de silte e % de argila e respectivos autovalores nas	81

componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 2.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise de componentes principais
ANOVA	Análise de Variância
ANTAQ	Agência Nacional de Transporte Aquaviário
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente
CE	Ceará
CIDASC	Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP1	Componente principal 1
CP2	Componente principal 2
DIST	Distante
ENE	Norte-nordeste
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
gl	Graus de liberdade
INTER	Intermediário
INV	Inverno
kg	quilograma
km ²	Quilômetros quadrados
K-S	<i>Kolmogorov-Smirnov</i>
L	Litro
M.O.	Matéria Orgânica
m ²	Metros quadrados

mg	miligramas
mm	Milímetro
MS	Mato Grosso do Sul
mV	Milivolt
OD	Oxigênio dissolvido
OUT	Outono
PEL	<i>Probable Effect Leve</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PRI	Primavera
PROX	Próximo
RS	Rio Grande do Sul
S	Sul
s	Segundo
SC	Santa Catarina
SIRGAS	Sistema de Referência Geodésico
SP	São Paulo
STD	Sólidos totais dissolvidos
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
UTM	<i>Universal transversa de Mercator</i>
VER	Verão
W	Oeste
WSW	Oeste-sudeste

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	24
Referências	32
CAPÍTULO 1 - VARIAÇÃO GEOESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ÁREAS ADJACENTES AO PORTO DE UM ESTUÁRIO SUBTROPICAL	41
Introdução	41
Área de estudo	43
Amostragem e análise das amostras	45
Análise dos dados	45
Resultados	46
Discussão	54
Referências	56
CAPÍTULO 2 - VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ÁREAS ADJACENTES AO PORTO DE UM ESTUÁRIO SUBTROPICAL	62
Resumo	62
Abstract	63
Introdução	64
Área de estudo	67
Amostragem e análise das amostras	68
Análise dos dados	69
Resultados	70
Discussão	81
Referências	85
CONCLUSÃO GERAL	95

INTRODUÇÃO GERAL

Com o aumento populacional urbano e o crescimento econômico as demandas por recursos naturais têm se intensificado e os estudos relacionados aos aspectos antropogênicos sobre os sistemas ambientais têm sido mais significantes. Os estuários representam áreas de exploração urbana e econômica, sendo atrativos para a exploração de alimentos, instalações adjacentes de indústrias, portos, produção agropecuária, recreação e movimentação de pessoas e mercadorias. Tais atividades tornam estes espaços vulneráveis ao impacto de contaminantes metálicos (Halper *et al.* 2007, Kennish 2002, Mattos 2014).

Podemos conceituar os estuários como espaços costeiros que constituem sistemas onde ocorre a dinâmica de interação entre os processos marinhos e fluviais (ambiente transacional) e compõem sistemas peculiares devido as características geológicas, oceanográficas e sedimentológicas diversas (Day Jr *et al.* 1987, Pritchard 1967, Pomerol *et al.* 2013, Bernardo 2009). A circulação no estuário é bi direcional, com água doce proveniente da descarga fluvial entrando no estuário e se direcionando ao mar sobre a água salgada (na camada superficial) e a água salgada proveniente da costa devido às marés entrando no estuário junto ao fundo (Manique *et al.* 2011). Esses ambientes são regiões de entrada, depósito e transferência de sedimentos, constituídos por componentes autóctones ou alóctones oriundos de fontes terrígenas, autigênicas e biogênicas (Silva 2014, Melo 1998, Kjerfve *et al.* 2002, Hartmann & Schettini 1991). Há a presença de nutrientes fluviais de alta produtividade biológica (Alfredini 2014, Schiavetti & Camargo 2002), tendo importância ecológica por oferecerem espaços para alimentação e abrigo a espécies de crustáceos e peixes (Clark 2001, Landrigan *et al.* 2020, Cardoso 2012, Likens 1992, Kjerfve 2002, Pereira *et al.* 2007, Beck *et al.* 2001, Hobbie 2000, Veado 2008). Historicamente 60% das grandes cidades estão áreas adjacentes à estuários, os expondo aos estressores urbanos e grande pressão antropogênica correlacionada (Kjerfve 2002, Pereira *et al.* 2003). Para a ocupação portuária, se destacam por serem naturalmente abrigados, com profundidade adequada e ampla bacia de evolução para manobras de embarcações. Reforçando isto, o desenvolvimento de diversas regiões costeiras ao redor do mundo depende da capacidade de suas áreas portuárias (Cruz 2015). Em detrimento das pressões das atividades antrópicas, os impactos nos estuários podem ser diretos (como os decorrentes de derrames de óleos e descartes de resíduos diversos de embarcações) ou

indiretos (através da drenagem continental e de bacias hidrográficas), mesmo que pontuais (tal qual o lançamento de descarte químico) ou difusas (tal como as contaminações provenientes de atividades industriais, urbanas, turísticas, de logística portuária e agrícolas) (Oliveira *et al.* 2017, Santos 2004, Lima 2008). Além dos aspectos antrópicos, as alterações climáticas tendem a afetar a qualidade dos estuários, pois as mudanças dos volumes de água doce recebidas nos estuários através das bacias hidrográficas alteram as propriedades de salinidade e pH e, com isto, mudam a dinâmica de formação do conteúdo de contaminantes despejados nestes estuários (Lamberth, Drapeau & Branch 2009).

As atividades portuárias contribuem com a geração de resíduos decorrentes das operações e armazenagens em ambientes portuários e a geração de efluentes das embarcações (Botelho 2014, Roberts 2012). Essas atividades podem contribuir para poluir e afetar a biota dos estuários com vários tipos de resíduos, inclusive metais (Suthar *et al.* 2009, Angonesi 2005, Landrigan *et al.* 2020), a exemplo da presença de organometais constituintes em tintas anti-incrustantes utilizadas na pintura de embarcações (Landrigan *et al.* 2020) e de metais presentes em resíduos das operações de movimentação de produtos siderúrgicos e fertilizantes (McBride & Spiers 2001, Benson *et al.* 2014, Rocha 2009, Moreira 2013). Os fertilizantes são atualmente uma das principais fontes antropogênicas de metais, muitos de forma preocupante como alguns metais pesados. Em um estudo sobre a concentração dos metais arsênio, cádmio, cobre, chumbo, níquel, vanádio e zinco em fertilizantes e ureia comumente usados na Nigéria, foi detectado a concentração média de cádmio de 2,59 mg/kg em fertilizantes e de 2,67 mg/kg em ureia e uma concentração média de chumbo de 6,65 mg/kg em fertilizantes e 7,96 mg/kg em ureia (Benson *et al.* 2014). Os contaminantes caracterizados como metais pesados, inicialmente entram nos estuários em suspensão e tendem a se depositar na camada sedimentar (Marcovecchio 2000, McLaren & BOWLES 1985, Pinho 2006, Perillo & Syvitski 2010, Pomerol *et al.* 2013). Os metais pesados têm principal afinidade com agrupamentos orgânicos presentes nos sedimentos (Marcovecchio & Ferrer 2005, Suthar *et al.* 2009) e com sedimentos finos devido à maior área superficial (McLaren & Bowles 1985). Depositados ou ressuspensos, tendem a entrar na cadeia trófica (Sá 2003, Marcovecchio & Ferrer 2005, Lee & Cundy 2001, Souza 2016) e oferecer inúmeros riscos aos ecossistemas aquáticos e terrestres considerando sua bioacumulação e toxicidade (Riguetti 2015, Ruppenthal 2013, Hassan 2015). Os metais pesados presentes em

sedimentos têm a capacidade de remobilizar em alterações ambientais que resultem em diminuição de pH (ácidas) (Manoj *et al.* 2012), tornado o sedimento uma fonte secundária de contaminação (Moreira 2013).

Contaminantes metálicos classificados como metais pesados são aqueles que apresentam densidade e peso atômico superior ao do urânio. Em sua maioria exercem funções bioquímicas e fisiológicas em plantas e animais. Eles são constituintes importantes de várias enzimas-chave e desempenham papéis importantes em várias reações de oxidação-redução, tais como cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco. Mesmo que importantes, alguns metais podem ainda ser perigosos à qualidade ambiental em determinadas concentrações, que merecem ter atenção considerando sua facilidade de ocorrência, como o zinco, tálio, prata, selênio, níquel, antimônio, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo e mercúrio (Tchounwou *et al.* 2012, Ruppenthal *et al.* 2013). Várias atividades humanas podem elevar suas concentrações naturais, como a fundição de metais, a agricultura, a queima de combustíveis fósseis, a indústria em geral e esgotos domésticos (Manoj *et al.* 2012, Tchounwou *et al.* 2012, Hassan *et al.* 2015, Ruppenthal *et al.* 2013, Rocha *et al.* 2019).

Dentre os metais pesados, o mercúrio, o chumbo e o cádmio não possuem nenhuma função dentro dos organismos, têm histórico de grande número de intoxicações e a sua bioacumulação pode provocar graves doenças mesmo em baixas concentrações (Rocha 2009, Lima 2008, Manoj *et al.* 2012). O chumbo está relacionado à uma série de indústrias como tintas, baterias, metalurgia (ligas metálicas), revestimentos de cabos elétricos, aditivos para a gasolina, fertilizantes, indústria química, proteções contra raio x e sua intoxicação afeta o sistema nervoso, medula óssea e rins, agindo como promotor de câncer. O mercúrio é utilizado para fins industriais como tintas e eletroeletrônica e foi componente de inúmeros compostos utilizados na agricultura por décadas. A intoxicação por mercúrio pode causar destruição de células nervosas (causando depressão, paralisia e insanidade) e incapacitar os rins de remover do sangue produtos de eliminação. O cádmio tem sua presença associada a baterias, células foto voltaicas, metalurgia, plásticos, queima de combustíveis fósseis, pigmentos, fertilizantes, esgotos domésticos e pesticida, afetando o córtex renal o que leva à falência renal (Campos *et al.* 2009, Rocha 2009, Barbosa 2006).

A avaliação do impacto em estuários utiliza de águas, suspensões e sedimentos. As avaliações dos sedimentos superficiais determinam impactos causados por atividades antrópicas que induzem efeitos adversos aos indivíduos, populações e ecossistemas, gerando informações relevantes sobre a qualidade ambiental do estuário tais como enriquecimento orgânico e a contaminação por metais pesados (Campos 2009, Souza *et al.* 2019, Lima 2008). As informações das avaliações podem ser comparadas com padrões nacionais e internacionais. No Brasil tem-se como referência a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, número 454 de 2012), onde os limites de concentrações máximas são expressos em dois níveis (N1 e N2), onde o Nível 1 se refere a limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota e o Nível 2 a limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. Outra referência é a comparação com o banco de dados (químicos e toxicológicos) de efeitos e não efeitos disponíveis na América do Norte. Este modelo proposto pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), estabelece dois limites de concentrações de metais: o TEL (*Threshold Effect Level*), onde abaixo deste limite não foram observados efeitos adversos à biota, e o PEL (*Probable Effect Level*), que acima deste limite frequentemente ocorrem efeitos adversos à biota (Moraes *et al.* 2011, Silva 2014).

Na dinâmica de um estuário o material entrante em suspensão flocula e se deposita no sedimento. Um dos fatores diretos que agem no favorecimento da floculação é a salinidade que diminui a espessura da camada elétrica das partículas, favorecendo que a força de *Van Der Waals* seja maior do que a força de repulsão eletrostática (Gallo 2014). Na geologia dos sedimentos, os tamanhos dos grãos influem diretamente no teor de metais e na caracterização da matéria orgânica sedimentar (Salaroli 2013). A matéria orgânica em suspensão e em sedimentos é influenciada pela presença de compostos orgânicos e se relaciona à regulação do nível de oxigênio dissolvido, a penetração da luz, a reciclagem de nutrientes e a adsorção/complexação de metais (Costa 2008, Lima 2008). O oxigênio dissolvido age nos processos biológicos de fotossíntese e depuração da matéria orgânica, tendo como fonte a atmosfera e a fotossíntese. Sua maior solubilização na água é influenciada pela diminuição da temperatura e o aumento da pressão (Gallo 2008). O pH tem grande influência pois confere uma maior estabilidade dos metais em sedimentos em pH maiores. Porém seu entendimento de ação é difícil, considerando os diversos fatores que o influenciam, tais como salinidade, comunidade biológica, influência de atividades humanas e chuvas (Manoj *et al.* 2012).

Este estudo tem por objetivo determinar a variabilidade das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em sedimentos superficiais de uma área portuária na Baía Babitonga, Santa Catarina. Para atingir o objetivo geral deste trabalho seguiu-se os seguintes objetivos específicos: (a) determinar os valores das propriedades físico químicas da coluna d'água; (b) determinar as concentrações de matéria orgânica, carbonato de cálcio e tamanhos dos grãos nos sedimentos superficiais; (c) avaliar as presenças dos metais cádmio, mercúrio e chumbo nos sedimentos superficiais de áreas adjacentes a um porto da Baía Babitonga; (d) determinar a variação espacial das concentrações de chumbo; (e) determinar a variação espacial e temporal das concentrações de cádmio; e (f) relacionar as concentrações dos metais com as variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial. Este estudo se justifica ao considerar que as avaliações das concentrações de metais pesados nos sedimentos superficiais de estuários auxiliam na identificação de impactos causados por atividades antrópicas, como os metais circulam nos estuários e sua origem, se demonstrando uma técnica utilizada por diversos pesquisadores (Souza 2016, Gomes *et al.* 2010, Cruz 2012, Pereira *et al.* 2007, Veronez Júnior *et al.* 2009). Isto é importante, pois ao se conhecer a atividade portuária na área em estudo, percebe-se ali operações de movimentação de produtos siderúrgicos e fertilizantes. São potenciais fontes de contaminação do estuário, já que em suas composições há a presença dos metais de interesse deste estudo e aspersões e descartes podem contribuir com a contaminação no local. Contribuem ainda com o conhecimento de como funcionam os sistemas estuarinos e apoiam na caracterização de pontos de poluição. Trazem à tona aspectos de seus contaminantes, auxiliam no conhecimento de tendências e fornecem base lógica para posteriores intervenções. Estratégias para a detecção das alterações ambientais de origem antrópica devem ser priorizada na governança costeira, visto que devem ser tomadas antes que a situação se torne irreversível (Kennish 2002, Lotze *et al.* 2006, Kamel *et al.* 2007). Considerando (a) que o Porto de São Francisco do Sul movimenta produtos siderúrgicos e fertilizantes, (b) que os produtos siderúrgicos e fertilizantes têm metais pesados em suas composições, (c) que a movimentação destes produtos gera aspersões que podem atingir a área próxima ao porto, o Porto de São Francisco do Sul tem potencial de contaminação antrópica dos metais chumbo, cádmio e mercúrio. Isto levanta a hipótese de que a operação do porto pode ser uma fonte de contaminação pelos metais mercúrio, cádmio e chumbo no setor da Baía Babitonga próximo à sua instalação, pois estes metais são componentes dos produtos movimentados nas atividades deste porto.

O local de estudo deste trabalho é a Baía Babiitonga, estuário que tem seus impactos antropogênicos associados às instalações portuárias, complexos industriais (em torno da cidade de Joinville), turismo e agricultura, alta concentração urbana e ausência de instalações de tratamento de águas residuais (Martins et al 2014). O estuário se localiza na Região Sul do Brasil, ao Norte no Estado de Santa Catarina, banha seis municípios e possui uma área de 160 km². A região de influência conta com uma população estimada de 600 mil pessoas e drena uma área de 1.400 km² com a presença de um sistema de canais hidrográficos composto pelas bacias hidrográficas do Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio Cachoeira e Rio Parati, as conectando ao Oceano Atlântico (Cremer *et al.* 2006, Barros *et al.* 2010, Bonatti *et al.* 2004, Oliveira 2006). A Bacia do Cubatão percorre parte da área urbana e atravessa áreas industriais e agrícolas do município de Joinville, abrangendo uma área de 492 km². A Bacia Hidrográfica do Canal do Palmital é predominantemente cercada por manguezais e drena uma área de 357,60 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira está totalmente inserida na área urbana de Joinville e drena uma área de 83,12 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Parati está parcialmente preservada e também abrange áreas agrícola e industrial do município de Araquari, com uma área de 72,20 km² (Barros et al. 2008). O local é fonte de vários estudos, tais como o histórico de efluentes domésticos não tratados dos municípios adjacentes (Barros *et al.* 2010, Martins *et al.* 2014), histórico de efluentes industriais não tratados do parque industrial presente no município de Joinville e a expansão da atividade logística portuária (Souza 2016; Cruz *et al.* 2021, Demori 2008). Em relação a conservação, uso sustentável e biodiversidade a importância biológica na zona marinha da região é extremamente alta com a presença de vegetação de mangues que reveste as margens e áreas alagadas da baía que são propícias para a reprodução de várias espécies de animais marinhos e terrestres (Marinha do Brasil, 2011).

A Baía Babiitonga tem, em sua principal ligação com o oceano, uma profundidade que varia de 10 a 15 metros, possibilitando acesso de embarcações de grande porte e favorecendo a atividade portuária, tal como a localização do Porto de São Francisco do Sul (setor de estudo). O Porto de São Francisco do Sul está localizado ao leste da baía na Latitude 26°14`S e Longitude 48°42`W com influência de operação principalmente para os estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Paraná, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Historicamente já operava em meados do século XIV, onde a madeira do norte e oeste do estado de Santa Catarina seguia por carreta de boi até o porto do rio cachoeira

(em Joinville – SC) e, em seguida, seguia de barco para o porto de São Francisco do Sul. Do porto de São Francisco do Sul seguia em embarcações maiores para os estados do Rio de Janeiro e Rio grande do Sul e para a cidade de Montevideo no Uruguai. Em um novo ciclo econômico, passou a ser um porto de exportação da erva mate produzida na região limítrofe entre os estados de Santa Catarina e Paraná para os países Uruguai, Chile e Argentina e movimentação de cal dos sambaquis da região para os estados Rio de Janeiro, São Paulo e Rio Grande do Norte. Passou ainda a receber sal para a pecuária proveniente do Nordeste do Brasil. Após a primeira década do século XX, passou a receber trigo proveniente da Argentina para o Moinho Santista (localizado no município de Joinville – SC), seguido pela movimentação de tecido e de cargas em geral. Em 1952 iniciou o recebimento de ferro gusa proveniente do Rio Grande do Sul, em 1955 iniciou a operação da nova instalação do Porto de São Francisco do Sul, a partir de 1970 iniciou a exportação de grãos (principalmente soja) e containers, e a partir de 2004 a ampla movimentação de bobinas de aço (motivada pela instalação da planta operacional da Arcelor no município de São Francisco do Sul). Com a expansão agrícola, os investimentos em rodovias e os subsídios liberados para o plantio da soja, aumentaram consideravelmente a exportação de grãos, passando a ser importante porto de escoamento de soja e movimentação de fertilizantes. Favorecido pela industrialização e urbanização na região norte de Santa Catarina é, ainda, importante via de movimentação de produtos siderúrgicos. Sua área retro portuária conta com terminais de operações logísticas da Terlogs, CIDASC e Bunge, além de uma série de armazéns ligados a fertilizantes, produtos siderúrgicos, celulose e cargas gerais. De setembro de 2019 a agosto de 2020 o porto movimentou 12.009.411 toneladas com 440 atracções de navios (média de 37 atracções/mês). Neste período os principais produtos movimentados foram a soja, siderúrgicos e fertilizantes (Goulart 2008, ANTAQ 2021).

Na área de estudo foram tomados 15 pontos de amostragem, abrangendo o entorno do Porto de São Francisco do Sul, subdivididos em três transectos dispostos perpendicularmente ao canal da baía, cada qual com cinco pontos (distanciamentos em relação ao porto), sendo o transecto central posicionado em frente ao porto, o segundo transecto à montante e o terceiro transecto à jusante. As amostragens foram realizadas na primavera em outubro de 2019, no verão em fevereiro de 2020, no outono em maio de 2020 e no inverno em agosto de 2020. A forma seriada das amostras seguindo um plano planejado e intencional são preferidas sobre os pontuais por não haver tendência de

homogeneidade (SUGUIO, 1973). Não ocorreram relatos de anormalidades de eventos durante o período de amostragem. Foram considerados os fatores de pontos de coletas fixos (quinze pontos) e de tempo de coleta (quatro estações ao longo de um ano). O fator de coleta fixo possibilita a avaliação das variações entre os pontos amostrais estabelecidos e o fator de tempo avalia as variações ao longo do tempo entre os pontos amostrais. Com base no planejamento inicial dos pontos de amostragem, estes foram aferidos e ajustados em campo em seus melhores e possíveis locais de amostragem, georreferenciados e convertidos para o Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas (SIRGAS 2000) adotado como o padrão no Sistema Geodésico Brasileiro e para a projeção Universal Transversa de Mercator (UTM), meridiano central W51° (fuso 22 sul). Desta forma as amostragens subsequentes nas demais estações foram realizados nos mesmos pontos. Em cada estação foram coletadas amostras de sedimento superficial nos 15 pontos e, ainda em cada ponto, foram determinados salinidade (PSU), temperatura (°C), pH, oxigênio dissolvido (%), sólidos totais dissolvidos (mg/L) e potencial de oxirredução (mV) da coluna d'água. Foram determinados para os sedimentos de cada ponto e em cada estação as concentrações de cádmio (mg/kg), de mercúrio (mg/kg), de chumbo (mg/kg), as proporções (areia, silte e argila), dos diâmetros médios dos grãos, seleção, assimetria, curtose e os percentuais de matéria orgânica e carbonato de cálcio. Também foi considerada a precipitação pluviométrica média diária (mm) no local de sete dias anteriores até sete dias posteriores às datas de tomadas das amostras. Os resultados referentes a variáveis temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, sólidos dissolvidos totais, percentuais de areia, silte, argila, matéria orgânica e carbonato, média, seleção, curtose, assimetria, profundidade e de concentrações de dos metais cádmio, chumbo e mercúrio, foram expressos como valores absolutos e registrados para cada ponto de amostragem ao longo do tempo. Estes valores, com exceção aos valores de concentração do metal mercúrio que não apresentou resultado significativo e nem variância (se demonstrando abaixo do limite inferior de detecção do equipamento de análise que foi de 0,001 mg/Kg para todas as amostras), foram utilizados nos estudos deste trabalho.

A opção inicial de incluir a análise da concentração do metal mercúrio estava relacionada por ser um metal que se encontra tipicamente nos processos industriais e em fertilizantes (atividades comuns nas áreas em torno da Baía Babitonga). Ainda, segundo a referência teórica, o mercúrio é um metal com histórico de intoxicações e está

facilmente biodisponível (junto aos metais cádmio e chumbo). Industrialmente o mercúrio é utilizado em produtos tais como termômetros, barômetros, lâmpadas, medicamentos e corantes. Sua disponibilização no ecossistema se dá também através de resíduos que atingem o meio aquático em sua forma mais tóxica que é o metilmercúrio, potencial contaminante de peixes e mariscos. O valor de referência da Resolução CONAMA 454/2012 para o metal mercúrio é de 0,3 mg/kg para o Nível 1 e de 1,0 mg/kg para o Nível 2. Leis e políticas de saúde e meio ambiente são constantemente ajustadas para reduzir ou eliminar o impacto ambiental o referente aos processos de produção, comercialização, descarte e destinação adequada, assim como contato, contaminação, bioacumulação e biomagnificação de metais como o mercúrio (Rugueti et 2015, Ruppenhtal 2013, Ulbricht 2017).

Para permitir a integração de dados de diferentes naturezas, foram aplicadas análise de variância (ANOVA) paramétrica e a significância das diferenças (p -valor < 0,05) entre os valores de cada variável foi testada por comparações entre transectos, distanciamentos do porto e estações. Também foi aplicação da análise de componentes principais (ACP), para analisar as relações dos valores obtidos entre os transectos e os distanciamentos em cada estação, possibilitando uma análise mais ampla e profunda (Choueri 2008).

Este estudo consiste em dois capítulos: 1 - variação geoespacial da concentração de chumbo em sedimentos superficiais em áreas adjacentes ao porto de um estuário subtropical e 2 - Variação espaço-temporal da concentração de cádmio em sedimentos superficiais em áreas adjacentes a um porto na Baía Babitonga, Santa Catarina.

Referências

Alfredini PAE. 2014. Engenharia Portuária. São Paulo: Blucher.

Angonesi LG. 2005. Dinâmica de curto prazo da macrofauna bentônica em uma enseada estuarina da Lagoa dos Patos: efeitos antrópicos e mecanismos de persistência e resiliência. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

ANTAQ. 2021. Disponível em <http://ea.antaq.gov.br/QvAJAXZfc/opendoc.htm?document=painel%5Cantag%20-%20anu%C3%A1rio%202014%20%20v0.9.3.qvw&lang=pt-BR&host=QVS%40graneleiro&anonymous=true>. Disponível em 10 de dezembro de 2021

Barbosa FG. 2006. Variações espaciais e temporais de nutrientes dissolvidos e metais traço na área portuária da cidade do Rio Grande (Estuário Lagoa Dos Patos - RS). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geologia. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.

Barros VG, Martinelli LA, Oliveira Novais TM, Ometto JPHB & Zuppi GM. 2010. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, 408: 2226–2232.

Barros VG, Mas-Pla, J, Novais TO, Sacchi E & Zuppi GM. 2008. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science Direct Continental Shelf Research*, 28: 682–695.

Beck MW, Heck Júnior KL, Able KW, Childers DL, Eggleston DB, Gillanders BM, Halpern B, Hays CG, Hoshino K, Minello T J, Orth RJ, Sheridan PF & Weinstein MP. 2001. The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates. *BioScience*, 51(8): 633- 641.

Benson NU, Anake WU & Etesin UM. 2014. Trace Metals Levels in Inorganic Fertilizers Commercially Available in Nigeria. *Journal of Scientific Research & Reports* 3(4): 610-620.

Bernardo GA. 2009. Depósitos sedimentares do Delta de Cabeceira Do Rio Santa Maria da Vitória, Baía de Vitória, ES. Departamento de Oceanografia e Ecologia da Universidade Federal do Espírito Santo - ES

Bonatti M, Furlan S, Manente S & Perin G. 2004. Estudo de Toxicidade de Sedimentos Marinhos da Baía de Babitonga - Brasil. *Journal of Coastal Research, Special Issue*: 39.

Botelho MLM. 2014. Atividades portuárias, os impactos ambientais e possíveis soluções. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Camargo MG. 2006. SYSGRAN: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2): 371-378.

Campos AEL, Nunes GS, Oliveira JCS & Toscano IAS. 2009. Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. *Química Nova*, V 32 (4): 960-964

Cardoso ES. 2012. Mar, pesca e aquicultura: elementos para o estudo de geografia do Brasil. Santa Maria: UFSM-GPET.

Choueri RB, Cesar A, Torres RJ, Abessa DMS, Moraes RD, Nascimento MRL, Mozeto AA, Riba I & DelValls TA.. 2008. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1824–1831

Clark RB. 2001. *Marine pollution*. Oxford: Oxford University Press.

Costa BVM. 2018. Distribuição da matéria orgânica em sedimentos superficiais de um estuário tropical hipereutrofizado (Bacia do Pina - PE, Brasil. *Tropical Oceanography*, Recife, 46(2): 25-47.

Cremer MJ, Morales PRD & Oliveira TMN. 2006. Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga. Joinville: Ed. da UNIVILLE.

Cruz CA. 2015. Operações portuárias. Joinville: SOCIESC.

Cruz CA, Lorenzi L & Vieira CV. 2021. Variação geoespacial da concentração de chumbo em sedimentos superficiais em áreas adjacentes ao porto de um estuário subtropical in Melo Junior JC & Lorenzi (orgs). Editora Univille, Joinville – SC, 180 p: il.

Cruz MAS. 2012. Avaliação da geoquímica dos sedimentos superficiais das nascentes do rio Subaé-BA. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente). Universidade Estadual de Feira de Santana.

Day Jr JW, Hall CAS, Kemp WM. & Yáñez-Arancibia A. 1987. Estuarine Ecology. New York: John Wiley & Sons.

Demori J. 2008. Análise histórica da contaminação por metais pesados na Baía da Babitonga – SC. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Itajaí.

Gallo LCSF. 2014. Dinâmica da flocculação de sedimentos finos no estuário do Rio Amazonas. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Engenharia Oceânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ

Gomes MVT, Costa AS, Garcia CAB, Passos EA & Alves, JDPH. 2010. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. Revista Química Nova, 33(10): 2088-2092.

Goulart AF. 2008. O Porto de São Francisco do Sul e sua dinâmica regional catarinense. Revista Nova Economia: 18(1): 91-118.

Halpern, B. S., Selkoe, K. A., Micheli, F., Kappel, C. V. (2007). Evaluating and Ranking the Vulnerability of Global Marine Ecosystems to Anthropogenic Threats. Conservation Biology, 21(5), 1301–1315.

Hartmann C & Schettini CAF. 1991, Aspectos hidrológicos na desembocadura da Laguna dos Patos, RS. Revista Brasileira de Geociências, 21(4): 371-377.

Hassan M, Mirza ATM, Rahman T, Saha B & Kamal AKI. 2015. Status of Heavy Metals in Water and Sediment of the Meghna River, Bangladesh. American Journal of Environmental Sciences. 11 (6): 427-439

Hobbie JE. 2000. Estuarine science: a synthetic approach to research and practice. Washington: Island Press.

Kannel PR, Lee S, Lee Y, Kanel SR & Khan SP. 2007. Application of water quality indices and dissolved oxygen as indicators for river classification and urban impact assessment, *Environ. Monit. Assess.* 132 (2007) 93–110.

Kennish, M.J. 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ. Conserv.* V.29 (1): 78 107

Kjerfve B, Miranda LB & Castro BM. 2002. Princípios de oceanografia física de estuários. São Paulo: EDUSP.

LAMBERTH, S. J. DRAPEAU, L. BRANCH G.M. 2009. The effects of altered freshwater inflows on catch rates of non-estuarine-dependent fish in a multispecies nearshore linefishery. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 84(4): 527–538.

Landrigan PJ, Stegeman JJ, Fleming LE, Allemand D, Anderson DM, Backer LC, Brucker-Davis F, Chevalier N, Corra L, Czerucka D, Bottein M, Demeneix B, Depledge M, Deheyn DD, Dorman CJ, Fénichel P, Fisher S, Gaill F, Galgani F, Gaze WH, Giuliano L, Grandjean P, Hahn ME, Hamdoun A, Hess H, Judson B, Laborde A, McGlade J, Mu J, Mustapha A, Neira M, Noble RT, Pedrotti ML, Reddy C, Rocklöv J, Scharler UM, Shanmugam H, Taghian G, van de Water JAJM, Vezzulli L, Weihe P, Zeka A, Raps H & Rampal P. 2020. Human health and ocean pollution. *Annals of Global Health*, 86 (1): 151-164.

Lee SV & Cundy AB. 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine. Coastal and Shelf Science*, 53(5): 619-636.

Likens G. 1992. *An ecosystem approach: its use and abuse*. Germany: Ecology Institute.

Lima EAM. 2008. Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio botafogo, Pernambuco. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco.

Lotze, HK; Lenihan, KS; Bourque, BJ; Bradbury, RH; Cooke, RG; Kay, MC; Kidwell, SM; Kirby, MX; Peterson, CH; Jackson, JBC. 2006. Depletion, degradation and recovery potential of estuaries and coastal seas. *Science*. 312 (5781): 1805 – 1809

Manique GA, D`Aquino CA & Cshettinni CAF. 2011. Transporte de sedimentos em suspensão em um estuário altamente estratificado sob condições de descarga fluvial transiente. *Pesquisas em Geociências*, 38 (3): 225-234

Manoj K, Kumar B & Padhy PK. 2012. Characterisation of Metals in Water and Sediments of Subarnarekha River along the Projects' Sites in Lower Basin, India. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, V. 2 (5): 402-410.

Marcovecchio J & Ferrer L. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the bahia blanca estuary, Argentina. *Jornal of Coastal Research*, 21(4): 826-834.

Marinha do Brasil. 2011. Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil. IBGE – Diretoria de Geociências, Rio de Janeiro.

Martins CC, Cabral AC, Cintra-Barbosa CT, Dauner ALL & Souza FM. 2014. An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Environmental Pollution*, V. 188: 71-80.

MATTOS PR. 2014. Distribuição espaço temporal da macrofauna em um baixio estuário urbanizado subtropical: variações ambientais e impactos antropogênicos. Tese de Doutorado. Universidade do Vale do Itajai. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Itajai.

McBride MB, Spiers G. 2001. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 32(1,2):139-156

McLaren P & Bowles L. 1985. The effects of sediment transport on grain-size distributions. *Journal Sedimentary Petrology*, 55(4): 457-470.

Melo OT. 1998. Comportamento biogeoquímico de nutrientes do estuário do Rio Bacanga, Ilha de São Luiz-MA. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica), Universidade Federal da Paraíba.

Moreira LB. 2013. Avaliação de risco ecológico da contaminação de sedimentos e material dragado na região do Porto do Mucuripe-CE através de métodos ecotoxicológicos. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais), Universidade Federal do Ceará.

Oliveira, AF.2006. Estudo do aporte sedimentar em suspensão na Baía da Babitonga sob a ótica da geomorfologia. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Geografia Física. Universidade de São Paulo.

Oliveira TMND, Ribeiro JMG, Barros VG, Simm M, de Mello YR, & Zeh KK. 2017. Bacias hidrográficas da região de Joinville: gestão e dados. Joinville: Editora da Univille.

Pereira FJ, Spillere LC & Schettini CAF. 2003. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica*, 25(1): 11-20.

Pereira JC, Guimarães-Silva AK, Nalini Júnior HA, Pacheco-Silva É & Lena JCD. 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, 30 (5) :1249-1255.

PERILLO, G. M; SYVITSKI, J P. 2010. M. Mechanisms of sediment retention in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 87, n. 2, p. 175-176.

PINHO, J. L. S. 2006. Modelação da hidrodinâmica e dinâmica sedimentar no estuário do rio Cávado. Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil Guimarães, Portugal. 2006.

Pomerol C, Lagabrielle Y, Renard M, & Guillot S. 2013. Princípios de geologia: técnicas, modelos e teorias. 14. Ed. Porto Alegre: Bookman.

Pritchard DW. 1967. What is an estuary: physical standpoint. In: LAUFF, G.H. (ed.) *Estuaries*. Washington: American Association for the Advancement of Science.

RIGUETTI PF, Cardoso CAL, Cavalheiro AA, Lenzi E, Fiorucci AR, & Silva MS. 2015. Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. *Revista Ambiente & Água*. 10 (1). 153 163.

Roberts DA. 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International*, 40: 230–243.

Rocha AF. 2009. Cádmio, Chumbo, Mercúrio: a problemática destes metais pesados na Saúde Pública. FCNAUP. Universidade do Porto. Porto.

Rocha CHB, Costa HF & Azevedo LP. 2019. Heavy metals in the São Mateus Stream Basin, Peixe River Basin, Paraíba do Sul River Basin, Brazil. *Rev. Ambient. Água* vol. 14 (3).

RUPPENTHAL JE. 2013. Toxicologia. Universidade Federal de Santa Maria. Rede e-Tec Brasil.

Sá F. 2003. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR). Tese (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná.

Salaroli AB. 2013. Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do canal de Bertoga (SP). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Química e Geológica. Universidade de São Paulo.

Santos RF. 2004. Planejamento ambiental: teoria e prática. São Paulo: Oficina dos Textos.

Schiavetti A & Camargo AFM. 2002. Conceito de Bacias Hidrográficas: teorias e aplicações. Ilheus: Editus.

Silva GS. 2014. Estudo geoquímico de sedimentos fluviais e estuarinos do Rio Subaé – BA. Dissertação (Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas), Universidade Federal do Recôncavo Bahiano.

Souza FM. 2016. Efeitos da contaminação por metais na macrofauna bêntica de ambientes estuarinos. Tese (Doutorado em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná.

SOUZA, F. M., GILBERT, E. R., BRAUKO, K. M., LORENZI, L., MACHADO, E. C., CAMARGO, M. 2019. Relações entre a estrutura das comunidades macrobênticas estuarinas e múltiplos estressores ambientais.

Suguio K. 1973. Introdução à sedimentologia. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

Suthar S, Nema AK, Chabukdhara M & Gupta SK. 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials*, 171: 1088–1095

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK & Dwayne J Sutton DJ. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*. 101:133-164. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

Ulbricht ASSF, Schultz LF & Range A. 2017. Toxicologia do mercúrio e cádmio. PPDSMA. Univille.

Veado LD. 2008. Variação espaço-temporal do zooplâncton do baixo estuário do rio Itajaí-Açu, SC. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Vale do Itajaí.

Veronez Júnior P, Bastos AC & Quaresma VS. 2009. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27 (4): 609-624.

CAPÍTULO 1

VARIAÇÃO GEOESPACIAL DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ÁREAS ADJACENTES AO PORTO DE UM ESTUÁRIO SUBTROPICAL

M. Sc. César Adriano da Cruz, UNIVILLE

Dr. Luciano Lorenzi, UNIVILLE

Dr. Celso Voos Vieira, UNIVILLE

E-mail de correspondência: llorenzi@univille.br

Introdução

Os estuários são espaços costeiros que constituem sistemas onde ocorre a dinâmica de transição entre as águas marinhas e costeiras (Day Jr et al. 1987, Pritchard 1967, Pomeroy et al. 2013). Esses ambientes têm elevado potencial ecológico, econômico e social, atuando como regiões de entrada e transferência de sedimentos, que são constituídos por componentes autóctones ou alóctones oriundos de diferentes fontes, destacando as fontes terrígenas, autigênicas e biogênicas (Silva 2014). Assim, pelas características geológicas, suas áreas funcionam como “filtros” de retenção de sedimentos trazidos pelos rios de suas fontes continentais, como também das plataformas litorâneas adjacentes, pelas elevações relativas do nível do mar (Melo 1998, Kjerfve et al. 2002). São locais de abrigo e estocagem temporária de materiais em suspensão, devido a um complexo processo morfológico de mistura e reológico dos prismas de maré e de variações climáticas influenciadas pela temperatura e ventos (Hartmann & Schettini 1991). Neste sistema há acúmulo de sedimentos e nutrientes fluviais provenientes inclusive de águas de bacias hidrográficas circunvizinhas drenadas por efluentes de alta produtividade biológica (Alfredini 2014, Schiavetti & Camargo 2002), tendo importância ecológica, por oferecerem espaços para alimentação e abrigo a espécies juvenis de crustáceos e peixes (Clark 2001, Landrigan et al. 2020, Cardoso 2012) e contribuindo com serviços ecológicos (Likens 1992, Kjerfve 2002, Pereira et al. 2007, Beck et al. 2001, Hobbie 2000, Veado 2008,). Entretanto, como componentes costeiros, os estuários recebem grande pressão antropogênica por estarem em áreas essenciais para o

desenvolvimento socioeconômico. Historicamente 60% das grandes cidades estão em estuários, sendo propícios à urbanização, o que os expõem aos estressores urbanos (Kjerfve 2002, Pereira et al. 2003). Economicamente são áreas naturais próprias para a pesca artesanal, instalações logísticas portuárias, turismo náutico e cultivo de peixes, ostras e mariscos. Para a ocupação portuária, se destacam por serem naturalmente abrigados, com profundidade adequada, mesmo que possam demandar dragagens ocasionais e ampla bacia de evolução. Em detrimento dessas pressões de ocupação, os impactos decorrentes das atividades antrópicas são diretos, tal como derrames de óleos de embarcações e descartes de resíduos diversos de embarcações pesqueiras ou através da drenagem continental e de bacias hidrográficas que nela interferem, sejam através de fontes pontuais, tal qual o lançamento de descarte químico ou difusas, tal como as contaminações provenientes de atividades agrícolas, industriais, urbanas, turísticas, de logística portuária e agrícolas (Oliveira et al. 2017, Santos 2004, Lima 2008). Em particular, a atividade portuária contribui com a geração de resíduos sólidos decorrentes das operações e armazenagens em ambientes portuários, geração de efluentes das embarcações, dragagens de manutenção e aprofundamento de canais de acessos aos portos (Botelho 2014, Roberts 2012). Essas atividades podem contribuir para poluir os estuários com vários tipos de resíduos, sejam eles metais, plásticos, óleos, pesticidas, fertilizantes, detergentes e matéria orgânica (Angonesi 2005, Landrigan et al. 2020, Vargas-Fonseca et al. 2016). Destacam-se ainda as dragagens de manutenção dos canais de acesso a portos, com impactos de alteração e ampliação da turbidez da coluna d'água, podendo ressuspender sedimentos contaminados com metais pesados, podendo afetar a biota aquática. Organometais presentes em tintas antiincrustantes utilizadas na pintura de embarcações também são potenciais fontes de metais pesados a serem incorporados em ambientes aquáticos (Landrigan et al. 2020). Particularmente, os metais pesados têm afinidade com agrupamentos orgânicos presentes nos sedimentos (Marcovecchio & Ferrer 2005) e com sedimentos finos devido à maior área superficial (McLaren & Bowles 1985). Mesmo depositados ou ainda quando ressuspensos, tendem a ser incorporados à água e sedimentos e entrar na cadeia trófica, amplificando suas concentrações por bioacumulação (Sá 2003, Marcovecchio & Ferrer 2005, Lee & Cundy 2001, Souza 2016). Os sedimentos são preferencialmente utilizados para analisar o impacto ambiental em estuários, pois pelas suas características de se conjugarem a metais, torna possível determinar a entrada de metais pesados nos sistemas (Lima 2008).

Avaliações das concentrações de metais pesado nos sedimentos superficiais de estuários podem auxiliar na identificação de impactos causados por atividades antrópicas, sendo possível evidenciar sua origem e sua dispersão no ambiente, possibilitando aferir a qualidade ambiental, gerando informações para ações de gestão de resíduos e mitigação de impactos ambientais. (Souza 2016). Os sedimentos de uma maneira geral têm uma “memória” dos metais pesados, sendo essa técnica utilizada por diversos pesquisadores (Gomes et al. 2010, Cruz 2012, Pereira et al. 2007), contribuindo para a compreensão de como circulam nos estuários, possibilitando determinar potenciais áreas poluídas (Veronez Júnior et al. 2009). Sendo assim, o objetivo deste estudo foi determinar a variação espacial da contaminação de sedimentos por chumbo nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul, Santa Catarina, localizado na Baía Babitonga, Santa Catarina.

Material e Métodos

Área de Estudo

A Baía Babitonga (Fig. 1) é o maior sistema estuarino do Estado de Santa Catarina, com área de 160 km² e que drena uma área de 1.400 km². Esse complexo sistema de canais atravessa os seis municípios do entorno da baía, formando as bacias hidrográficas do Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio Cachoeira e Rio Parati, as conectando ao Oceano Atlântico (Cremer et al. 2006, Barros et al. 2010, Bonatti et al. 2004). A Bacia do Cubatão percorre parte da área urbana e atravessa áreas industriais e agrícolas do município de Joinville, abrangendo uma área de 492 km². A Bacia Hidrográfica do Canal do Palmital é predominantemente cercada por manguezais e drena uma área de 357,60 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira está totalmente inserida na área urbana de Joinville e drena uma área de 83,12 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Parati está parcialmente preservada e também abrange área agrícola e industrial do município de Araquari, com uma área de 72,20 km² (Barros et al. 2008). A temperatura superficial da água varia entre 20 e 22 °C no inverno, chegando a 23 °C no outono, 22 °C na primavera e 27 °C no verão e a amplitude média das marés varia de 101 a 200 cm (Marinha do Brasil 2011).

No estuário Baía Babitonga está localizado o Porto de São Francisco do Sul (Fig. 1), que é administrado pelo Governo Estadual de Santa Catarina. Sua instalação atual ocorreu em 1955 e é considerado um porto naturalmente abrigado, por dispensar

necessidade de estruturas artificiais para sua proteção contra ondas, ventos e correntes. Tradicionalmente foi ponto de exportação e cabotagem, onde se destacava a madeira e a erva mate. Com a expansão agrícola, os investimentos em rodovias e os subsídios liberados para o plantio da soja, aumentaram consideravelmente a exportação de grãos, passando a ser importante ponto de escoamento de soja e movimentação de fertilizantes. Sua área retroportuária conta com terminais da Terlogs, CIDASC e Bunge, além de uma série de armazéns ligados a fertilizantes, produtos siderúrgicos, celulose e cargas gerais (Goulart 2008).

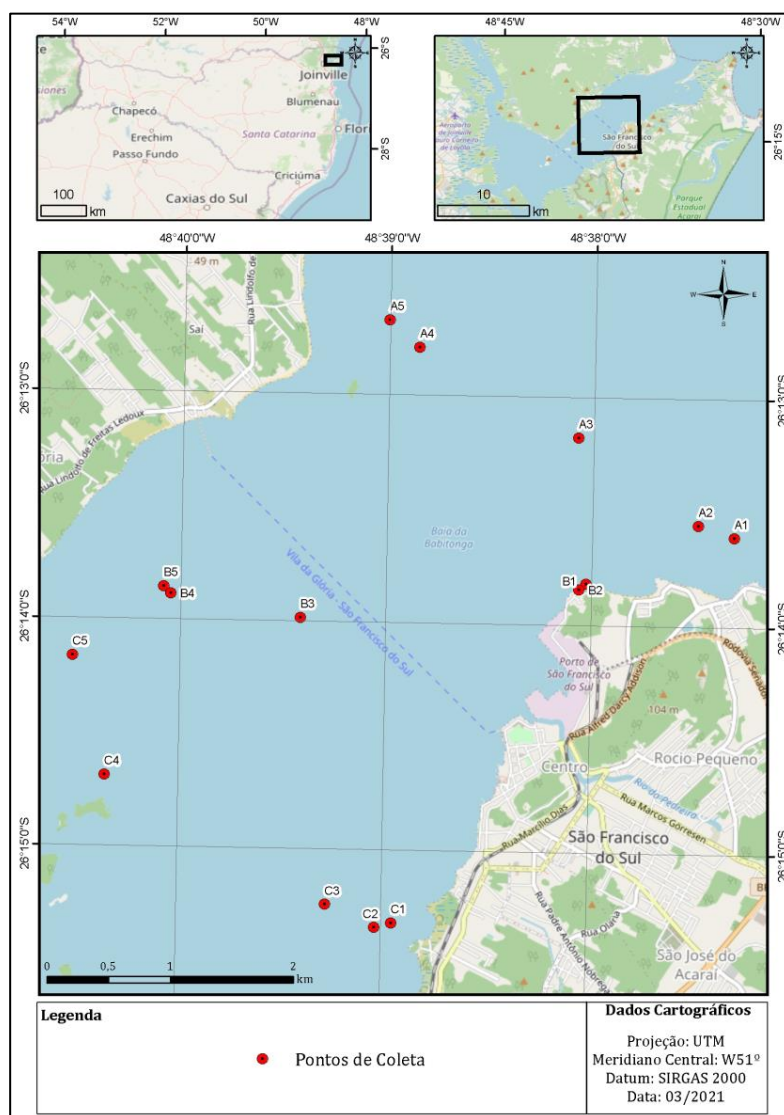


Figura 1. Localização da Baía Babilonga nos Estado de Santa Catarina, do Porto de São Francisco do Sul e dos pontos de amostragem (A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4 e C5).

Amostragem e análises das amostras

A amostragem foi realizada na primavera de 2019 em 15 pontos localizados no entorno no Porto de São Francisco do Sul (Fig. 1). Amostras de sedimento foram coletadas em transectos dispostos em frente ao porto (B1, B2, B3, B4 e B5), à montante (C1, C2, C3, C4 e C5) e à jusante (A1, A2, A3, A4 e A5) (Fig. 1) nas isóbatas de 2, 6 e 12 m, onde os pontos foram previamente georreferenciados e no campo aferidas as respectivas profundidades. Em cada ponto foi coletada uma amostra de sedimento superficial com um busca-fundo Petersen em aço inox de abertura de 0,06 m², sendo que a amostra foi homogeneizada e subdividida em uma fração para a determinação dos diâmetros dos grãos e percentuais de matéria orgânica e carbonato de cálcio e outra fração para determinar a concentração de chumbo (mg/kg). Ambas as frações da amostra foram resfriadas e em seguida congeladas. No laboratório o sedimento foi descongelado para determinar os diâmetros dos grãos por pipetagem (Galehouse 1971) e peneiramento (Suguio 1973) e as porcentagens de carbonato de cálcio (% CaCO₃) e matéria orgânica (% M.O.) (Dean 1973). Os dados granulométricos foram tratados no aplicativo Sysgran Versão 3 (Camargo 2006) para determinar as proporções de areia (% Areia), silte (% Silte) e argila (% Argila).

Análises dos dados

Todos os pontos de coleta foram convertidos para o Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas (SIRGAS 2000) adotado como o padrão no Sistema Geodésico Brasileiro e para a projeção Universal Transversa de Mercator (UTM), meridiano central W51° (fuso 22 sul). A interpolação espacial abrangeu todos os 15 pontos de coleta com o uso das variáveis concentração de chumbo (mg/kg) e dos percentuais de matéria orgânica, carbonato de cálcio, areia, silte e argila. O método adotado para a análise espacial compreendeu o interpolador determinístico rede de triângulos irregulares, construída utilizando a Triangulação de Delauney. Todos os procedimentos foram executados no software ArcGIS 10.1.

Os valores de profundidade (m), de concentração de chumbo (mg/kg) e dos percentuais de matéria orgânica, carbonato de cálcio, areia, silte e argila foram inicialmente submetidos a testes de normalidade de Kolmogorov-Smirnov (K-S) e de homocedasticidade de Levene, considerando *p*-valor < 0,05. Às variáveis que atenderam a esses requisitos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) paramétrica e somente chumbo não atendeu ao pressuposto de homocedasticidade, sendo necessário aplicar a

ANOVA de Welch (Underwood 1997, Vieira 2010). A significância das diferenças (p -valor $< 0,05$) entre os valores de cada variável foi testada por comparações entre transectos [A (A1, A2, A3, A4 e A5), B (B1, B2, B3, B4 e B5) e C (C1, C2, C3, C4 e C5)]. Considerando um gradiente de proximidade dos pontos de amostragem em relação à posição do porto, foi testada a significância das diferenças (p -valor $< 0,05$) das variáveis na comparação entre os pontos próximos (PROX: A1, A2, B1, B2, C1 e C2), intermediários (INTER: A3, B3 e C3) e distantes (DIST: A4, A5, B4, B5, C4 e C5) do porto. Para ambas as comparações (entre transectos e entre distâncias do porto), quando os valores das variáveis apresentaram diferença significativa, foi aplicado o teste *post-hoc* de Tukey (Underwood 1997, Vieira 2010).

Para possibilitar a aplicação da análise de componentes principais (ACP), foram testadas as normalidades (teste K-S) dos valores de profundidade (m), de concentração de chumbo (mg/kg) e dos percentuais de matéria orgânica, carbonato de cálcio, areia, silte e argila. O gradiente de valores dessas variáveis foi representado pelos autovalores dos grupos de pontos dos transectos com as distâncias do porto (A1-PROX, A2-PROX, A3-INTER, A4-DIST, A5-DIST, B1-PROX, B2-PROX, B3-INTER, B4-DIST, B5-DIST, C1-PROX, C2-PROX, C3-INTER, C4-DIST e C5-DIST) e autovalores das variáveis do sedimento superficial, estabelecendo suas relações, além da importância das componentes em função dos percentuais de variância (Legendre & Legendre 2012). As concentrações de chumbo foram comparadas com os valores de referência adotados pela legislação brasileira (CONAMA nº 420/2009 e CONAMA nº 454/2012) e com trabalhos realizados na Baía Babitonga.

Resultados

No geral as profundidades não variaram quando comparados os transectos do canal (Tabela 1, Fig. 2), mas as diferenças foram significativas quando comparadas as proximidades, sendo que os menores valores corresponderam às margens (4,47 e 3,98 m) e os maiores valores ao leito do canal (12,5 m) da baía (Tabela 2, Fig. 2). As concentrações de chumbo foram significativamente maiores no transecto C (5,34 mg/kg), sendo menores no transecto B (0,9 mg/kg) (Tabela 1, Fig. 3) e as diferenças não foram significativas na comparação entre os distanciamentos do porto, que foram de 3,28 mg/kg nos pontos mais distantes, 1,87 mg/kg nos pontos intermediários e 3,9 mg/kg nos pontos próximos ao porto (Tabela 2, Fig. 3). As diferenças nos percentuais de matéria orgânica

(A: 8,37%; B: 5,59% e C: 6,21%) (Fig. 4), carbonato de cálcio (A: 31,04%; B: 26,85% e C: 15,13%) (Fig. 5), areia (A: 49,07%; B: 48,21% e C: 28,29%) (Fig. 6), silte (A: 45,32%; B: 46,3% e C: 62,14%) (Fig. 7) e argila (A: 5,62%; B: 5,49% e C: 9,58%) (Fig. 8) dos sedimentos superficiais não foram significativas nas comparações entre transectos (Tabela 1). Seguindo essa mesma tendência, as diferenças não foram significativas nas comparações entre distâncias das concentrações de matéria orgânica (DIST: 7,2%; INTER: 8,8% e PROX: 5,2%) (Fig. 4), carbonato de cálcio (DIST: 26,32%; INTER: 24,47% e PROX: 22,29%) (Fig. 5), areia (DIST: 42,93%; INTER: 28,64% e PROX: 47,39%) (Fig. 6), silte (DIST: 50,4%; INTER: 63,66% e PROX: 45,9%) (Fig. 7) e argila (DIST: 6,67%; INTER: 7,7% e PROX: 6,72%) (Fig. 8) (Tabela 2).

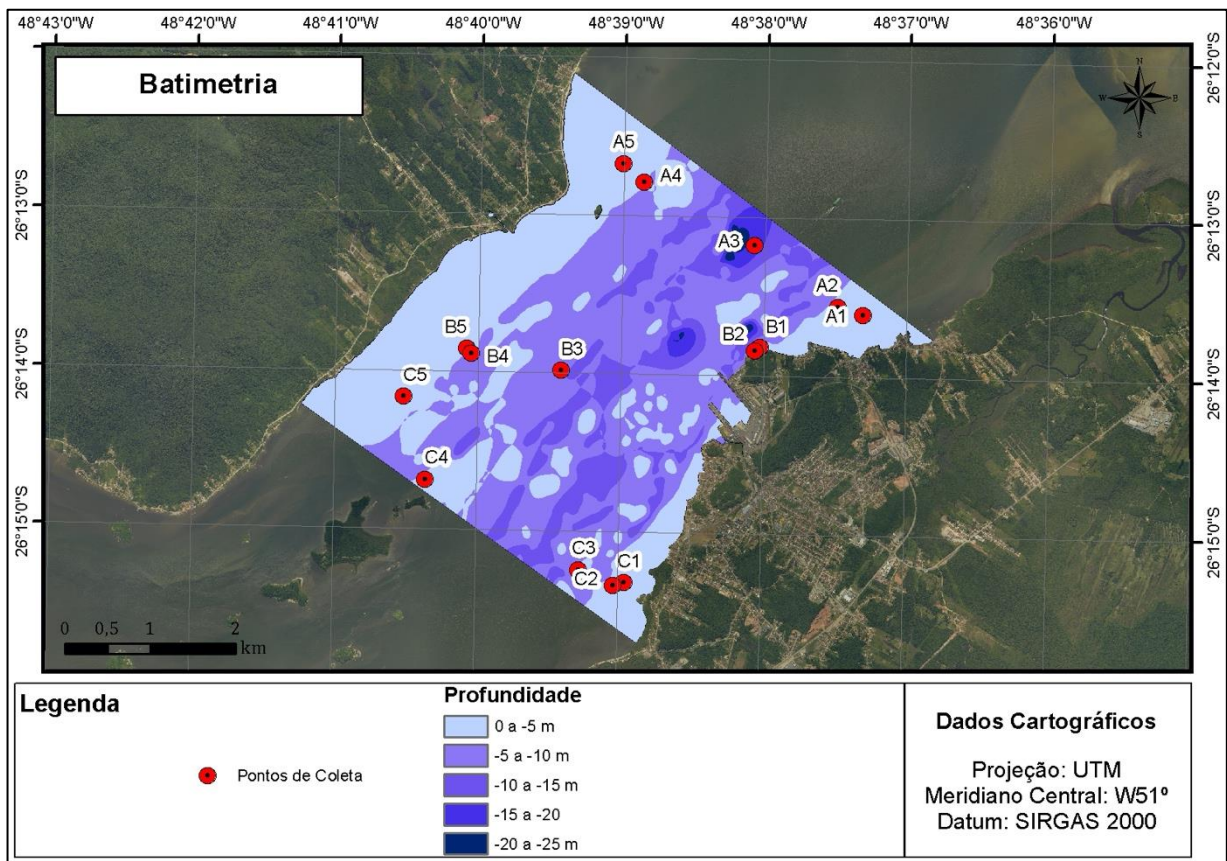


Figura 2. Variação batimétrica (m) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

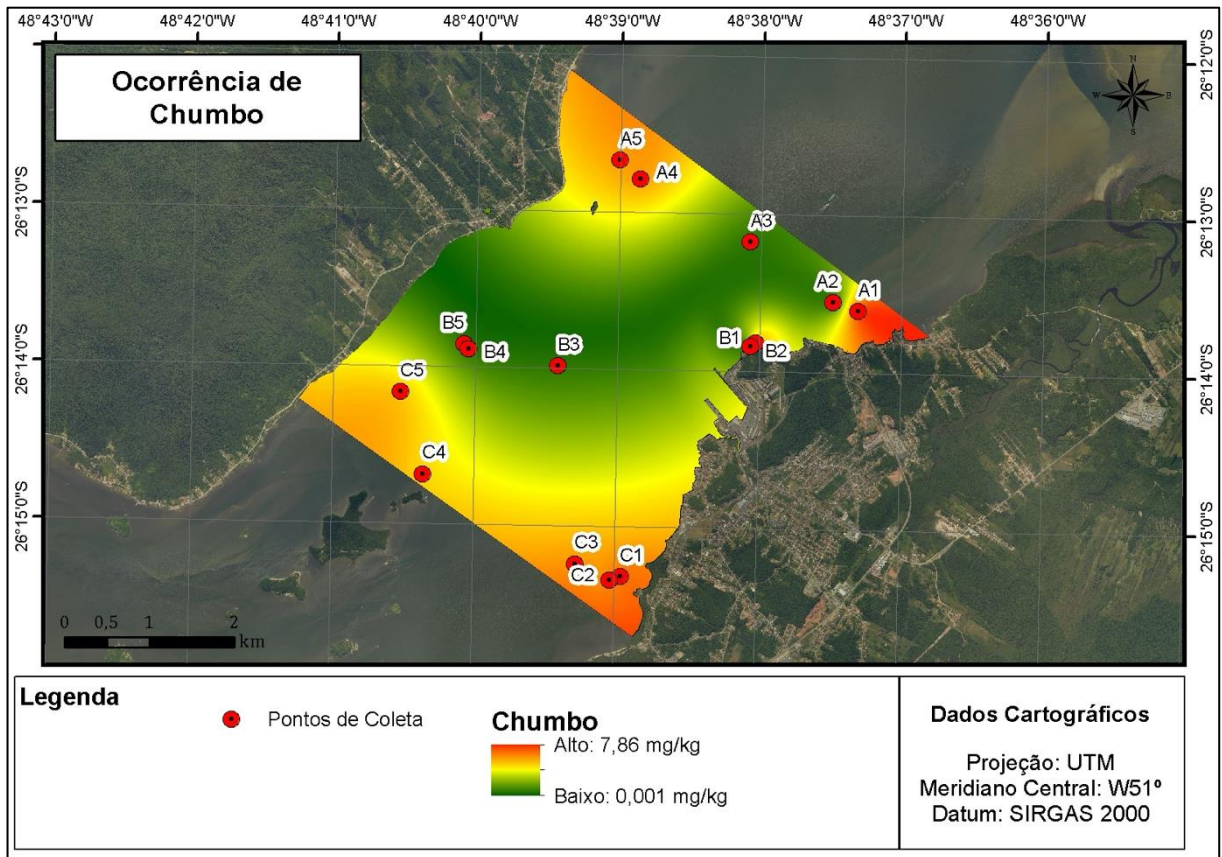


Figura 3. Variações das concentrações de chumbo (mg/kg) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

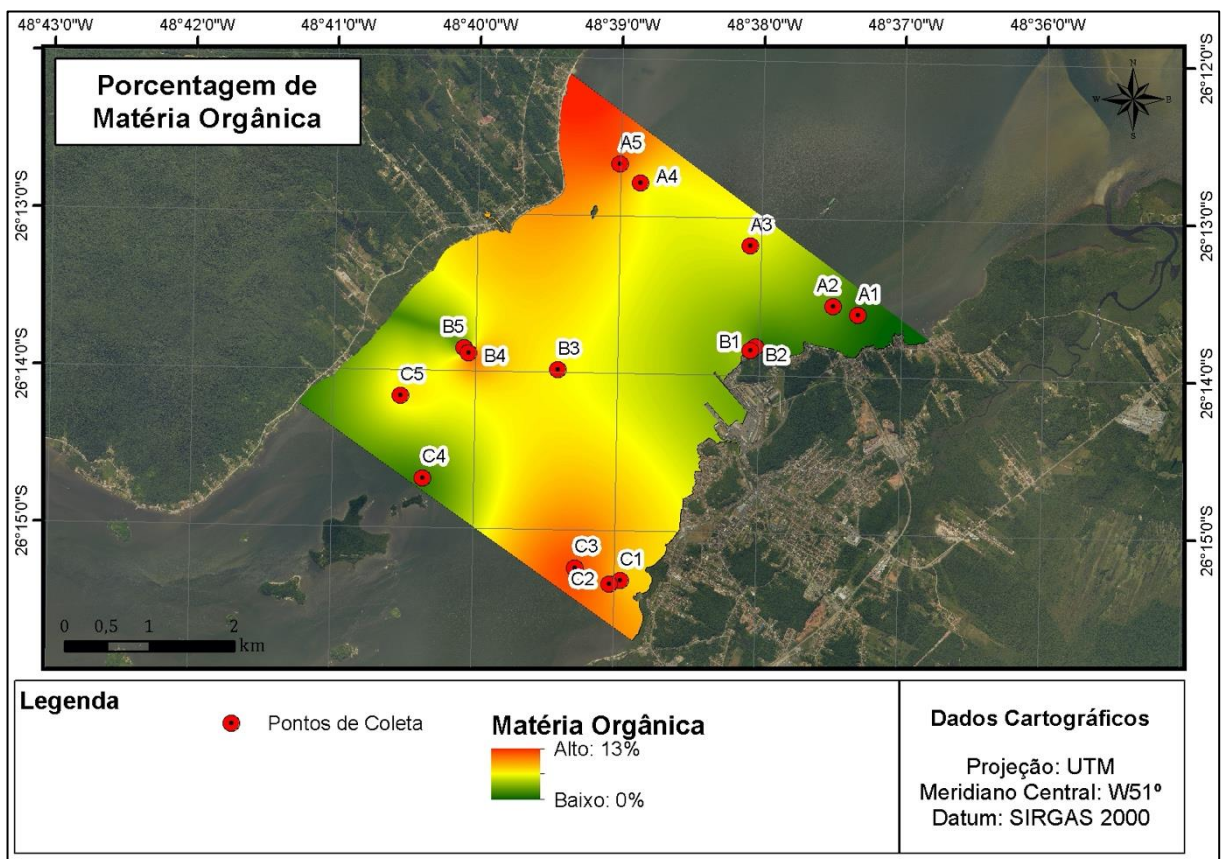


Figura 4. Variações dos percentuais de matéria orgânica (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

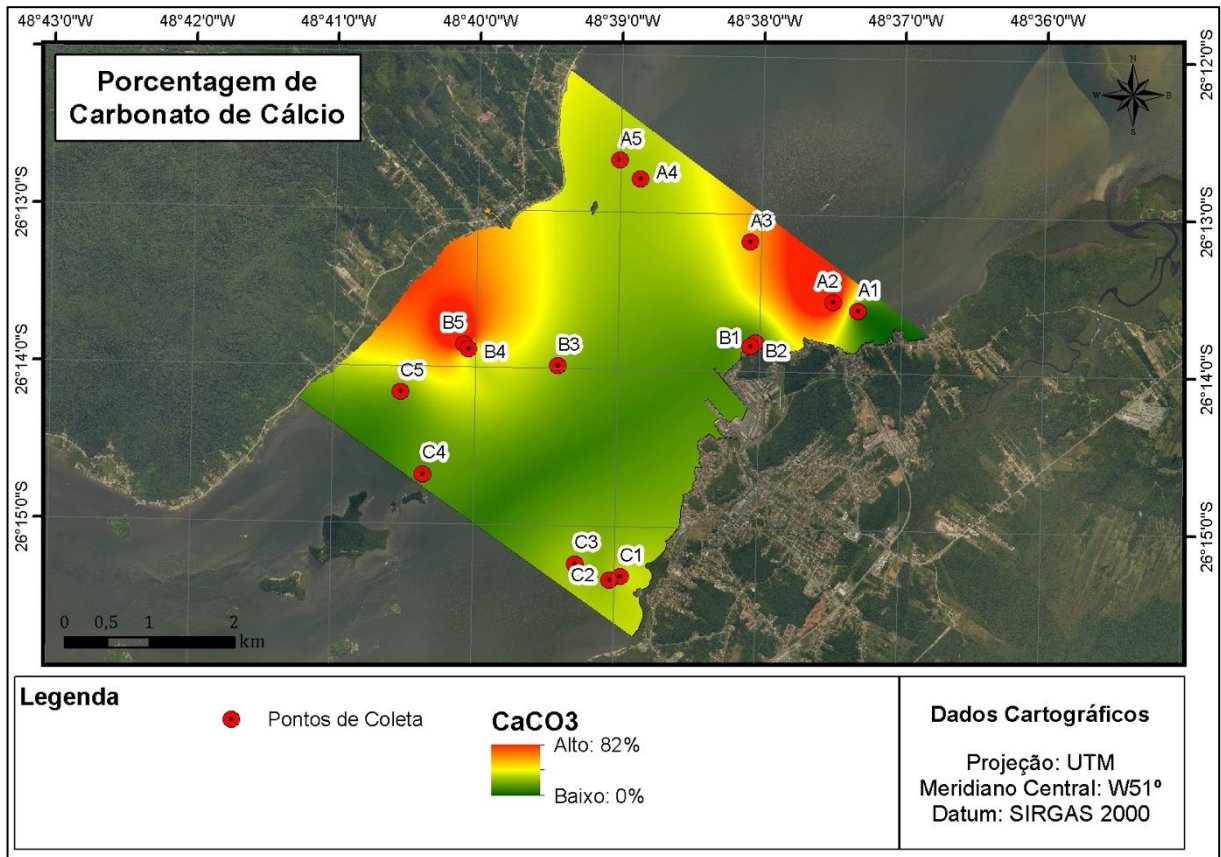


Figura 5. Variações dos percentuais de carbonato de cálcio (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

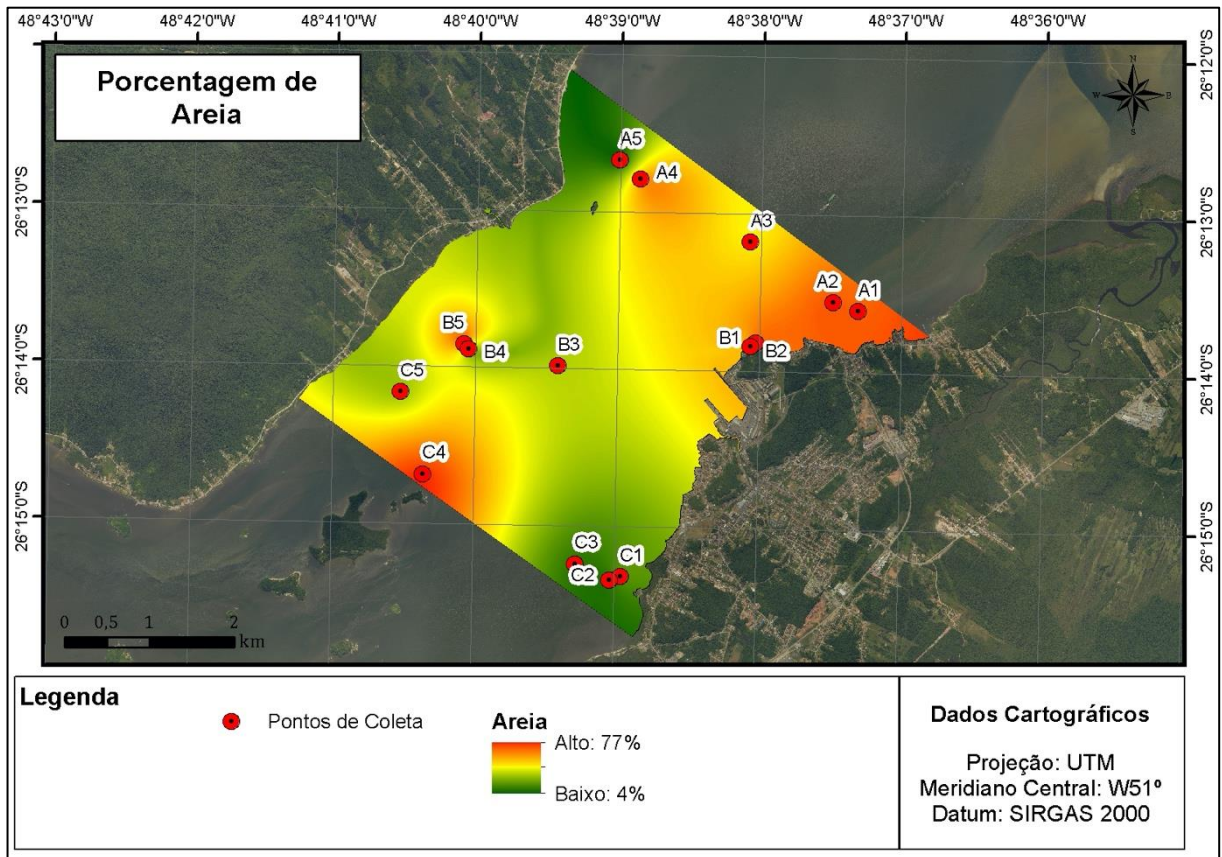


Figura 6. Variações dos percentuais de areia (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

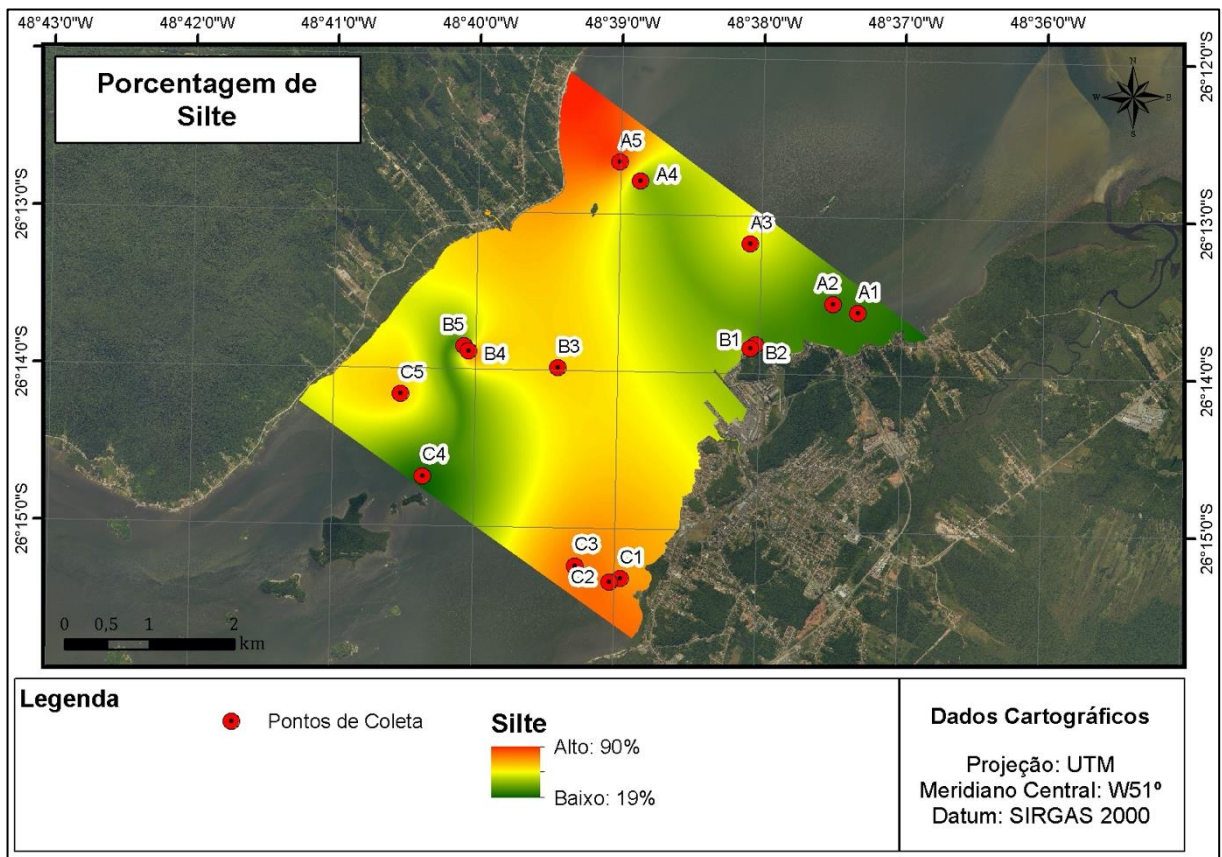


Figura 7. Variações dos percentuais de silte (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

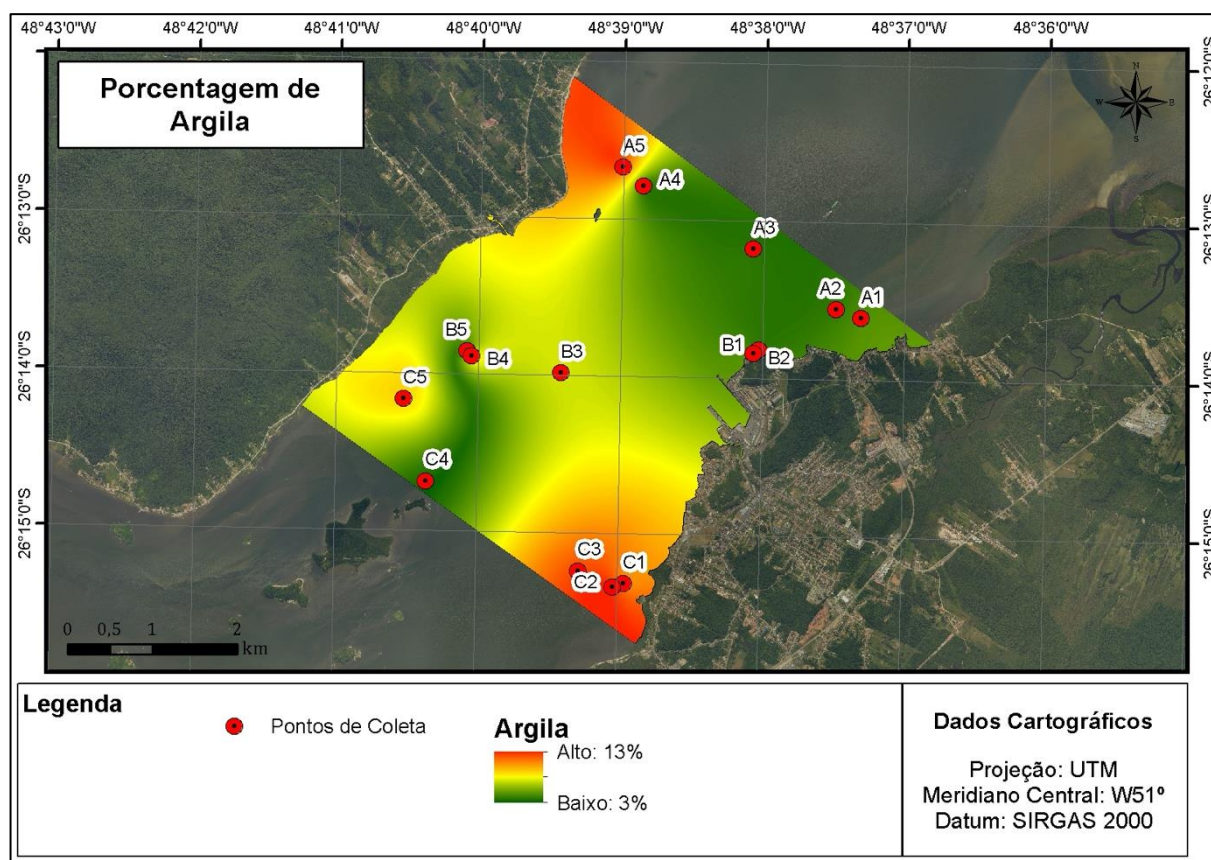


Figura 8. Variações dos percentuais de argila (%) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C.

Tabela 1. Valores médios e desvios padrão das variáveis do sedimento superficial dos transectos A, B e C. Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações pelo teste de Tukey. N = 15; gl: graus de liberdade; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e ns: diferenças não significativas.

Variáveis	Transectos						F (p-valor)	Comparações
	A (g.l. = 4)		B (g.l. = 4)		C (g.l. = 4)			
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão		
Profundidade (m)	6,44	4,37	5,80	4,15	5,40	3,90	0,08 (0,92)	ns
Chumbo (mg/kg)	3,50	3,24	0,90	2,01	5,34	0,85	9,66 (0,012)*	(C=A) (A=B)
% Matéria orgânica	6,21	3,99	5,59	3,57	8,37	3,82	0,74 (0,49)	ns
% Carbonato de cálcio	31,04	27,93	26,85	30,73	15,13	5,40	0,58 (0,57)	ns
% Areia	49,07	26,56	48,21	20,27	28,29	27,70	1,1 (0,36)	ns
% Silte	45,32	23,43	46,30	18,32	62,14	23,97	0,92 (0,43)	ns
% Argila	5,62	3,58	5,49	1,97	9,58	3,77	2,62 (0,11)	ns

Tabela 2. Valores médios e desvios padrão das variáveis do sedimento superficial das distâncias do porto DIST (distante), INTER (intermediário) e PROX (próximo). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações pelo teste de Tukey. N = 15; gl: graus de liberdade; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e ns: diferenças não significativas.

Distâncias

Variáveis	DIST (g.l. = 5)		INTER (g.l. = 2)		PROX (g.l. = 5)		F (p-valor)	Comparações
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão		
Profundidade (m)	4,47	2,03	12,50	0,87	3,98	2,08	22,58 (0,00) *	INTER > (DIST = PROX)
Chumbo (mg/kg)	3,28	2,58	1,87	3,24	3,90	3,11	0,36 (0,71)	ns
% Matéria orgânica	7,20	3,97	8,80	3,18	5,20	3,66	1,02 (0,39)	ns
% Carbonato de cálcio	26,32	27,14	24,47	13,65	22,29	26,79	0,04 (0,96)	ns
% Areia	42,93	28,09	28,64	17,03	47,39	27,12	0,52 (0,6)	ns
% Silte	50,40	24,72	63,66	12,80	45,90	23,26	0,63 (0,55)	ns
% Argila	6,67	3,50	7,70	4,23	6,72	3,95	0,08 (0,92)	ns

A componente 1 representou 23,41% da variância (Fig. 10), relacionando o aumento dos percentuais de matéria orgânica, silte e argila e a redução do percentual de areia com a maioria dos pontos do transecto C. Os pontos dos transectos A e B em sua maioria se relacionaram com o aumento do percentual de areia e queda dos percentuais de matéria orgânica, silte e argila (Fig. 10, Tabela 3). Na componente 2, com 12,49% de variância, a profundidade e a concentração de carbonato de cálcio aumentaram e a concentração de chumbo diminuiu nos pontos intermediários ao distanciamento do porto, com a redução das profundidades e da concentração de CaCO_3 e aumento das concentrações de chumbo na maioria dos pontos próximos e distantes do porto (Fig. 10, Tabela 3).

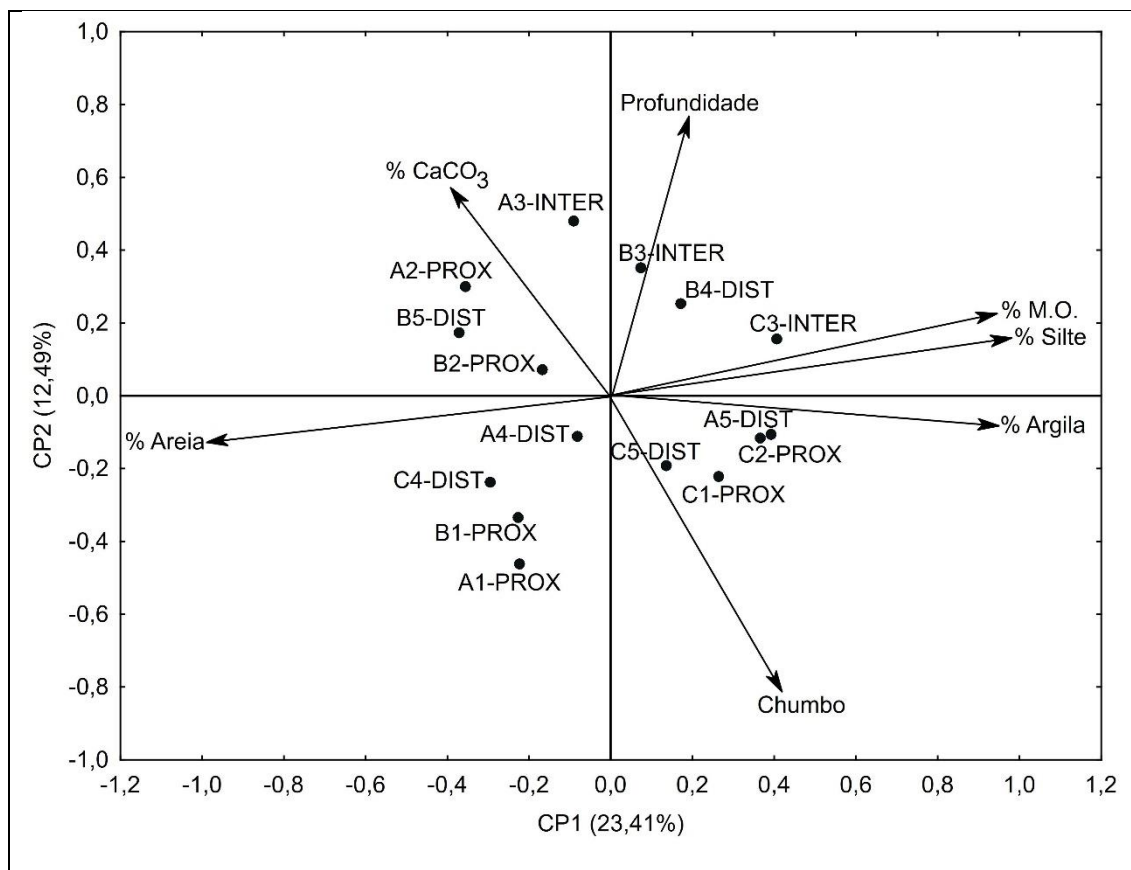


Figura 9. Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis do sedimento superficial nos pontos dos transectos (A1 a A5, B1 a B5 e C1 a C5) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Profundidade (m) dos pontos dos transectos; concentrações de chumbo (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio de cálcio. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

Tabela 3. Valores médios das variáveis do sedimento superficial dos pontos dos transectos e dos distanciamentos do porto. % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio de cálcio e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis do sedimento (colunas) e dos transectos com as respectivas distâncias do porto na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis do sedimento (colunas) e dos transectos com as respectivas distâncias do porto na componente principal 2.

Transectos-Distâncias	Profundidade (m)	Chumbo (mg/kg)	% M.O.	% CaCO ₃	% Areia	% Silte	% Argila	CP1	CP2
A1-PROX	2,2	6,73	1,71	3,50	68,74	26,66	4,60	-0,10	-0,28
A2-PROX	6,5	0,00	3,17	75,15	70,01	26,07	3,93	-0,16	0,18
A3-INTER	13,5	0,00	6,57	40,20	44,22	52,03	3,75	-0,04	0,29
A4-DIST	6,5	5,37	7,75	17,86	57,01	39,17	3,82	-0,04	-0,07
A5-DIST	3,5	5,42	11,85	18,49	5,36	82,65	11,99	0,17	-0,06
B1-PROX	2	4,49	2,41	5,52	64,56	31,61	3,83	-0,10	-0,20
B2-PROX	6	0,00	4,41	11,32	54,65	40,89	4,46	-0,07	0,04
B3-INTER	12	0,00	7,39	15,76	31,23	61,58	7,19	0,03	0,21

B4-DIST	7	0,00	10,92	20,77	22,61	69,36	8,03	0,08	0,15
B5-DIST	2	0,00	2,80	80,89	67,99	28,06	3,95	-0,16	0,10
C1-PROX	2,2	6,29	9,02	22,36	16,51	72,65	10,84	0,12	-0,13
C2-PROX	5	5,87	10,47	15,89	9,85	77,49	12,66	0,16	-0,07
C3-INTER	12	5,61	12,44	17,46	10,46	77,38	12,16	0,18	0,09
C4-DIST	5	4,34	2,34	8,41	75,96	20,67	3,38	-0,13	-0,14
C5-DIST	2,8	4,57	7,56	11,51	28,67	62,49	8,85	0,06	-0,12
CP1	0,09	0,19	0,42	-0,17	-0,43	0,43	0,42	-	-
CP2	0,46	-0,49	0,14	0,34	-0,08	0,10	-0,05	-	-

Discussão

Os pontos de coleta situam-se em na área central da baía, descrita por Vieira e Horn Filho (2017) como marcada principalmente por ilhas rochosas e lajes. Ainda de acordo com os supracitados autores, nesta área da baía nota-se uma maior intercalação das zonas de paisagem, com o predomínio de zonas de relevo de banco (áreas mais rasas) e depressão (canais mais profundos). Como uma zona de ruptura de paisagem entre os bancos e depressões, ocorre a vertente, que se destaca pela grande declividade. Esse comportamento das zonas de paisagem pode estar relacionado a um maior controle estrutural do embasamento cristalino na conformação da paisagem marinha da baía. A ocorrência dessas zonas de relevo marinho reflete a variabilidade de profundidade identificada nos pontos de coleta.

No interior da Baía Babitonga, segundo Vieira et al. (2008), os sedimentos de fundo podem ser agrupados em duas classes distintas, balizado na composição carbonática biodetrítica em: sedimentos litoclásticos (carbonatos < 30%) e litobioclásticos (> 30% carbonatos < 50%). Contudo, deve ser ressaltado que na presente pesquisa foram identificados pontos com concentrações de carbonato biodetrítico superiores a 50% (Pontos A2 e B5), que podem ser classificados como sedimentos bio-litoclásticos (50 a 70%) e bioclásticos (> 70%), conforme proposta de Larssonneur (1977).

Texturalmente, os sedimentos de fundo identificados na presente pesquisa possuem relação com as classes identificadas por Vieira et al. (2008). Em ambas as pesquisas se observou que as maiores porcentagens de carbonato estão relacionadas com os sedimentos arenosos e as maiores porcentagens de matéria orgânica estão relacionadas a sedimentos finos (argila e silte).

De acordo com Silva (2011), com exceção da camada superficial (até 50 cm de profundidade), a maior frequência é de corrente de maré enchente com velocidade

ligeiramente maior que a corrente de maré vazante. Os dados de correntes mostraram um pico de velocidade instantânea de aproximadamente 1,76 m/s durante a maré vazante de sizígia e valor médio de 0,46 m/s ao longo da coluna d'água. A velocidade média no fundo (0,38 m/s) foi ligeiramente menor que o valor encontrado na superfície (0,49 m/s). Em todas as profundidades pode-se observar a tendência das correntes se dirigirem para ENE (vazantes) e WSW (enchente). Diante do exposto, nos pontos de coleta da presente pesquisa, a ocorrência de sedimentos finos (argila e silte) concentrou-se nas margens da baía, em áreas mais rasas classificadas como bancos por Vieira e Horn Filho (2017). A ocorrência de sedimentos arenosos (Fig. 6) está concentrada nas áreas de maior profundidade no canal principal da baía, no eixo ENE – WSW das correntes de maré vazante e de enchente, de maior hidrodinâmica no interior da baía.

Os sedimentos superficiais de áreas mais rasas e mais próximas ao porto tenderam a apresentar aumento nas concentrações de chumbo, sendo o oposto em áreas mais profundas, não havendo relação com os distanciamentos do porto. Tais resultados evidenciaram que as possíveis fontes de chumbo não estão diretamente ligadas às atividades do Porto de São Francisco do Sul, considerando ainda, que tais concentrações foram baixas quando comparadas ao trabalho de Souza (2016). Nesse sentido, a autora evidenciou através de um estudo espacial mais amplo dos sedimentos superficiais, que a principal fonte de dispersão de chumbo para a Baía Babitonga provém do interior do estuário, da Lagoa Saguacú, também o relacionando a sedimentos lamosos de áreas rasas. Essas evidências demonstraram uma clara relação com a proximidade da matriz industrial de Joinville e obviamente, daquelas que produzem baterias à base de chumbo-zinco, materiais de construção, coberturas e tintas. Esses padrões reforçam estudo anterior de Demori (2008), que determinou a variação temporal de chumbo em sedimentos em 1981, 1982, 1985, 1991 e 2004 em setores da Baía Babitonga subdivididos em Lagoa do Saguacú, Palmital, Canal Principal e Canal do Linguado, evidenciando as maiores concentrações à Lagoa do Saguacú, da mesma forma que Souza (2016). Em comparação às concentrações de cromo e o zinco em sedimentos da baía, há uma mesma tendência de se concentrarem na Lagoa do Saguacú, relacionados às atividades de fundição, galvanoplastia e têxtil (Souza 2016, Bonatti et al. 2004). Em 1985, o estudo de Demori (2008) determinou que a concentração de chumbo no sedimento foi de 50 mg/kg, ultrapassando o limite estabelecido pelo CONAMA, Resolução 344/2004. No entanto, o trabalho não abordou por quais motivos esse valor foi tão elevado, sendo que atualmente, pela Resolução CONAMA 454/2012, a concentração limite está em 46,7 mg/kg, ainda

mantendo esse valor elevado. Assim, reforçando que apesar da presença de chumbo nos sedimentos próximos ao Porto de São Francisco e em particular nas áreas mais rasas, as concentrações que variaram de 0,001 a 6,73 mg/kg, foram abaixo dos limites estabelecidos em legislação. Em comparação, o estudo de Moreira (2013) evidenciou que as concentrações de chumbo nos sedimentos do Porto do Mucuripe (Ceará) variaram de 2 a 3,58 mg/kg, no Porto de Santos, São Paulo de 2 a 204,8 mg/kg, no Sistema Estuarino de Paranaguá, Paraná de 0,3 a 29,75 mg/kg e no Estuário de Vitória, Espírito Santo de 5 a 292 mg/kg).

Devido à destacada origem antrópica do chumbo da Lagoa Saguacú, influenciada pelo aporte da Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira, onde há maior ocupação pela planta industrial da cidade de Joinville e como evidenciado em trabalhos anteriores, esse trabalho demonstrou que a circulação de chumbo nos sedimentos da Baía Babitonga acompanha os padrões de circulação proporcionado pelas forças das marés de enchente, tendendo a manter os sedimentos siltico-argilosos contaminados em área mais rasas do interior do estuário. Assim, se reforça o gradiente de contaminação do sedimento superficial por chumbo, como determinado por Souza (2016) e que deve ser melhor estudado temporalmente, em função da escassez de estudos com essa abordagem, para que futuras medidas de mitigação e prevenção de contaminação dos corpos d'água do interior do estuário e das bacias hidrográficas adjacentes sejam priorizadas.

Referências

Alfredini PAE. 2014. Engenharia Portuária. São Paulo: Blucher.

Angonesi LG. 2005. Dinâmica de curto prazo da macrofauna bentônica em uma enseada estuarina da Lagoa dos Patos: efeitos antrópicos e mecanismos de persistência e resiliência. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

Barros VG, Martinelli LA, Oliveira Novais TM, Ometto JPHB & Zuppi GM. 2010. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, 408: 2226–2232.

Barros VG, Mas-Pla, J, Novais TO, Sacchi E & Zuppi GM. 2008. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using

environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science Direct Continental Shelf Research*, 28: 682–695.

Beck MW, Heck Júnior KL, Able KW, Childers DL, Eggleston DB, Gillanders BM, Halpern B, Hays CG, Hoshino K, Minello T J, Orth RJ, Sheridan PF & Weinstein MP. 2001. The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates. *BioScience*, 51(8): 633- 641.

Bonatti M, Furlan S, Manente S & Perin G. 2004. Estudo de Toxicidade de Sedimentos Marinhos da Baía de Babitonga - Brasil. *Journal of Coastal Research, Special Issue*: 39.

Botelho MLM. 2014. Atividades portuárias, os impactos ambientais e possíveis soluções. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Camargo MG. 2006. SYSGRAN: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2): 371-378.

Cardoso ES. 2012. Mar, pesca e aquicultura: elementos para o estudo de geografia do Brasil. Santa Maria: UFSM-GPET.

Clark RB. 2001. *Marine pollution*. Oxford: Oxford University Press.

Cremer MJ, Morales PRD & Oliveira TMN. 2006. Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga. Joinville: Ed. da UNIVILLE.

Cruz MAS. 2012. Avaliação da geoquímica dos sedimentos superficiais das nascentes do rio Subaé-BA. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente). Universidade Estadual de Feira de Santana.

Day Jr JW, Hall CAS, Kemp WM. & Yáñez-Arancibia A. 1987. *Estuarine Ecology*. New York: John Wiley & Sons.

Dean RG. 1973. Heuristic models of sand transport in the surf zone. *In: First Australian Conference on Coastal Engineering: Engineering Dynamics of the Coastal Zone*. Australia: Institution of Engineers. p. 215.

Demori J. 2008. Análise histórica da contaminação por metais pesados na Baía da Babilonga – SC. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Itajaí.

Galehouse JS. Sedimentation analysis. 1971. *In*: Carver RE (Ed.). Procedures in sedimentary petrology. New York: Wiley Interscience. pp. 69-94.

Gomes MVT, Costa AS, Garcia CAB, Passos EA & Alves, JDPH. 2010. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. *Revista Química Nova*, 33(10): 2088-2092.

Goulart AF. 2008. O Porto de São Francisco do Sul e sua dinâmica regional catarinense. *Revista Nova Economia*: 18(1): 91-118.

Hartmann C & Schettini CAF. 1991, Aspectos hidrológicos na desembocadura da Laguna dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 21(4): 371-377.

Hobbie JE. 2000. Estuarine science: a synthetic approach to research and practice. Washington: Island Press.

Kjerfve B, Miranda LB & Castro BM. 2002. Princípios de oceanografia física de estuários. São Paulo: EDUSP.

Landrigan PJ, Stegeman JJ, Fleming LE, Allemand D, Anderson DM, Backer LC, Brucker-Davis F, Chevalier N, Corra L, Czerucka D, Bottein M, Demeneix B, Depledge M, Deheyn DD, Dorman CJ, Fénichel P, Fisher S, Gaill F, Galgani F, Gaze WH, Giuliano L, Grandjean P, Hahn ME, Hamdoun A, Hess H, Judson B, Laborde A, McGlade J, Mu J, Mustapha A, Neira M, Noble RT, Pedrotti ML, Reddy C, Rocklöv J, Scharler UM, Shanmugam H, Taghian G, van de Water JAJM, Vezzulli L, Weihe P, Zeka A, Raps H & Rampal P. 2020. Human health and ocean pollution. *Annals of Global Health*, 86 (1): 151-164.

Larsonneur C. 1977. La cartographie des dépôts meubles sur le plateau continental français: méthode mise au point et utilisée en Manche. *Journal de Recherche Océanographique*, 2: 34-39.

Lee SV & Cundy AB. 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53(5): 619-636.

- Legendre P & Legendre L. 2012. Numerical Ecology. Amsterdam: Elsevier.
- Likens G. 1992. An ecosystem approach: its use and abuse. Germany: Ecology Institute.
- Lima EAM. 2008. Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio botafogo, Pernambuco. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco.
- Marcovecchio J & Ferrer L. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the bahia blanca estuary, Argentina. *Jornal of Coastal Research*, 21(4): 826-834.
- Marinha do Brasil. 2011. Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil. IBGE – Diretoria de Geociências, Rio de Janeiro.
- McLaren P & Bowles L. 1985. The effects of sediment transport on grain-size distributions. *Journal Sedimentary Petrology*, 55(4): 457-470.
- Melo OT. 1998. Comportamento biogeoquímico de nutrientes do estuário do Rio Bacanga, Ilha de São Luiz-MA. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica), Universidade Federal da Paraíba.
- Moreira LB. 2013. Avaliação de risco ecológico da contaminação de sedimentos e material dragado na região do Porto do Mucuripe-CE através de métodos ecotoxicológicos. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais), Universidade Federal do Ceará.
- Oliveira TMND, Ribeiro JMG, Barros VG, Simm M, de Mello YR, & Zeh KK. 2017. Bacias hidrográficas da região de Joinville: gestão e dados. Joinville: Editora da Univille.
- Pereira FJ, Spillere LC & Schettini CAF. 2003. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica*, 25(1): 11-20.
- Pereira JC, Guimarães-Silva AK, Nalini Júnior HA, Pacheco-Silva É & Lena JCD. 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, 30 (5) :1249-1255.

Pomerol C, Lagabrielle Y, Renard M, & Guillot S. 2013. *Princípios de geologia: técnicas, modelos e teorias*. 14. Ed. Porto Alegre: Bookman.

Pritchard DW. 1967. What is an estuary: physical standpoint. In: LAUFF, G.H. (ed.) *Estuaries*. Washington: American Association for the Advancement of Science.

Roberts DA. 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International*, 40: 230–243.

Sá F. 2003. *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR)*. Tese (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná.

Santos RF. 2004. *Planejamento ambiental: teoria e prática*. São Paulo: Oficina dos Textos.

Schiavetti A & Camargo AFM. 2002. *Conceito de Bacias Hidrográficas: teorias e aplicações*. Ilheus: Editus.

Silva GS. 2014. *Estudo geoquímico de sedimentos fluviais e estuarinos do Rio Subaé – BA*. Dissertação (Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas), Universidade Federal do Recôncavo Bahiano.

Silva LF. 2011. *Alterações morfodinâmicas no canal do Linguado pela remoção do dique que o separa da Baía da Babitonga (SC)*. Tese de Doutorado. Porto Alegre, UFRGS.

Souza FM. 2016. *Efeitos da contaminação por metais na macrofauna bêntica de ambientes estuarinos*. Tese (Doutorado em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná.

Suguio K. 1973. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

Underwood AJ. 1997. *Experiments in ecology: their logical design and interpretation using analysis of variance*. Cambridge: Cambridge University Press.

Veado LD. 2008. Variação espaço-temporal do zooplâncton do baixo estuário do rio Itajaí-Açu, SC. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Vale do Itajaí.

Veronez Júnior P, Bastos AC & Quaresma VS. 2009. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27 (4): 609-624.

Vieira CC & Horn Filho NO. 2017. Paisagem Marinha da Baía da Babitonga, nordeste de Santa Catarina. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 10: 1677-1689.

Vieira CV, Horn Filho N., Bonetti CVDH. & Bonetti J. 2008. Caracterização morfossedimentar e setorização do complexo estuarino da baía da Babitonga/SC. *Boletim Paranaense de Geociências*, 62-63: 85-105.

Vieira S. 2010. *Bioestatística: tópicos avançados*. 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier

CAPÍTULO 2

VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ÁREAS ADJACENTES A UM PORTO NA BAIA BABITONGA, SANTA CATARINA

M. Sc. César Adriano da Cruz, UNIVILLE

Dr. Luciano Lorenzi, UNIVILLE

E-mail de correspondência: cesaradrianocruz@gmail.com

Resumo

Os estuários são locais que sofrem pressão antropogênica decorrente de atividades socioeconômicas tal como a contaminação dos estuários por metais provenientes de descartes químicos industriais, processos de transformação metalúrgica, fertilizantes e tintas anti-incrustantes de pinturas de embarcações. O cádmio é um metal de grande preocupação ambiental, por apresentar inúmeros riscos aos ecossistemas aquáticos e terrestres dada a sua bioacumulação e toxicidade. A avaliação utilizando-se sedimentos superficiais auxilia na identificação de impactos causados por atividades antrópicas, sua origem e sua dispersão no ambiente. Este estudo tem por objetivo avaliar a variação espacial e temporal das concentrações de cádmio em sedimentos superficiais em uma área de atividade portuária na Baía Babitonga, Santa Catarina. A amostragem foi realizada em 15 pontos localizados na área de influência do porto de São Francisco do Sul, interior da Baía Babitonga, nas quatro estações do ano entre a primavera de 2019 e inverno de 2020. Os valores de profundidade (m), dos parâmetros de coluna d'água e de concentração de cádmio (mg/kg) e propriedades dos sedimentos foram submetidos análise de variância (ANOVA) paramétrica e a significância das diferenças (p -valor $< 0,05$) entre os valores de cada variável foi testada por comparações entre transectos do canal do porto, distanciamentos do porto e estações do ano. Também foi aplicada a análise de componentes principais (ACP), para analisar as relações dos valores obtidos entre os

transectos e os distanciamentos em cada estação. O presente trabalho sugere que a presença de cádmio nos sedimentos da área estudada tem principal origem os setores mais internos da baía, onde estão presentes de forma mais próximas atividades industriais, agrícolas e urbanas. O enriquecimento pelo metal cádmio é potencializado em períodos mais chuvosos e pela presença de partículas menores e de matéria orgânica em sua composição. As variações temporais são significativas e as condições físico-químicas de águas superficiais interferem na precipitação ou na solubilização de metais.

Abstract

Estuaries are places that suffer anthropogenic pressure resulting from socioeconomic activities such as contamination of estuaries by metals from industrial chemical discharges, metallurgical transformation processes, fertilizers and anti-fouling paints from ship paints. Cadmium is a metal of great environmental concern, as it presents numerous risks to aquatic and terrestrial ecosystems, given its bioaccumulation and toxicity. The evaluation using surface sediments helps in the identification of impacts caused by human activities, their origin and their dispersion in the environment. This study aims to evaluate the spatial and temporal variation of cadmium concentrations in surface sediments in an area of port activity in Babitonga Bay, Santa Carina. Babitonga Bay, in the four seasons of the year between spring 2019 and winter 2020. The depth values (m), water column parameters and cadmium concentration (mg/kg) and sediment properties were analyzed of variance (ANOVA) and the significance of the differences (p-value < 0.05) between the values of each variable was tested by comparisons between transects of the harbor channel, distances from the harbor and seasons. Principal component analysis (PCA) was also applied to analyze the relationships of the values obtained between the transects and the distances at each station. The present work suggests that the presence of cadmium in the sediments of the studied area has its main origin in the innermost sectors of the bay, where industrial, agricultural and urban activities are more closely present. The enrichment by cadmium metal is potentiated in rainy periods and by the presence of smaller particles and organic matter in its composition. Temporal variations are significant and the physical-chemical conditions of surface waters interfere with precipitation or solubilization of metals.

Introdução

O estudo das relações entre os aspectos antropogênicos e os ecossistemas naturais ganham significância à medida que as demandas por recursos naturais se intensificam com o aumento populacional. Neste contexto os estuários se apresentam como espaços de interesses urbano e econômico, por representarem áreas atrativas para a exploração da agropecuária, instalações adjacentes a indústrias e produção agropecuária, recreação e de movimentação de pessoas e mercadorias. Assim, tais atividades tornam esses espaços vulneráveis ao impacto de contaminantes provenientes do despejo de esgotos e resíduos das atividades urbanas e econômicas (Halpern *et al.* 2007, Kennish 2002, Mattos 2014, Silva *et al.* 2006).

Conceitualmente os estuários são espaços costeiros que constituem sistemas onde ocorre a transição entre as águas marinhas e continentais (Day Jr *et al.* 1987, Pritchard 1967, Pomeroy *et al.* 2013). Esses ambientes têm elevado potencial ecológico, econômico e social, atuam como regiões de entrada e transferência de sedimentos, constituídos por componentes autóctones ou alóctones oriundos de diferentes fontes, destacando as fontes terrígenas, autigênicas e biogênicas (Silva 2014). Pelas características geológicas, suas áreas funcionam como “filtros” de retenção de sedimentos trazidos pelos rios de suas fontes continentais e das plataformas litorâneas adjacentes pelas elevações relativas do nível do mar (Melo 1998, Kjerfve *et al.* 2002).

Os estuários também são locais de abrigo e estocagem temporária de materiais em suspensão, devido a um complexo processo morfológico de mistura e reológico dos prismas de maré e de variações climáticas influenciadas pela temperatura e ventos (Hartmann & Schettini 1991). Neste sistema há acúmulo de nutrientes fluviais provenientes inclusive de águas de bacias hidrográficas circunvizinhas (Alfredini 2014, Schiavetti & Camargo 2002), que lhe conferem importância ecológica por oferecerem espaços para alimentação e abrigo a espécies juvenis de crustáceos e peixes (Clark 2001, Landrigan *et al.* 2020, Cardoso 2012, Likes 1992, Kjerfve *et al.* 2002, Pereira *et al.* 2007, Beck *et al.* 2001, Hobbie 2000, Veado 2008).

Historicamente 60% das grandes cidades estão em estuários, sendo propícios à urbanização, o que os expõem aos estressores urbanos (Kjerfve 2002, Pereira *et al.* 2003). Economicamente são áreas naturais próprias para a pesca artesanal, instalações logísticas portuárias, turismo náutico e cultivo de peixes, ostras e mariscos. Para a ocupação

portuária, se destacam por serem em geral naturalmente abrigados, com profundidade adequada (mesmo que possam demandar dragagens ocasionais) e ampla bacia de evolução. Assim, o desenvolvimento de diversas regiões costeiras ao redor do mundo se relaciona a capacidade de suas áreas portuárias (Alfredini 2014). No entanto, pela complexidade dos estuários, se pode considerar que é um grande desafio mitigar as alterações ambientais decorrentes das atividades humanas como um todo, em particular as portuárias.

Os impactos causados pelas atividades antrópicas em estuários podem ser através de: (a) fontes diretas, como o derramamento de óleos e descartes de resíduos de embarcações, águas contaminadas oriundas da drenagem continental e das bacias hidrográficas que nela interferem, (b) fontes pontuais como o lançamento de produtos químicos ou (c) fontes difusas, como as contaminações por atividades industriais, turísticas e agrícolas (Oliveira *et al.* 2017, Santos 2004, Lima 2008). Essas atividades podem contribuir para poluir os estuários com vários tipos de resíduos, sejam eles metais, plásticos, óleos, pesticidas, fertilizantes, detergentes e matéria orgânica (Angonesi 2005, Landrigan *et al.* 2020, Vargas-Fonseca *et al.* 2016). A detecção das alterações ambientais decorrentes dos efeitos desses poluentes deve ser priorizada na gestão e governança costeira, haja visto que estratégias de conservação devem ser tomadas antes que a situação se torne irreversível (Kennish 2002, Lotze *et al.* 2006). A atividade portuária, em particular, contribui com a geração de resíduos sólidos decorrentes das operações e armazenagens em ambientes portuários e geração de efluentes das embarcações (Botelho 2014, Roberts 2012, Moreira 2013), que pode ainda incluir especificamente a contaminação por cádmio (Jesus *et al.* 2014). A movimentação de incluem a ressuspensão de sedimentos que podem também estar contaminados com organometais presentes em tintas antiincrustantes, que são potenciais fontes de metais pesados a serem incorporados em ambientes aquáticos (Landrigan *et al.* 2020).

Os metais pesados são aqueles que apresentam densidade e peso atômico superior ao do urânio (Tchounwou *et al.* 2012) e possuem característica de afinidade com agrupamentos orgânicos presentes nos sedimentos (Marcovecchio & Ferrer 2005) e com sedimentos finos devido à maior área superficial (McLaren & Bowles 1985). Mesmo depositados ou ainda quando ressuspensos, os metais pesados tendem a ser incorporados à água e sedimentos e entrar na cadeia trófica, amplificando suas concentrações por bioacumulação (Sá 2003, Marcovecchio & Ferrer 2005, Lee & Cundy

2001, Souza 2016). Desta forma, os metais pesados como o cádmio são contaminantes que potencialmente estão presentes no meio aquático, especialmente em ambientes costeiros próximos aos centros populacionais pela presença mais efetiva nestes locais de atividades industriais, agropecuárias e descartes de resíduos e esgotos e oferecem inúmeros riscos aos ecossistemas aquáticos e terrestres considerando sua bioacumulação e toxicidade (Rigueis *et al.* 2015, Ruppenthal 2013). O cádmio é um dos metais mais tóxicos aos seres humanos e os maiores riscos de contaminação desse metal se originam de atividades relacionadas às suas aplicações em produção e consumo de metais não ferrosos, ligas metálicas, revestimento de produtos ferrosos e não ferrosos, estabilizantes de plástico e pigmentos amarelos e vermelhos em plásticos e vidros e incineração do lixo urbano e industrial, fertilizantes e plantas do tabaco (Ruppenthal *et al.* 2013, Rigueti *et al.* 2005, Sousa 2015, Wu *et al.* 2016).

Cada estuário tem características próprias e a avaliação do nível de impacto por contaminação utiliza a qualidade da água e sedimento. Estudos das características dos sedimentos superficiais são preferencialmente utilizados pois podem determinar impactos causados por atividades antrópicas a exemplo da entrada de metais pesados no sistema, auxiliar na identificação de problemas ambientais e na geração de bases científicas para as ações de gestão (Souza *et al.* 2019, Souza, 2016, Lima 2008, Campos *et al.* 2009, Gomes *et al.* 2010, Cruz 2012, Pereira *et al.* 2007).

Os estudos dos sedimentos contribuem para a compreensão de como circulam contaminantes nos estuários, possibilitando determinar potenciais áreas poluídas (Veronez Júnior *et al.* 2009, Cruz *et al.* 2021). Após entrarem na forma particulada e em suspensão, tendem a se depositar na camada sedimentar superficial, seja pela grande afinidade com agrupamentos orgânicos presentes nos sedimentos (Marcovecchio 2000), pela associação às partículas finas dos sedimentos devido à maior área superficial para as ligações através de atração (Mclaren & BOWLES 1985) ou por outras características como meteorológicas e ação antropogênica (Pinho 2006; Perillo & Syvitski 2010, Pomerol *et al.* 2013).

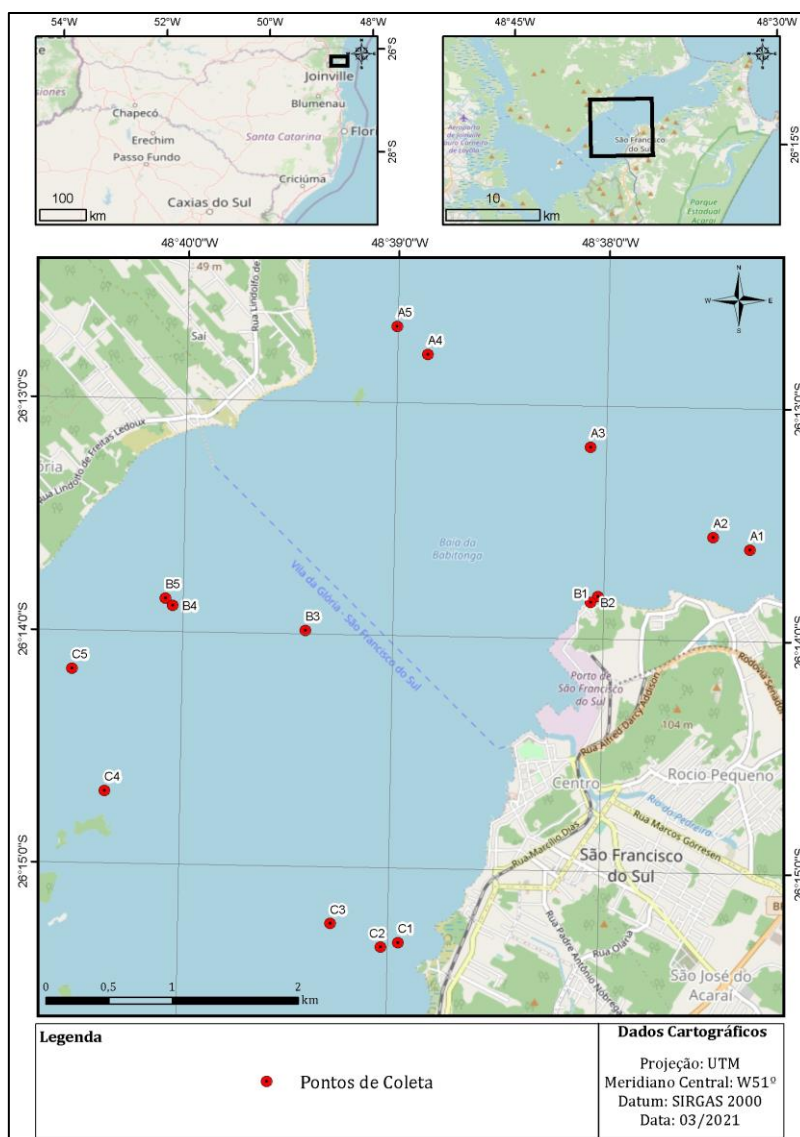
Este estudo tem por objetivo avaliar a variação espacial e temporal das concentrações de cádmio em sedimentos superficiais em uma área de atividade portuária na Baía Barbilonga, Santa Catarina.

Material e Métodos

Área de Estudo

O estuário Baía Babitonga (Fig. 1) se localiza no Estado de Santa Catarina, banha seis municípios e possui uma área de 160 km². No seu entorno há um sistema hidrográfico formado pelas bacias hidrográficas do Canal do Palmital, Rio Cubatão, Rio Cachoeira e Rio Parati, e as conectando ao Oceano Atlântico (Cremer *et al.* 2006, Barros *et al.* 2010, Bonatti *et al.* 2004). A Bacia do Cubatão percorre parte da área urbana e atravessa áreas industriais e agrícolas do município de Joinville, abrangendo uma área de 492 km². A Bacia Hidrográfica do Canal do Palmital é predominantemente cercada por manguezais e drena uma área de 357,60 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira está totalmente inserida na área urbana de Joinville e drena uma área de 83,12 km². A Bacia Hidrográfica do Rio Parati está parcialmente preservada e abrange área agrícola e industrial do município de Araquari, com uma área de 72,20 km² (Barros *et al.* 2008).

O clima da região é classificado como subtropical úmido, com temperaturas típicas de 22°C na primavera, 27° no verão, 23° no outono e 21° no inverno. A amplitude média das marés na costa é classificada como micro maré com variação de 101 à 200 centímetros e o tempo de residência tem estimativa de 237 dias. Nas suas margens estão presentes manguezais e áreas alagadas, e propícia para a reprodução de várias espécies de organismos marinhos e terrestres (Marinha do Brasil 2011, Noernbrtg *et al.* 2020).



Fonte: Cruz *et al* (2021)

Figura 1. Localização da Baía Babitonga nos Estado de Santa Catarina, do Porto de São Francisco do Sul e dos pontos de amostragem (A1, A2, A3, A4, A5, B1, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4 e C5).

Amostragem e análises das amostras

As amostragens foram realizadas com frequência trimestral, sendo a amostragem de primavera em outubro de 2019, a de verão em fevereiro de 2020, a de outono em maio de 2020 e a de inverno em agosto de 2020. Em cada estação foram coletadas amostras de sedimento superficial em 15 pontos na Baía Babitonga, abrangendo o entorno do Porto de São Francisco do Sul (Fig. 1). Os pontos foram subdivididos em três transectos dispostos perpendicularmente ao canal da baía, cada qual com cinco pontos, sendo o transecto central posicionado em frente ao porto (pontos B1, B2, B3, B4 e B5), o segundo

transecto à montante (pontos C1, C2, C3, C4 e C5) e o terceiro transecto à jusante (pontos A1, A2, A3, A4 e A5), sempre posicionados os pontos em profundidades de 2, 6 e 12 m (Fig. 1). Em cada ponto foram determinados salinidade (PSU), temperatura (°C), pH, oxigênio dissolvido (%), sólidos totais dissolvidos (mg/L) e potencial de oxirredução (mV) da coluna d'água com o uso de uma sonda Hanna multiparâmetros Modelo HI98194. As amostras de sedimento superficial foram coletadas com um pegador de fundo tipo Petersen em aço inox com área de 0,06m², acondicionadas em recipientes plásticos identificados e congeladas. Em cada ponto foram tomadas duas amostras, sendo uma para a determinação das concentrações de cádmio (mg/kg) e outra para a determinação das proporções (areia, silte e argila), dos diâmetros médios dos grãos, seleção, assimetria, curtose e dos percentuais de matéria orgânica e carbonato de cálcio. Ainda foi considerada a precipitação pluviométrica média diária (mm) de sete dias anteriores até sete dias posteriores às datas de tomadas das amostras, tendo como referência os dados a estação 2909-São Francisco do Sul - Tesc I (Latitude 26,24 e Longitude 48,64), da EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina.

No laboratório o sedimento foi descongelado para determinar os diâmetros dos grãos por pipetagem (Galehouse 1971) e peneiramento (Suguió 1973) e as porcentagens de carbonato de cálcio (% CaCO₃) e matéria orgânica (% M.O.) (Dean 1973). Os dados granulométricos foram tratados no aplicativo Sysgran Versão 3 (Camargo 2006) para determinar as proporções de areia (% Areia), silte (% Silte), argila (% Argila), diâmetro médio, seleção, assimetria e curtose.

Análises dos dados

Os valores das variáveis abióticas (temperatura, salinidade, pH, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido e percentuais de areia, silte, argila, média, seleção, assimetria, curtose, matéria orgânica e carbonato de cálcio), química (concentrações de cádmio em mg/Kg), de profundidades e de precipitação (mm), foram submetidas ao teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov (K-S), p-valor < 0,05. Às variáveis que atenderam a esse requisito, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) paramétrica e para as variáveis que não atenderam ao pressuposto foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal Wallis (Underwood 1997, Vieira 2010). Em seguida foram determinadas as

significâncias das diferenças (p -valor $< 0,05$) dos valores nas comparações entre estações do ano [PRI (primavera), VER (verão), OUT (outono) e INV (inverno)], entre transectos (A, B e C), de um gradiente de proximidade dos pontos de amostragem nos transectos em relação à posição do porto, considerando pontos próximos (PROX: A1, A2, B1, B2, C1 e C2), intermediários (INTER: A3, B3 e C3) e distantes (DIST: A4, A5, B4, B5, C4 e C5) do porto. Para as variáveis que apresentaram diferenças significativas nas comparações entre estações, transectos e distanciamentos do porto, foi aplicado o teste *post-hoc* paramétrico de Tukey e o teste não paramétrico de comparações múltiplas (Underwood 1997, Vieira 2010).

A Análise dos Componentes Principais (ACP) foi aplicada para determinar as relações de profundidade e precipitação, das variáveis da coluna d'água (temperatura, salinidade, pH, sólidos totais dissolvidos e oxigênio dissolvido) e do sedimento superficial (percentuais de areia, silte, argila, matéria orgânica e carbonato de cálcio), com as concentrações de cádmio. Essas variáveis ambientais foram relacionadas com os agrupamentos de estações do ano (PRI, VER, OUT e INV) nos transectos (A, B e C) calculando as médias dos valores dos pontos de amostragem de cada transecto [A (média dos pontos A1, A2, A3, A4 e A5), B (média dos pontos B1, B2, B3, B4 e B5) e C (média dos pontos C1, C2, C3, C4 e C5)]. Em seguida, para as variáveis precipitação, profundidade e de coluna d'água e sedimento foram calculadas as médias dos distanciamentos nas estações [PROX (média dos pontos A1, A2, B1, B2, C1 e C2), INTER (A3, B3 e C3) e DIST (A4, A5, B4, B5, C4 e C5)]. Estas médias foram submetidas ao teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov (K-S) e todas as variáveis atenderam este pressuposto. A Análise de Componentes Principais foi tratada separadamente para as variáveis da coluna d'água e dos sedimentos (Legendre & Legendre 2012, Cruz *et al* 2021).

Resultados

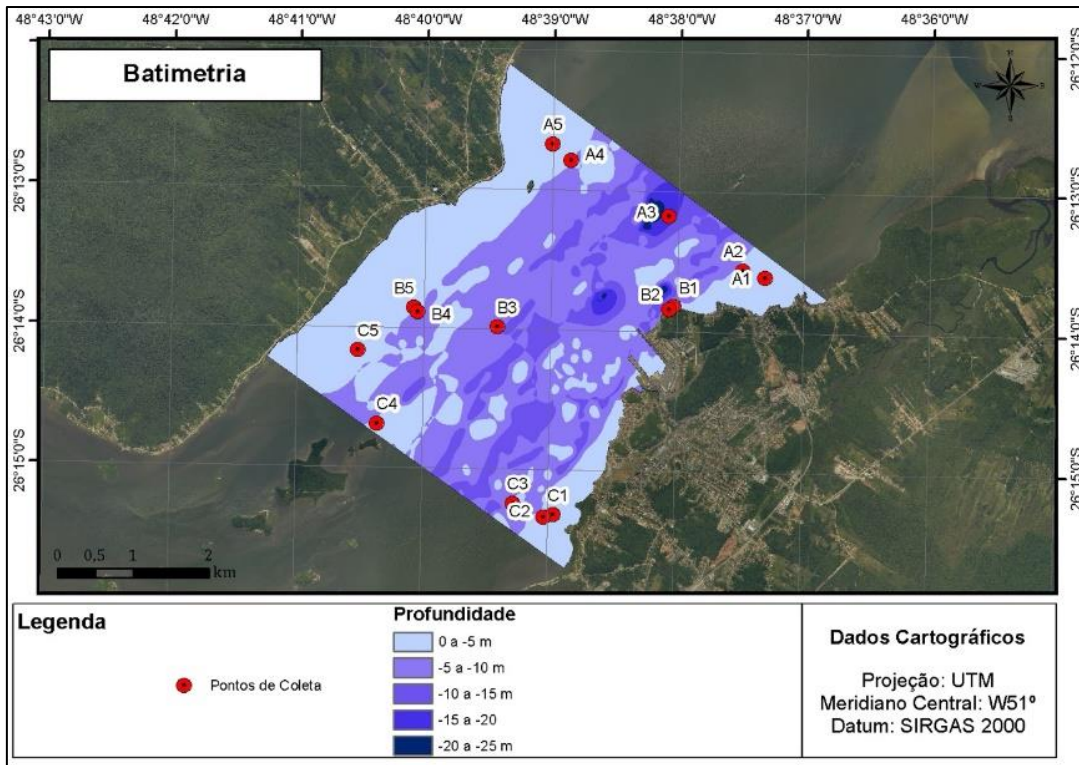
No geral as profundidades foram iguais quando comparadas as estações (Tabela 1, Fig. 2) e os transectos do canal (Tabela 2, Fig. 2), mas foram significativamente maiores no leito do canal da baía (11,96 m), no distanciamento intermediário do porto, com menores valores nos pontos próximos e distantes do porto, que corresponderam às margens (4,37 e 4,14 m) (Tabela 3, Fig. 2). As diferenças das concentrações de cádmio e

da precipitação pluviométrica foram significativamente maiores nas estações verão e inverno (cádmio 1,77 e 1,57 mg/Kg e precipitação 5,77 e 5,19 mm/dia) e menores nas estações primavera e outono (cádmio 0,001 e 0,49 mg/Kg e precipitação 2,68 e 1,36 mm/dia) do ano (Tabela 1). As diferenças da concentração de cádmio não foram significativas na comparação entre os transectos do porto (A: 1,07%; B: 0,82% e C: 0,99%) (Tabela 2), como também não foram significativas entre as distâncias (DIST: 1,25%; INTER: 0,74% e PROX: 0,78%) (Tabela 3).

As diferenças dos percentuais de oxigênio dissolvido (% O.D.) não foram significativas entre as estações do ano (PRI: 17,05; VER: 33,6; OUT: 42,33 e INV: 41,03) (Tabela 1), entre os transectos (A: 37,63; B: 44,36 e C: 32,95) (Tabela 2) e entre os distanciamentos (DIST: 41,28; INTER: 35,50 e PROX: 36,42) (Tabela 3). As diferenças das temperaturas foram significativas entre estações do ano, com maiores valores no verão (VER: 27,88°C; PRI: 25,04°C; OUT: 21,00°C E INV: 18,53°C) (Tabela 1), seguida pelas estações primavera, outono e inverno. As diferenças das temperaturas não foram significativas entre os transectos (A: 23,15°C; B: 23,16°C e C: 23,02°C) (Tabela 2) e entre distanciamentos (DIST: 23,14°C; INTER: 22,95 e PROX: 23,16°C) (Tabela 3). Para a salinidade, sólidos totais dissolvidos e pH as diferenças foram significativas nas comparações entre as estações [salinidade (PRI: 28,53; VER: 35,71; OUT: 32,48 e INV: 30,90), TDS (PRI: 23,02; VER: 27,02; OUT: 24,28 e INV: 23,69) e pH (PRI: 6,83; VER: 8,07; OUT: 7,84 e 7,54)] (Tabela 1), onde a salinidade e o sólidos dissolvidos totais apresentaram maiores valores no verão e menores na primavera e o pH apresentou maiores valores no verão e outono. A salinidade ainda apresentou diferenças significativas nas comparações entre os transectos (A: 32,69; B: 32,20 e C: 30,57) (Tabela 2), com valores maiores à jusante (transecto A) do que a montante (transecto C), mas não apresentou diferenças significativas entre os distanciamentos (DIST: 30,78; INTER: 32,45 e PROX: 32,56) (Tabela 3). Os valores de pH e sólidos totais dissolvidos não apresentaram diferenças significativas nas comparações entre os transectos [pH (A: 7,7; B: 7,65 e C: 7,36) e sólidos totais dissolvidos (A: 25,51; B: 24,6 e C: 25,51)] (Tabela 2) e entre os distanciamentos [pH (DIST: 7,58; INTER: 7,33 e PROX: 7,68) e TDS (DIST: 23,69; INTER: 25,77 e PROX: 24,83)].

As diferenças nos valores não foram significativos entre estações do ano para os valores de matéria orgânica (PRI: 6,72%; VER: 7,53%; OUT: 8,60% e INV: 7,01%), carbonato de cálcio (PRI: 24,34%; VER: 23,32%; OUT: 21,54% e INV: 21,70%), média

(PRI: 4,17; VER: 4,37; OUT: 4,47 e INV: 4,36), assimetria (PRI: 0,20; VER: 0,13; OUT: 0,15 e INV: 0,18), curtose (PRI: 0,89; VER: 0,87; OUT: 0,92 e INV: 0,96), seleção (PRI: 2,27; VER: 2,08; OUT: 2,01 e INV: 2,06) e das proporções de areia (PRI: 41,86%; VER: 40,10%; OUT: 37,05% e INV: 41,02%), silte (PRI: 51,25%; VER: 53,38%; OUT: 57,63% e INV: 52,68%) e argila (PRI: 6,89%; VER: 6,51%; OUT: 5,32% e INV: 6,30%) dos sedimentos superficiais (Tabela 1). As diferenças não foram significativas entre os distanciamentos nas comparações entre os valores de matéria orgânica (DIST: 7,78%; INTER: 9,05% e PROX: 6,57%), média (DIST: 4,40; INTER: 4,61 e PROX: 4,15), assimetria (DIST: 0,16; INTER: 0,09 e PROX: 0,21), curtose (DIST: 0,86; INTER: 1,02 e PROX: 0,91), seleção (DIST: 2,18; INTER: 1,91 e PROX: 2,1), e proporções de areia (DIST: 39,54%; INTER: 35,23% e PROX: 42,86%), silte (DIST: 53,75%; INTER: 58,89% e PROX: 51,15%) e argila (DIST: 6,70%; INTER: 5,88% e PROX: 5,99%), porém as diferenças de concentrações de carbonato de cálcio foram significativas entre as distâncias (DIST: 21,70%; INTER: 33,83% e PROX: 18,20%), sendo a maior concentração na distância intermediária (Tabela 3). As diferenças entre os transectos dos percentuais de matéria orgânica (A: 6,31%; B: 7,24% e C: 8,86%), carbonato de cálcio (A: 26,15%; B: 23,18% e C: 18,85%), média (A: 3,88; B: 4,24 e C: 4,90), assimetria (A: 0,20; B: 0,17 e C: 0,12), curtose (A: 0,97 ; B: 0,86 e C: 0,90), seleção (A: 2,15; B: 2,19 e C: 1,97) e argila (A: 5,61%; B: 5,55% e C: 7,61%) dos sedimentos superficiais não foram significativas. Entretanto, as diferenças foram significativas entre os percentuais de areia e silte, onde os percentuais de areia se demonstraram maiores à jusante do que à montante (A: 50,66%; B: 41,34% e C: 28,09%) e os percentuais de silte se comportaram de foram inversas (A: 43,72%; B: 53,11% e C: 64,38%) (Tabela 2).



Fonte: Cruz *et al* (2021)

Figura 2. Variação batimétrica (m) nos pontos de amostragem nas adjacências do Porto de São Francisco do Sul. Pontos 1 a 5 dos transectos A, B e C

Tabela 1. Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial das estações do ano na área de estudo PRI (primavera), VER (verão), OUT (outono) e INV (inverno). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 3; F/H: valor de F ou H do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; e nas: diferenças não significativas

Variáveis	Estações								F/H (p -valor)	Comparações
	PRI		VER		OUT		INV			
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão		
Profundidade	5,88	3,86	5,87	3,42	5,91	3,71	5,53	3,72	F: 0,13 (0,940)	ns
%O.D.	17,7	17,6	33,6	11,49	42,3	16	41	13,67	F: 2,52 (0,071)	ns
% Matéria orgânica	6,72	3,73	7,53	4,99	8,6	3,66	7,01	3,37	F: 0,78 (0,514)	ns
% CaCO ₃	24,3	23,4	23,3	13,86	21,5	10,93	21,7	14,81	F: 0,22 (0,880)	ns
% Areia	41,9	25,2	40,1	25,27	37,1	23,9	41	23,88	F: 0,93 (0,436)	ns
% Silte	51,3	21,9	53,4	22,16	57,6	23,46	52,7	21,33	F: 0,81 (0,496)	ns
% Argila	6,89	3,56	6,51	3,5	5,32	2,51	6,3	2,69	F: 2,74 (0,056)	ns
Média	4,17	1,36	4,37	1,28	4,47	1,11	4,36	1,16	F: 1,04 (0,384)	ns
Assimetria	0,20	0,27	0,13	0,23	0,15	0,23	0,18	0,25	F: 0,14 (0,934)	ns
Curtose	0,89	0,22	0,87	0,14	0,92	0,17	0,96	0,62	F: 0,34 (0,799)	ns
Seleção	2,27	0,41	2,08	0,38	2,01	0,47	2,06	0,48	F: 0,3 (0,817)	ns
Temperatura	25	0,32	27,9	0,17	21	0,25	18,5	0,41	F: 1800 (0,000) *	VER>PRI>OUT>INV

Salinidade (PSU)	28,5	1,92	35,7	2,82	32,5	3,14	30,9	0,84	F: 14,47 (0,000) *	VER>(OUT=INV)>PRI
STD (mg/L)	23	3,16	27	1,77	24,3	2,19	23,7	0,58	F: 17,15 (0,000) *	VER>(OUT=INV=PRI)
pH	6,83	1,17	8,07	0,23	7,84	0,15	7,54	0,08	F: 30,7 (0,000) *	(VER=OUT)>(OUT=INV)>(INV=PRI)
Cádmio (mg/kg)	0,001	0,001	1,77	1,04	0,49	0,24	1,57	0,74	H: 48,01 (0,000) *	(VER=INV)>(OUT=PRI)
Precipitação	2,68	0,00	5,77	0,00	1,36	0,00	5,19	0,00	H: 59,0 (0,000) *	(VER=INV)>(INV=PRI)>(PRI=OUT)

Tabela 2. Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial dos transectos A, B e C. Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 2; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; ns: diferenças não significativas.

Variáveis	Transectos						F (p -valor)	Comparações
	A		B		C			
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão		
Profundidade	6,16	4,06	5,82	3,54	5,42	3,28	0,02 (0,980)	ns
Temperatura	23,15	3,64	23,16	3,66	23,02	3,81	0,09 (0,915)	ns
%O.D.	37,63	11,46	44,36	11,5	32,95	17,96	2,49 (0,095)	Ns
STD (mg/L)	25,51	2,7	24,6	2,1	23,51	2,34	3,16 (0,053)	Ns
pH	7,7	0,69	7,65	0,54	7,36	0,97	1,30 (0,283)	ns
Salinidade (PSU)	32,69	2,97	32,2	3,02	30,57	4,15	4,16 (0,022) *	(A=B)>(B=C)
Cádmio (mg/kg)	1,07	1,23	0,82	0,77	0,99	0,9	0,32 (0,852)	ns
% Matéria orgânica	6,31	4,03	7,24	3,92	8,86	3,66	2,11 (0,134)	ns
% CaCO₃	26,15	17,81	23,18	18,17	18,85	11,18	0,18 (0,840)	ns
Média	3,88	1,33	4,24	1,05	4,9	1,03	3,12 (0,054)	Ns
Assimetria	0,20	0,21	0,17	0,26	0,12	0,24	0,95 (0,394)	Ns
Curtose	0,97	0,53	0,86	0,19	0,90	0,18	0,19 (0,830)	Ns
Seleção	2,15	0,47	2,19	0,40	1,97	0,43	0,52 (0,600)	ns
% Argila	5,61	3,2	5,55	2,29	7,61	3,33	1,60 (0,214)	ns
% Areia	50,66	26,13	41,34	18,08	28,02	22,57	4,55 (0,016) *	(A=B)>(B=C)
% Silte	43,72	23,07	53,11	16,86	64,38	20,81	4,76 (0,014) *	(C=B)>(B=A)

Tabela 3. Valores médios e desvios padrão das variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial dos distanciamentos do porto DIST (distante), INTER (intermediário) e PROX (próximo). Resultados das Análises de Variância (ANOVAs) e das comparações. N = 60; gl: graus de liberdade: 2; F: valor de F do teste; *: diferenças significativas com p -valor < 0,05; ns: diferenças não significativas.

Variáveis	Distâncias						F (p -valor)	Comparações
	DIST		INTER		PROX			
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão		
Temperatura	23,14	3,75	22,95	3,71	23,16	3,66	0,05 (0,955)	ns
Salinidade (PSU)	30,78	3,21	32,45	4,82	32,56	2,74	1,02 (0,370)	ns
%O.D.	41,28	12,05	35,5	15,14	36,42	16,77	0,56 (0,577)	ns

STD (mg/L)	23,69	2,16	25,77	3,91	24,83	1,79	1,24 (0,299)	ns
pH	7,58	0,75	7,33	0,91	7,68	0,68	0,69 (0,509)	ns
Cádmio (mg/kg)	1,25	1,2	0,74	0,63	0,78	0,82	2,16 (0,339)	ns
% Matéria orgânica	7,78	3,75	9,05	3,9	6,37	4	1,75 (0,187)	ns
Média	4,40	1,00	4,61	1,18	4,15	1,40	0,54 (0,585)	ns
Assimetria	0,16	0,28	0,09	0,14	0,21	0,23	0,23 (0,794)	ns
Curtose	0,86	0,20	1,02	0,68	0,91	0,16	2,06 (0,140)	ns
Seleção	2,18	0,36	1,91	0,61	2,13	0,40	1,84 (0,171)	ns
% Areia	39,54	19,42	35,23	28,41	42,86	26,39	0,29 (0,748)	ns
% Silte	53,75	17,11	58,89	26,25	51,15	23,97	0,32 (0,730)	ns
% Argila	6,7	2,66	5,88	3,78	5,99	3,17	0,45 (0,640)	ns
Profundidade (m)	4,37	1,88	11,96	1,25	4,14	2	66,95 (0,000) *	INTER > (DIST = PROX)
% CaCO₃	21,7	15,68	33,83	17,01	18,2	13,79	7,17 (0,002) *	INTER > (DIST = PROX)

No resultado da análise de componentes principais (ACP) das médias dos valores das variáveis da coluna d'água dos transectos, a componente 1 representou 25,38% da variância (Fig. 3), relacionando o aumento dos valores de precipitação. pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos e cádmio com os transectos do verão. Os transectos na primavera se relacionaram com a queda dos valores de precipitação, temperatura, oxigênio dissolvido, pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos e cádmio (Fig. 3, Tabela 4). Na componente 2, com 13,52% de variância, os valores de oxigênio dissolvido aumentaram nos transectos das estações inverno e outono e a temperatura, sólidos totais dissolvidos e precipitação tenderam a aumentar nos transectos no verão e primavera (Fig. 3, Tabela 4).

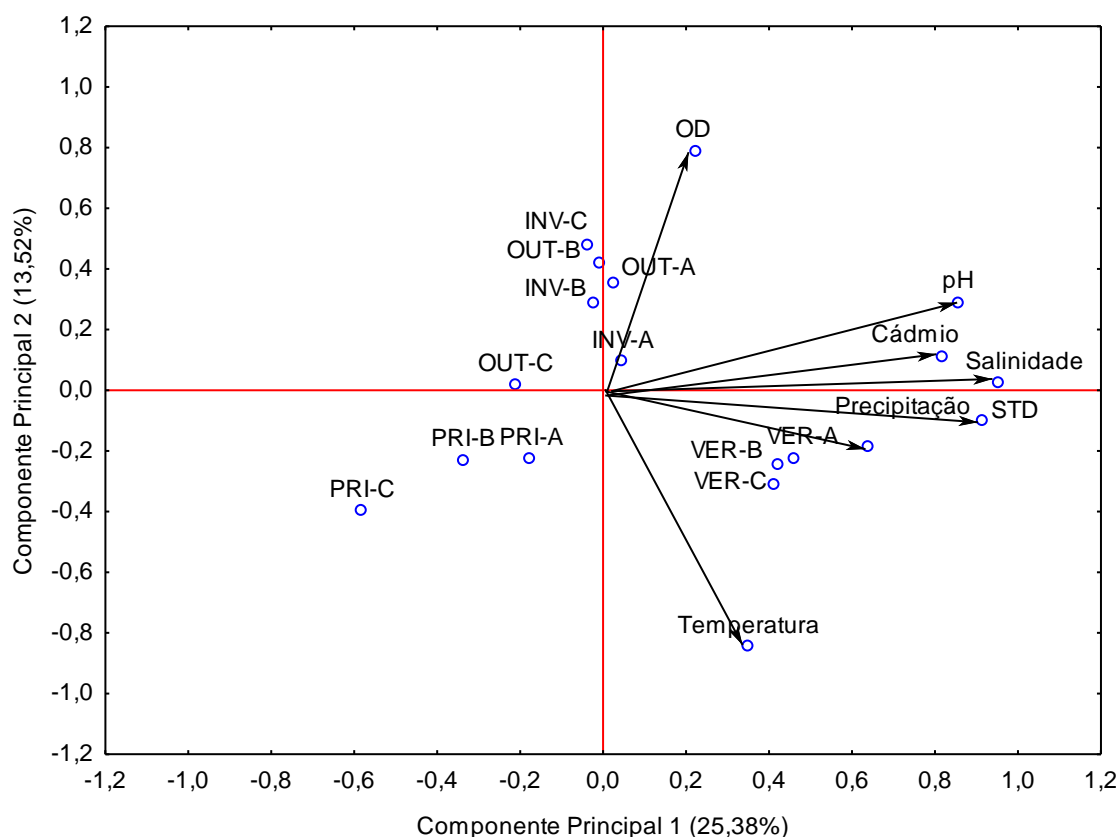


Figura 3. Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos transectos (A, B e C). Temperatura (°C); concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); STD: Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L) e Precipitação (mm). CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

Tabela 4. Valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação e respectivos transectos. Temperatura (°C) concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade; (PSU) STD: Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 2.

Transectos	Temperatura	Salinidade	OD	STD	pH	Cádmiu	Precipitação	CP1	CP2
PRI-A	25,062	29,616		25,132	7,31	0,001	2,68	-0,08	-0,14
VER-A	27,844	36,026	37,06	27,276	8,01	1,86	5,77	0,21	-0,14
OUT-A	21,056	33,49	50,36	25,45	7,908	0,6044	1,36	0,01	0,22
INV-A	18,652	31,612	25,46	24,198	7,588	1,816	5,29	0,02	0,06
PRI-B	25,132	28,826		22,414	7,118	0,001	2,68	-0,15	-0,15
VER-B	27,854	35,924	36,32	27,256	8,016	1,496	5,77	0,19	-0,15
OUT-B	20,924	33,252	54,92	25,098	7,888	0,4442	1,36	0,00	0,26
NV-B	18,734	30,8	41,84	23,636	7,58	1,324	5,29	-0,01	0,18
PRI-C	24,924	27,134	17,65	21,508	6,052	0,001	2,68	-0,26	-0,25
VER-C	27,938	35,0625	27,5	26,39	8,184	1,9622	5,77	0,19	-0,20
OUT-C	21,01	30,692	21,7	23,5	7,738	0,4358	1,36	-0,10	0,01

INV-C	18,202	30,294	55,78	23,226	7,452	1,568	5,29	-0,02	0,30
CP1	0,16	0,43	0,10	0,42	0,39	0,37	0,29	-	-
CP2	-0,53	0,01	0,49	-0,07	0,18	0,07	-0,12	-	-

No resultado da análise de componentes principais (ACP) das médias dos valores das variáveis da coluna d'água dos distanciamentos, a componente 1 representou 23,49% da variância (Fig. 4), relacionando o aumento dos valores de cádmio, precipitação, pH, salinidade e sólidos totais dissolvidos com os distanciamentos do verão. Os distanciamentos na primavera se relacionaram com a queda dos valores de cádmio, precipitação, pH, salinidade e sólidos totais dissolvidos (Fig. 4, Tabela 5). Na componente 2, com 15,04% de variância, os valores de oxigênio dissolvido aumentaram nos distanciamentos das estações inverno e outono e a temperatura, sólidos totais dissolvidos e precipitação tenderam a aumentar nos distanciamentos no verão e primavera (Fig. 4, Tabela 5)..

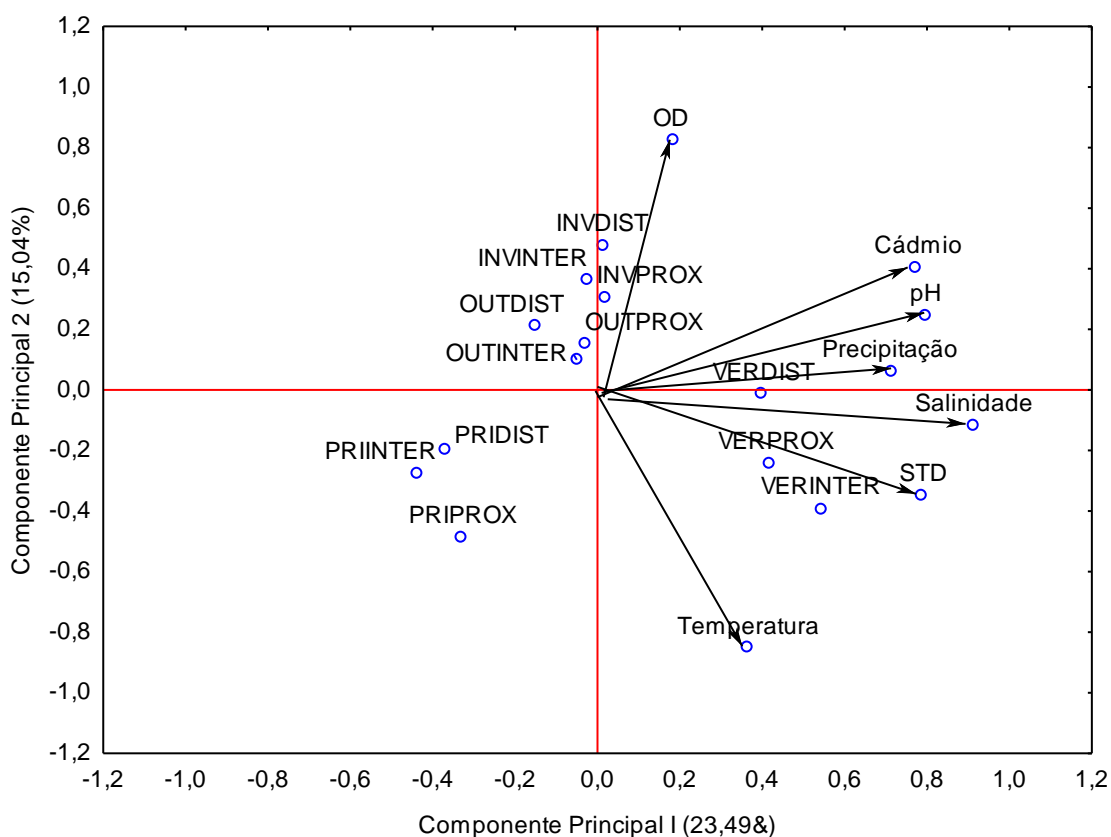


Figura 4. Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Temperatura (°C); concentrações

de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); Sólidos Totais Dissolvidos: STD (mg/L) e Precipitação (mm). CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

Tabela 5. Valores médios das variáveis da coluna d'água em cada estação e respectivos distanciamentos do porto. Temperatura (°C) concentrações de cádmio (mg/kg); OD: oxigênio dissolvido (%); pH: potencial hidrogeniônico; Salinidade (PSU); Sólidos Totais Dissolvidos: STD (mg/L) e Precipitação (mm) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis da coluna d'água (colunas) e das estações com as respectivas distâncias do porto na componente principal 2.

Distâncias	Temperatura	Salinidade	OD	STD	pH	Cádmio	Precipitação	CP1	CP2
INVDIST	18,52	30,28	44,05	23,28	7,54	1,95	5,19	0,01	0,28
INVINTER	18,23	31,09	41,47	23,77	7,50	1,19	5,19	-0,01	0,21
INVPROX	18,69	31,44	37,78	24,05	7,56	1,38	5,19	0,01	0,18
OUTDIST	20,93	30,99	41,53	23,72	7,79	0,66	1,60	-0,07	0,12
OUTINTER	21,23	33,46	40,20	25,10	7,84	0,41	1,60	-0,02	0,06
OUTPROX	20,95	33,47	44,18	25,44	7,90	0,37	1,60	-0,01	0,09
PRIDIST	25,11	28,47	-	22,15	6,95	0,00	2,68	-0,17	-0,12
PRIINTER	24,65	26,53	30,10	25,09	5,94	0,00	2,68	-0,21	-0,16
PRIPROX	25,17	29,57	5,20	22,86	7,15	0,00	2,68	-0,16	-0,29
VERDIST	28,02	33,88	38,27	25,62	8,05	2,39	5,77	0,19	-0,01
VERINTER	27,68	38,70	26,63	29,14	8,07	1,35	5,77	0,26	-0,23
VERPROX	27,84	35,75	32,48	27,42	8,09	1,37	5,77	0,20	-0,14
CP1	0,17	0,43	0,09	0,37	0,38	0,37	0,34	-	-
CP2	-0,50	-0,07	0,49	-0,21	0,15	0,24	0,04	-	-

No resultado da análise de componentes principais (ACP) a componente 1 representou 27,37% da variância (Fig. 5), relacionando o aumento dos valores de matéria orgânica, silte e argila, e a redução dos percentuais de areia e CaCO₃ com os pontos do transecto C (montante do canal) em outono, primavera e verão e transecto B no outono. Os transectos A (jusante do canal) de primavera e outono e o transecto B na primavera se relacionaram com o aumento dos percentuais de areia e carbonato de cálcio e redução dos percentuais de matéria orgânica, silte e argila (Fig. 5, Tabela 6). Na componente 2, com 11,96% de variância, o aumento da concentração de cádmio aumentou nos transectos A, B e C em verão e inverno, tendendo a reduzir nos transectos A, B e C em outono e primavera (Fig. 5, Tabela 6).

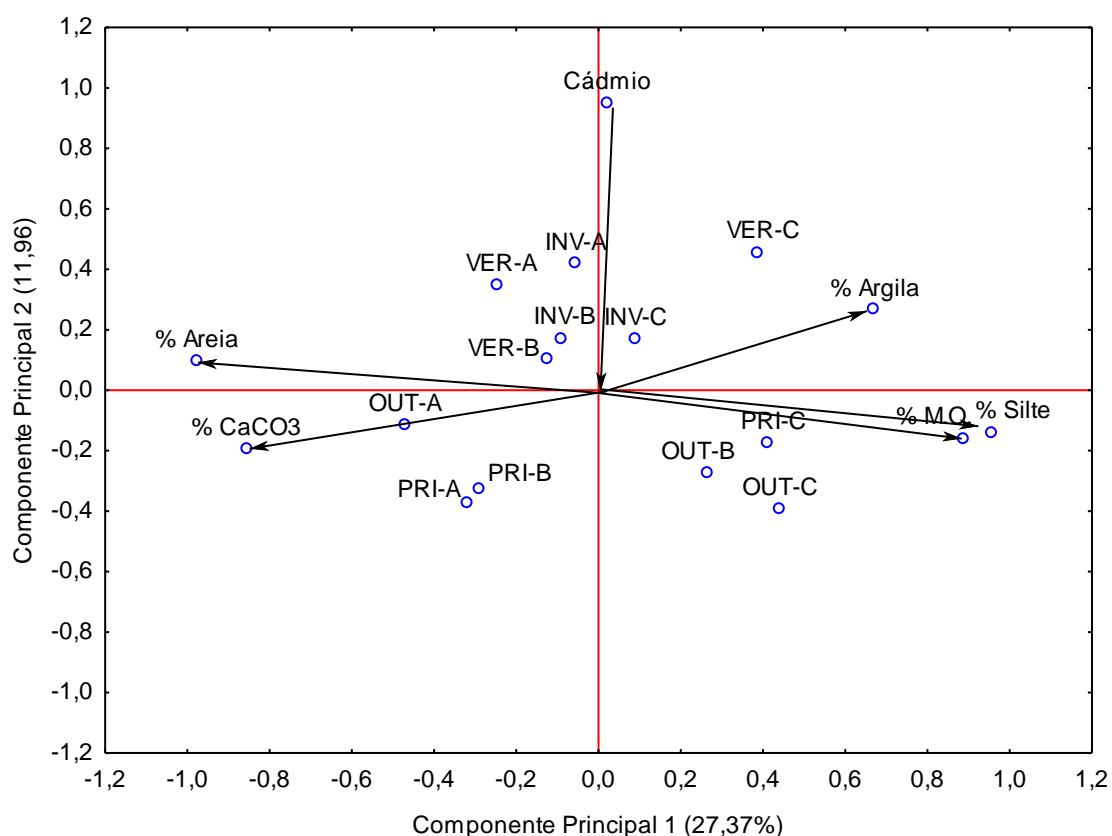


Figura 5. Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis do sedimento em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos transectos (A, B e C). Concentrações de cádmio (mg/kg); % M.O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio., % de areia, % de silte e % de argila. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

Tabela 6. Valores médios das variáveis dos sedimentos em cada estação e respectivos transectos. Concentrações de cádmio (mg/kg); MO.: percentual de matéria orgânica (%); CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio (%), Areia (%); Silte (%) e Argila (%) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com as respectivas transectos na componente principal 2.

Transectos	Cádmio	MO	CaCO ₃	Areia	Silte	Argila	CP1	CP2
PRI-A	0,001	6,21	31,04	49,07	45,32	5,62	-0,14	-0,26
VER-A	1,86	6,394	27,374	48,95	45,12	5,93	-0,11	0,24
OUT-A	0,6044	5,792	28,348	58,33	37,01	4,65	-0,21	-0,08
INV-A	1,816	6,832	17,826	46,30	47,44	6,26	-0,03	0,28
PRI-B	0,001	5,586	26,852	48,21	46,30	5,49	-0,13	-0,22
VER-B	1,496	7,698	26,938	43,23	51,61	5,16	-0,06	0,07
OUT-B	0,4442	9,65	16,948	32,25	62,12	5,63	0,12	-0,19
NV-B	1,324	6,012	21,982	41,66	52,43	5,91	-0,04	0,12
PRI-C	0,001	8,366	15,126	28,29	62,14	9,58	0,19	-0,12
VER-C	1,9622	8,512	15,654	28,13	63,42	8,45	0,17	0,31
OUT-C	0,4358	10,354	19,314	20,57	73,77	5,67	0,20	-0,27

INV-C	1,568	8,192	25,306	35,09	58,18	6,73	0,04	0,11
CP1	0,01	0,40	-0,39	-0,44	0,43	0,30	-	-
CP2	0,65	-0,11	-0,13	0,07	-0,10	0,18	-	-

A componente 1 representou 21,67% da variância (Fig. 4), relacionando o aumento dos percentuais de areia e argila na maioria no distanciamento próximos ao porto, com a redução dos teores M.O., silte e carbonato de cálcio nos pontos intermediários (Fig. 4, Tabela 5). Na componente 2, com 11,85% de variância, aumento da concentração de cádmio, relacionou com os distanciamentos distantes no verão e inverno, próximos no inverno, verão e outono e intermediário no inverno, decrescendo nos distanciamentos distante em primavera e outono, intermediário no verão e primavera e próximo na primavera, invertendo as relações com esses agrupamentos de distanciamentos com aumento dos percentuais de carbonato de cálcio e argila e redução da concentração de cádmio (Fig. 4, Tabela 5).

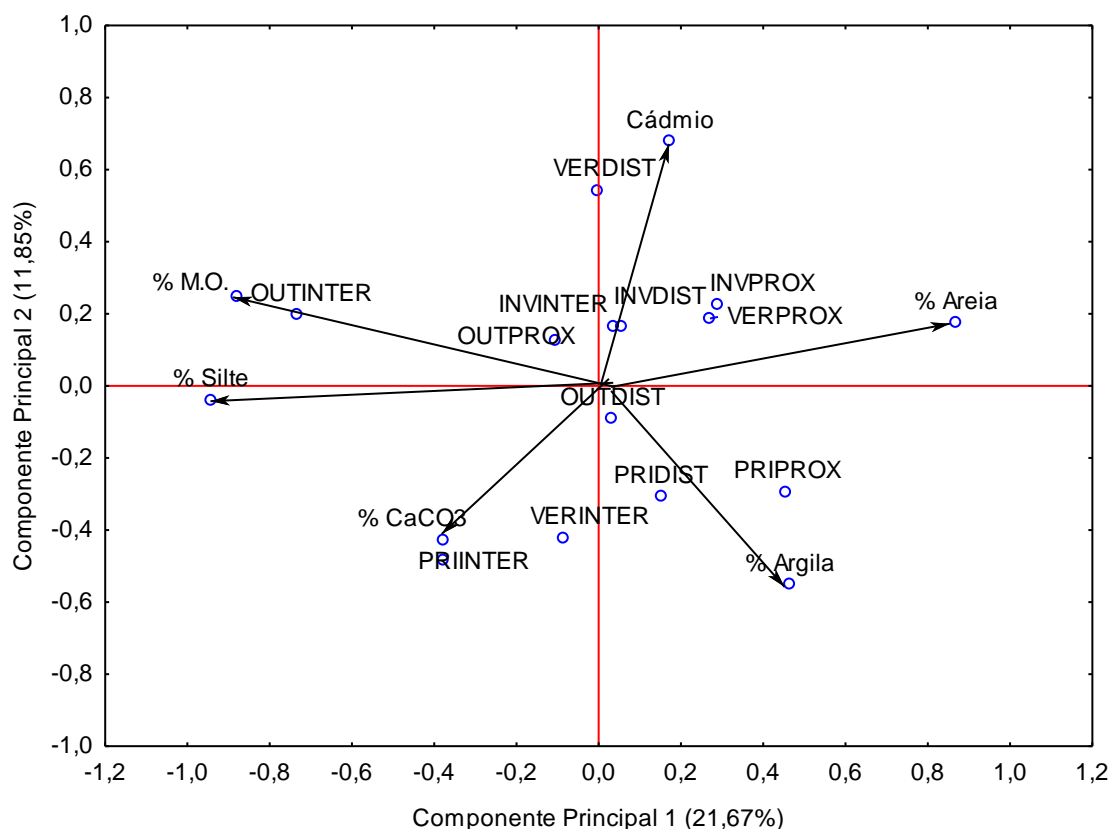


Figura 6. Representação gráfica do resultado da análise de componentes principais (ACP) dos valores médios das variáveis dos sedimentos em cada estação (INV: inverno; OUT: outono; PRI: primavera e VER: verão) e respectivos distanciamentos do porto (DIST: distante, INTER: intermediário e PROX: próximo). Concentrações de cádmio (mg/kg); % M. O.: percentual de matéria orgânica; % CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio., % de areia, % de silte e % de argila. CP1: componente principal 1 e percentual de variância; CP2: componente principal 2 e percentual de variância.

Tabela 7. Valores médios das variáveis de sedimento em cada estação e respectivos distanciamentos do porto. Concentrações de cádmio (mg/kg); MO.: percentual de matéria orgânica (%); CaCO₃: percentual de carbonato de cálcio (%), Areia (%); Silte (%) e Argila (%) e respectivos autovalores nas componentes 1 e 2 (linhas). CP1: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com os respectivos transectos na componente principal 1; CP2: autovalores das variáveis de sedimento (colunas) e das estações com as respectivas transectos na componente principal 2.

Distâncias	Cádmio	Areia	Silte	Argila	CaCO ₃	M.O.	CP1	CP2
INVDIST	1,95	37,30	55,81	6,89	22,67	6,97	0,03	0,11
INVINTER	1,19	45,85	49,01	5,13	35,54	9,19	0,02	0,11
INVPROX	1,38	42,32	51,38	6,30	13,83	5,96	0,15	0,15
OUTDIST	0,66	38,73	54,30	6,97	20,19	7,86	0,02	-0,06
OUTINTER	0,41	30,56	66,55	2,89	31,57	10,90	-0,37	0,13
OUTPROX	0,37	38,62	56,51	4,87	17,87	8,19	-0,05	0,09
PRIDIST	0,00	42,93	50,40	6,67	26,32	7,20	0,08	-0,21
PRIINTER	0,00	28,64	63,66	7,70	24,47	8,80	-0,19	-0,33
PRIPROX	0,00	47,39	45,90	6,72	22,29	5,20	0,23	-0,20
VERDIST	2,39	39,21	54,50	6,29	17,62	9,07	0,00	0,37
VERINTER	1,35	35,86	56,32	7,82	43,74	7,31	-0,04	-0,29
VERPROX	1,37	43,12	50,80	6,08	18,81	6,12	0,14	0,13
CP1	0,09	0,44	-0,48	0,24	-0,19	-0,45	-	-
CP2	0,46	0,12	-0,03	-0,38	-0,29	0,17	-	-

Discussão

Os sedimentos da região estudada demonstraram variação espacial, com sedimentos de diâmetros menores (argila e silte) associados ao maior teor de matéria orgânica, na parte interior (a montante) do que na parte mais ao exterior (a jusante). Tal padrão está de acordo com outros estudos realizados nesse setor da Baía Babitonga (Vieira *et al* 2008, Souza 2016), na região portuária do estuário de Paranaguá/PR (Machado & Sá 2020) e em outros estudos em estuários (Elis *et al.* 2015, Jesus *et al.* 2014, Choueri *et al.* 2008, Alexandre *et al.* 2006). A maior taxa de sedimentação e o enriquecimento de matéria orgânica em frações granulométricas mais finas justificam-se pela maior facilidade de adsorção de compostos orgânicos pela argila e pelo silte e por uma maior dificuldade de adsorção por espécies minerais tal qual a areia (Mater *et al.* 2004). Nos distanciamentos do Porto de São Francisco do Sul, maiores teores de areia e

argila estiveram presentes nos distanciamentos próximos e um maior teor de matéria orgânica e silte no distanciamento intermediário.

Ao analisar a presença de carbonatos nos sedimentos, não foi evidenciada variação sazonal, mas houve relação direta do seu aumento com a profundidade, representado pelo leito do canal da baía. Esse mesmo padrão foi identificado no estudo de Vieira *et al.* (2008), que ainda agrupou os sedimentos do local em duas classes de principal ocorrência com base na concentração de carbonatos: em sedimentos litoclásticos (carbonatos < 30%) e litobioclásticos (> 30% carbonatos < 50%).

Em relação aos distanciamentos do porto, não foi identificada relação direta do aumento da contaminação por cádmio em sedimentos com a proximidade do Porto de São Francisco do Sul. As concentrações de cádmio nos distanciamentos do porto variaram de 0,7 a 1,2 mg/kg. dos transectos de 0,8 a 1,07 mg/kg e nas estações foram de 1,77 mg/kg no verão e 1,57 mg/kg no inverno, 0,49 mg/kg no outono e 0,001 mg/kg na primavera, valores que em verão e inverno estiveram acima do valor legal permitido de 1,2 mg/kg para o Nível 1, onde o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota da Resolução CONAMA 454/2012 (para sedimento de água salina/salobra), mas abaixo do valor legal de 7,2 mg/kg para o Nível 2, valor acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota da Resolução CONAMA 454/2012. Uma outra comparação dos valores obtidos pode ser com os limites propostos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME), gerados a partir de um banco de dados (químicos e toxicológicos) disponíveis na América do Norte onde foi estabelecido um limite para cádmio de 0,6 mg/kg (*TEL-Threshold Effect Level*) onde abaixo deste limite não foram observados efeitos adversos à biota e um outro limite para o cádmio de 3,5 mg/kg (*PEL - Probable Effect Level*), que acima deste limite frequentemente ocorrem efeitos adversos à biota (Moraes *et al.* 2011). Em comparação com as concentrações determinadas no presente trabalho, estariam entre os dois limites, que ocasionalmente poderiam ocorrer efeitos adversos à biota, com exceção de primavera e outono. Os valores de cádmio do presente estudo reforçam aos valores identificados por Demori (2008), em um estudo temporal da concentração de metais em diversos setores da Baía Babitonga onde detectou uma concentração de cádmio de 0,8 mg/kg na região do canal de acesso. Em outros estudos sobre sedimentos de regiões estuarinas e portuárias foram identificados concentrações de cádmio de até 2,5 mg/kg em área de influência do Porto de Paranaguá (Paraná) (Sá 2003), de 0,5 a 1,19 mg/kg no Porto de Santos (São Paulo)

(Hortellani *et al.* 2005), de até 1,4 mg/kg no Porto de Mucuripi (Ceará) (Buruaem *et al.* 2012), de até 0,73 mg/kg no estuário do Cubatão (São Paulo) (Silva *et al.* 2006) e de 0,69 mg/kg na localidade de estaleiro no rio Maghna em Bangladesh (Índia) (Hassann *et al.* 2015).

Mesmo considerando o potencial de contaminação antrópica por cádmio proveniente de atividades portuárias (Jesus *et al.* 2014), os resultados desse trabalho indicam que as principais fontes da presença de cádmio nos sedimentos são das áreas interiores (montante) da Baía Babitonga. O trabalho de Souza (2016) com sedimentos superficiais em pontos da Baía Babitonga identificou a maior contaminação de sedimentos por metais no interior da baía relacionando ao interior do estuário ao maior teor de sedimentos finos e matéria orgânica que na parte externa (jusante da baía), o que corrobora com o presente trabalho. Estudos em outros locais também associaram a contaminação por cádmio em sedimentos com maior teor de matéria orgânica, maior teor de finos (silte e argila), ou ainda em áreas mais internas de estuários, tais como os estudos para caracterização de metais em sedimentos na área do Porto de Kirtania na bacia do Rio Subarnarekha (Manoj *et al.* 2012), no rio Hidon da Índia (Suthar *et al.* 2009), no Porto de Mucuripe (CE) (Moreira 2013), no estuário do Cubatão (Silva *et al.* 2006), no estuário de Iguapé-Cananeia (Azevedo & Salgado 2019) e no rio Atibaia em São Paulo (Dornfeld 2002). As atividades ligadas às indústrias, à agropecuária, à saúde e habitacional que estão fortemente presentes nas áreas circunvizinhas internas da Baía Babitonga, contribuem com a poluição das águas superficiais que compõem o complexo hídrico da baía através de despejos de esgotos domésticos, efluentes industriais, dejetos animais e pesticidas (Xavier & Maia 2008). Em particular, as indústrias do ramo metal-mecânico podem constituir com fontes importantes de contaminação por metais nos sedimentos, o que é corroborado pelos estudos de Souza (2016), Cruz *et al.* (2021), Demori (2008) e Bonatti *et al.* (2004). A contaminação de sedimento por metais tem também como principal fonte o impacto ligado à crescente industrialização e urbanização em uma série de outros estudos (Dornfeld, 2002; Suthar *et al.* 2009; Sá 2003; Manoj 2012; Azevedo & Salgado 2019; Choueri *et al.* 2008 e Jesus *et al.* 2014).

Foi identificada uma maior concentração de cádmio em verão e inverno, estações em que ocorreram maiores valores de precipitação, salinidade, pH e sólidos totais dissolvidos. Comportamento similar de maiores concentrações de cádmio no sedimento superficial coincidindo com as estações mais chuvosas (verão e inverno), foi identificado

por Silva *et al.* (2006) ao estudar a variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Em períodos de maior precipitação há uma contribuição maior das águas provenientes das bacias hidrográficas, contribuindo para o carregamento dos contaminantes urbanos, industriais e agropecuários (Dornfeld 2002). Além disto, mesmo que não estudado no presente trabalho, pode haver relação com sazonalidade das produções agrícola e industrial, tal qual identificado em um estudo da contaminação de metais em sedimentos superficiais na área costeira da ilha de Kutubdia em Bangladesh (Índia) (Doulah 2017), sendo importante identificar tais eventos como possíveis contribuintes para o aumento da contaminação por metais pesados nos sedimentos da Baía Babitonga. A inundação por águas pluviais através das bacias hidrográficas pode também interferir em diversos processos físicos e químicos que ocorrem nos ambientes aquáticos (Cunha & Calijuri 2008) e influenciar na adsorção ou ressobilização de metais e que, neste segundo caso, pode tornar estes metais biodisponíveis entrando na cadeia alimentar (Manoj *et al.* 2012; Rigueti *et al.* 2005; Suthar *et al.* 2009; Hasssn *et al.* 2015). O aumento da salinidade, pH e sólidos totais dissolvidos no verão acompanharam a tendência de aumento da concentração de cádmio e precipitação em verão e inverno. Na pesquisa sobre a variação espacial e temporal de metais-traço na área portuária do Estuário Lagoa dos Patos (RS), Barbosa (2006) identificou a correlação significativa e positiva entre a salinidade e cádmio. Na pesquisa sobre a contaminação de Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo na descarga de chorume no município de Dourados (MS), Rigueti *et al.* (2015) concluiu que o pH básico favorece a precipitação e complexação de metais, aumentando o conteúdo de metais no sedimento. Em um estudo na foz do Rio Amazonas o aumento da salinidade teve relação com o aumento de metais terra raras nos sedimentos (Sholkovits & Szymczak 2000 *apud* Silva 2006). Porém, o inverso foi identificado no estuário da costa de Hong Kong (China), Lau (2000) onde o aumento na salinidade promoveu maior solubilidade de metais, diminuindo a concentração de metais nos sedimentos.

Desta forma, o presente estudo sugere que a presença de cádmio nos sedimentos do setor do Baía Babitonga onde se encontra o Porto de São Francisco do Sul tem principal origem os setores mais internos da baía, onde estão presentes de forma mais próximas atividades industriais, agrícolas e urbanas. Em relação a geoquímica dos sedimentos o enriquecimento pelo metal cádmio é potencializado em períodos mais

chuvosos e pela presença de partículas menores e de matéria orgânica em sua composição. Apesar de poucos pontos de amostragem apresentarem valores acima de limites legais, estes ainda têm menor probabilidade de efeitos adversos à biota. A variabilidade dos parâmetros medidos entre as estações indica que as variações temporais são significativas e as condições físico-químicas de águas superficiais podem interferir na precipitação ou na solubilização de metais também agindo como mecanismos de variabilidade geoquímica temporal de sedimentos em um estuário. No entanto, nenhuma generalização única de variável pode ser conclusiva na tendência de contaminação, sugerindo que os processos, dinâmicas e mecanismos que afetam a contaminação de sedimentos na Baía Babitonga são complexos.

Referências

Alexandre MR, Huang Y & Madureira LAS. 2006. Avaliação dos compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, V. 20 (2): 208-218.

Alfredini PAE. 2014. Engenharia Portuária. São Paulo: Blucher.

Angonesi LG. 2005. Dinâmica de curto prazo da macrofauna bentônica em uma enseada estuarina da Lagoa dos Patos: efeitos antrópicos e mecanismos de persistência e resiliência. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

Azevedo JCR & Salgado LD. 2019. Variação espacial e temporal da biodisponibilidade de metais na região estuarina do complexo estuarino de Iguape-Cananéia, Sudeste do Brasil. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, V. 12 (3): 1043-1066.

Barbosa FG. 2006. Variações espaciais e temporais de nutrientes dissolvidos e metais traço na área portuária da cidade do Rio Grande (Estuário Lagoa Dos PatoS - RS). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geologia. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.

Barros VG, Martinelli LA, Oliveira Novais TM, Ometto JPHB & Zuppi GM. 2010. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, 408: 2226–2232.

Barros VG, Mas-Pla, J, Novais TO, Sacchi E & Zuppi GM. 2008. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science Direct Continental Shelf Research*, 28: 682–695.

Beck MW, Heck Júnior KL, Able KW, Childers DL, Eggleston DB, Gillanders BM, Halpern B, Hays CG, Hoshino K, Minello T J, Orth RJ, Sheridan PF & Weinstein MP. 2001. The Identification, Conservation, and Management of Estuarine and Marine Nurseries for Fish and Invertebrates. *BioScience*, 51(8): 633- 641.

Bonatti M, Furlan S, Manente S & Perin G. 2004. Estudo de Toxicidade de Sedimentos Marinhos da Baía de Babitonga - Brasil. *Journal of Coastal Research, Special Issue*: 39.

Botelho MLM. 2014. Atividades portuárias, os impactos ambientais e possíveis soluções. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Buruaem LM, Hortellani MA, Sarkis, JE, Costa-Lotufo LV & Abessa DM. 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, V. 64 (3): 479– 488.

Camargo MG. 2006. SYSGRAN: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2): 371-378.

Campos AEL, Nunes GS, Oliveira JCS & Toscano IAS. 2009. Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão. *Química Nova*, V 32 (4): 960-964.

Cardoso ES. 2012. Mar, pesca e aquicultura: elementos para o estudo de geografia do Brasil. Santa Maria: UFSM-GPET.

Choueri RB, Cesar A, Torres RJ, Abessa DMS, Morais RD, Nascimento MRL, Mozeto AA, Riba I & DelValls TA.. 2008. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72: 1824–1831

Clark RB. 2001. *Marine pollution*. Oxford: Oxford University Press.

Cremer MJ, Morales PRD & Oliveira TMN. 2006. *Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga*. Joinville: Ed. da UNIVILLE.

Cruz CA, Lorenzi L & Vieira CV. 2021. Variação geoespacial da concentração de chumbo em sedimentos superficiais em áreas adjacentes ao porto de um estuário subtropical in Melo Junior JC & Lorenzi (orgs). Editora Univille, Joinville – SC, 180 p: il.

Cruz MAS. 2012. *Avaliação da geoquímica dos sedimentos superficiais das nascentes do rio Subaé-BA*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente). Universidade Estadual de Feira de Santana.

Cunha DGF & Calijuri, MC. 2008. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do Vale Do Ribeira De Iguape, SP. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, V. 5 (2): 024-040

Day Jr JW, Hall CAS, Kemp WM. & Yáñez-Arancibia A. 1987. *Estuarine Ecology*. New York: John Wiley & Sons.

Dean RG. 1973. Heuristic models of sand transport in the surf zone. In: *First Australian Conference on Coastal Engineering: Engineering Dynamics of the Coastal Zone*. Australia: Institution of Engineers. p. 215.

Demori J. 2008. *Análise histórica da contaminação por metais pesados na Baía da Babitonga – SC*. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Itajaí.

Dornfeld CB. 2002. *Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto*

Grande (Americana, SP). Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Ellis JI, Hewitt JE, Clark D, Taiapa C, Patterson M & Sinner J. 2015. Assessing ecological community health in coastal estuarine systems impacted by multiple stressors. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 473: 176–187

Galehouse JS. Sedimentation analysis. 1971. In: Carver RE (Ed.). *Procedures in sedimentary petrology*. New York: Wiley Interscience. pp. 69-94.

Gomes MVT, Costa AS, Garcia CAB, Passos EA & Alves, JDPH. 2010. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. *Revista Química Nova*, 33(10): 2088-2092.

Goulart AF. 2008. O Porto de São Francisco do Sul e sua dinâmica regional catarinense. *Revista Nova Economia*: 18(1): 91-118.

Halpern, B. S., Selkoe, K. A., Micheli, F., Kappel, C. V. (2007). Evaluating and Ranking the Vulnerability of Global Marine Ecosystems to Anthropogenic Threats. *Conservation Biology*, 21(5), 1301–1315.

Hartmann C & Schettini CAF. 1991, Aspectos hidrológicos na desembocadura da Laguna dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 21(4): 371-377.

Hassan M, Mirza ATM, Rahman T, Saha B & Kamal AKI. 2015. Status of Heavy Metals in Water and Sediment of the Meghna River, Bangladesh. *American Journal of Environmental Sciences*. 11 (6): 427-439

Hobbie JE. 2000. *Estuarine science: a synthetic approach to research and practice*. Washington: Island Press.

Hortellani MA, Sarkisa JES, Bonetti J & Bonetti C. 2005. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos – São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, V. 16 (6): 1140–1149.

Jesus HC, Costa EA, Mendonça ASF & Zandonade E. 2014. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, V. 27 (3): 378-386

Kennish, M.J. 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ. Conserv.* V.29 (1): 78-107

Kjerfve B, Miranda LB & Castro BM. 2002. *Princípios de oceanografia física de estuários*. São Paulo: EDUSP.

Kumar B, Manoj K & Padny PK. 2012. Characterisation of Metals in Water and Sediments of Subarnarekha River along the Projects' Sites in Lower Basin, India. *Universal Journal of Environmental Research and Technology* V. 2 (5): 402-410

LAMBERTH, S. J. DRAPEAU, L. BRANCH G.M. 2009. The effects of altered freshwater inflows on catch rates of non-estuarine-dependent fish in a multispecies nearshore linefishery. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 84(4): 527–538.

Landrigan PJ, Stegeman JJ, Fleming LE, Allemand D, Anderson DM, Backer LC, Brucker-Davis F, Chevalier N, Corra L, Czerucka D, Bottein M, Demeneix B, Depledge M, Deheyn DD, Dorman CJ, Fénelon P, Fisher S, Gaill F, Galgani F, Gaze WH, Giuliano L, Grandjean P, Hahn ME, Hamdoun A, Hess H, Judson B, Laborde A, McGrade J, Mu J, Mustapha A, Neira M, Noble RT, Pedrotti ML, Reddy C, Rocklöv J, Scharler UM, Shanmugam H, Taghian G, van de Water JAJM, Vezzulli L, Weihe P, Zeka A, Raps H & Rampal P. 2020. Human health and ocean pollution. *Annals of Global Health*. 86 (1): 151-164.

Lau SSS. 2000. *Water Res.* 34 (2): 387 - 394

Lee SV & Cundy AB. 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53(5): 619-636.

Legendre P & Legendre L. 2012. *Numerical Ecology*. Amsterdam: Elsevier.

Likens G. 1992. *An ecosystem approach: its use and abuse*. Germany: Ecology Institute.

Lima EAM. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio botafogo, Pernambuco*. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Federal de Pernambuco.

Lotze, HK; Lenihan, KS; Bourque, BJ; Bradbury, RH; Cooke, RG; Kay, MC; Kidwell, SM; Kirby, MX; Peterson, CH; Jackson, JBC. 2006. Depletion, degradation and recovery potential of estuaries and coastal seas. *Science*. 312 (5781): 1805 – 1809

Machado EC & Sá F. 2020. A qualidade dos sedimentos na área de influência das atividades do Porto De Paranaguá, PR.: elementos traço e contaminantes orgânicos. Associação Brasileira de Estudos do Quaternário. Disponível http://abequa.org.br/trabalhos/0308_eunice_machado.pdf

Manoj K, Kumar B & Padhy PK. 2012. Characterisation of Metals in Water and Sediments of Subarnarekha River along the Projects' Sites in Lower Basin, India. *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, V. 2 (5): 402-410.

Marcovecchio J. 2000. Overview on land-based sources and activities affecting the marine, coastal and associated freshwater environment in the Upper Southwest Atlantic Ocean. *UNEP Regional Seas Reports and Studies*, V. 170

Marcovecchio J & Ferrer L. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the bahia blanca estuary, Argentina. *Jornal of Coastal Research*, 21(4): 826-834.

Marinha do Brasil. 2011. Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil. IBGE – Diretoria de Geociências, Rio de Janeiro.

Mater L, Alexandre MR, Hansel AH & Madureira LAS. 2004. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, V. 15 (5): 725-734.

Mattos PR. 2014. Distribuição espaço temporal da macrofauna em um baio estuário urbanizado subtropical: variações ambientais e impactos antropogênicos. Tese de Doutorado. Universidade do Vale do Itajai. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Itajai.

Martins CC, Cabral AC, Cintra-Barbosa CT, Dauner ALL & Souza FM. 2014. An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Environmental Pollution*, V. 188: 71-80.

McLaren P & Bowles L. 1985. The effects of sediment transport on grain-size distributions. *Journal Sedimentary Petrology*, 55(4): 457-470.

Melo OT. 1998. Comportamento biogeoquímico de nutrientes do estuário do Rio Bacanga, Ilha de São Luiz-MA. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica), Universidade Federal da Paraíba.

Moraes GM, Mortatti J & Lopes RA. 2011. Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Geociências*, V. 41(3): 463-471.

Moreira LB. 2013. Avaliação de risco ecológico da contaminação de sedimentos e material dragado na região do Porto do Mucuripe-CE através de métodos ecotoxicológicos. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais), Universidade Federal do Ceará.

Noernberg MA, Rodrigo PA & Luersen DM. 2020. Seasonal and fortnightly variability of the hydrodynamic regime at Babitonga Bay, Southern of Brazil. *Regional Studies in Marine Science*, V. 40 (2020) 101518.

Oliveira TMND, Ribeiro JMG, Barros VG, Simm M, de Mello YR, & Zeh KK. 2017. *Bacias hidrográficas da região de Joinville: gestão e dados*. Joinville: Editora da Univille.

Pereira FJ, Spillere LC & Schettini CAF. 2003. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica*, 25(1): 11-20.

Pereira JC, Guimarães-Silva AK, Nalini Júnior HA, Pacheco-Silva É & Lena JCD. 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, 30 (5): 1249-1255.

Perillo GM, Syvttski J P. 2010. Mechanisms of sediment retention in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 87, n. 2, p. 175-176.

Pinho JLS. 2006. Modelação da hidrodinâmica e dinâmica sedimentar no estuário do rio Cávado. Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil Guimarães, Portugal. 2006.

- Pomerol C, Lagabrielle Y, Renard M, & Guillot S. 2013. Princípios de geologia: técnicas, modelos e teorias. 14. Ed. Porto Alegre: Bookman.
- Pritchard DW. 1967. What is an estuary: physical standpoint. In: LAUFF, G.H. (ed.) Estuaries. Washington: American Association for the Advancement of Science.
- Riguetti PF, Cardoso CAL, Cavalheiro AA, Lenzi E, Fiorucci AR, & Silva MS. 2015. Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados, MS, Brasil. *Revista Ambiente & Água*. 10 (1). 153-163.
- Roberts DA. 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International*, 40: 230–243.
- Ruppenthal JE. 2013. Toxicologia. Universidade Federal de Santa Maria. Rede e-Tec Brasil.
- Sá F. 2003. Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no complexo estuarino da Baía de Paranaguá (PR). Dissertação de Mestrado em Geologia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.
- Santos RF. 2004. Planejamento ambiental: teoria e prática. São Paulo: Oficina dos Textos.
- Schiavetti A & Camargo AFM. 2002. Conceito de Bacias Hidrográficas: teorias e aplicações. Ilheus: Editus.
- Sholkovits E & Szynszak R. 1988. *Environ. Sci. Technol.* 32: 327.
- Silva GS. 2014. Estudo geoquímico de sedimentos fluviais e estuarinos do Rio Subaé – BA. Dissertação (Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas), Universidade Federal do Recôncavo Bahiano.
- Silva LS, Matos RHR, Kristosch & Machado W. 2006. Variabilidade Espacial e Sazonal da Concentração de Elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Química Moderna*, V. 29 (2): 256-263.
- Sousa VA. 2015. Níveis de cádmio no solo e na água de consumo em Buriticupu, MA. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro.

Souza FM. 2016. Efeitos da contaminação por metais na macrofauna bêntica de ambientes estuarinos. Tese (Doutorado em Sistemas Costeiros e Oceânicos), Universidade Federal do Paraná.

Souza FM,, Gilbert ER, Brauko KM, Lorenzi L, Machado EC, & Camargo M. 2019. Relações entre a estrutura das comunidades macrobênticas estuarinas e múltiplos estressores ambientais.

Suguio K. 1973. Introdução à sedimentologia. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

Suthar S, Nema AK, Chabukdhara M & Gupta SK. 2009. Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges. *Journal of Hazardous Materials*, 171: 1088–1095

Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK & Dwayne J Sutton DJ. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*. 101:133-164. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6.

Underwood AJ. 1997. Experiments in ecology: their logical design and interpretation using analysis of variance. Cambridge: Cambridge University Press.

Veado LD. 2008. Variação espaço-temporal do zooplâncton do baixo estuário do rio Itajaí-Açu, SC. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Universidade do Vale do Vale do Itajaí.

Veronez Júnior P, Bastos AC & Quaresma VS. 2009. Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27 (4): 609-624.

Xavier WG & Maia AG. 2008. A Baía da Babitonga e a formação sócio-espacial do norte e nordeste catarinense. V Seminário da Associação Nacional de Pesquisa e Pós Graduação em Turismo. Belo Horizonte, MG.

Vieira CV, Horn Filho N., Bonetti CVDH. & Bonetti J. 2008. Caracterização morfossedimentar e setorização do complexo estuarino da baía da Babitonga/SC. *Boletim Paranaense de Geociências*, 62-63: 85-105.

Vieira S. 2010. Bioestatística: tópicos avançados. 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier.

Wu H, Liao Q, Chillrud SN, Yang Q, Huang L, Bi J, Yan B. 2016. Environmental Exposure to Cadmium: Health Risk Assessment and its Associations with Hypertension and Impaired Kidney Function. *Scientific Reports*. 6:29989 | DOI: 10.1038/srep29989

CONCLUSÃO GERAL

Os objetivos deste trabalho foram: (a) determinar os valores das propriedades físico químicas da coluna d'água; (b) determinar as concentrações de matéria orgânica, carbonato de cálcio e tamanhos dos grãos nos sedimentos superficiais; (c) avaliar as presenças dos metais cádmio, mercúrio e chumbo nos sedimentos superficiais de áreas adjacentes a um porto da Baía Babitonga; (d) determinar a variação espacial das concentrações de chumbo; (e) determinar a variação espacial e temporal das concentrações de cádmio; e (f) relacionar as concentrações dos metais com as variáveis da coluna d'água e do sedimento superficial.

Com base nos resultados a presença de mercúrio no setor da Baía Babitonga estudado não é significativa, se encontrando dentro do valor mínimo de detecção do equipamento de ensaio de até 0,001 mg/kg e abaixo do limite da resolução brasileira vigente (CONAMA) e abaixo dos valores TEL e PEL. Os valores de chumbo e cádmio nos pontos de coleta em primavera se apresentaram abaixo do limite da resolução brasileira vigente (CONAMA) e abaixo dos valores TEL e PEL. Quando considerados os valores médios dos pontos em todas as estações, os valores de cádmio se apresentaram abaixo para a maioria dos pontos e dentro para alguns pontos, entre os limites Nível 1 e Nível 2 da resolução brasileira vigente (CONAMA), e os limites TEL e PEL (CCME).

A presença dos metais chumbo e cádmio em sedimentos no setor da baía estudado não apresentou principal relação com as operações do Porto de São Francisco do Sul. Apoiado por outros estudos na Baía Babitonga, as principais origens da presença dos metais são relacionadas às águas de drenagem fluvial e bacias hidrográficas circunvizinhas impactadas pelas atividades humanas em áreas adjacentes ao interior da baía (industriais, urbanas e agrícolas).

Os sedimentos no setor estudado têm a característica de se apresentarem com diâmetros menores no interior da baía (montante), justificado pela carga fluvial e de drenagem e a maior ação das marés de enchente. As maiores porcentagens de carbonato estão relacionadas com os sedimentos arenosos e as maiores porcentagens de matéria orgânica estão relacionadas a sedimentos finos. O enriquecimento de matéria orgânica

em frações granulométricas mais finas se deve pela maior facilidade de adsorção de compostos orgânicos pela argila e pelo silte e por uma maior dificuldade de adsorção por espécies minerais tal qual a areia. A maior presença de carbonatos também se relacionou com o aumento da profundidade, sendo mais presentes no leito do canal da baía. Junto a esta relação de sedimentos com diâmetros menores e um maior teor de matéria orgânica, foi associada uma maior concentração dos metais.

Na análise temporal da presença de cádmio, o enriquecimento pelo metal é potencializado em períodos mais chuvosos indicando que as variações temporais são significativas. Da mesma forma as condições físico-químicas de águas superficiais variaram e interferem no conteúdo e na precipitação de metais. O volume de água doce recebida nos estuários através das bacias hidrográficas altera propriedades da coluna d'água e a dinâmica de formação do conteúdo de metais contaminantes nos sedimentos. O pH mais básico e o aumento da salinidade identificados nos períodos mais chuvosos, favorecem a precipitação e complexação de metais, aumentando o conteúdo de metais no sedimento. Ao apresentar análise comparativa com outros estudos, este trabalho identifica que a contaminação dos sedimentos pode ser instável sob determinadas condições químicas da água, com a potencial remobilização de metais para o sistema. Elementos catiônicos como o cádmio tendem a ser mais móveis e biodisponível em condições ambientais de menor pH. Alterações temporais da produção industrial e agrícola podem contribuir com o aumento de metais nos sedimentos.

Ao final deste trabalho percebe-se que o setor estudado: não tem presença do metal mercúrio, a presença dos metais chumbo e cádmio estão abaixo dos limites legais, a presença destes metais não demonstra relação principal com as atividades da operação do Porto de São Francisco do Sul e que há grande potencial de estudos que possam colaborar com o entendimento da complexidade dos processos, dinâmicas e mecanismos que afetam a contaminação por metais em sedimentos na Baía Babitonga.

Reforça-se que a presença de mercúrio no setor da Baía Babitonga estudado, em todas as estações, se encontrou até 0,001 mg/kg, abaixo do limite da resolução brasileira vigente (CONAMA) que estabelece os valores para o metal mercúrio é de 0,3 mg/kg para o Nível 1 e de 1,0 mg/kg para o Nível 2. Os valores de chumbo na estação primavera se apresentaram abaixo do limite da resolução brasileira vigente (CONAMA) que estabelece o valor máximo de 46,1 mg/kg para o Nível 1 e de 218 mg/kg para o nível 2. Os valores de cádmio, considerando todas as estações, se apresentaram abaixo para a maioria dos

pontos e dentro para alguns pontos, entre os limites Nível 1 (máximo de 1,2 mg/kg) e Nível 2 (máximo de 7,2 mg/kg) da resolução brasileira vigente (CONAMA).

Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 22/09/22.

1. Identificação do material bibliográfico: Tese () Dissertação () Trabalho de Conclusão

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: César Adriano da Cruz

Orientador: Luciano Lorenze Coorientador: _____

Data de Defesa: 06/09/22

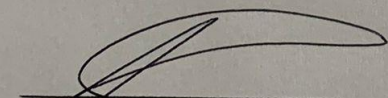
Título: Variação das Concentrações de Cádmio em sedimentos superficiais de uma área portuária na Baía Babitonga.

Instituição de Defesa: Univille

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral Sim () Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.


Assinatura do autor

Joinville, 22/09/22
Local/Data