

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

ALINE MOREIRA DE TOLEDO

AValiação de parâmetros físico-químicos na baía de
JACUECANGA – ANGRA DOS REIS – RJ

VOLTA REDONDA
2021

ALINE MOREIRA DE TOLEDO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA BAÍA DE
JACUECANGA – ANGRA DOS REIS – RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Danielle da Costa Rubim Messeder dos Santos

Coorientadora: Prof.^a. Dr.^a. Denise de Castro Bertagnolli

Volta Redonda, RJ

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

T649a Toledo, Aline Moreira de
Avaliação de parâmetros físico-químicos na Baía de Jacuecanga-Angra dos Reis-RJ / Aline Moreira de Toledo ; Danielle da Costa Rubim Messeder dos Santos, orientadora ; Denise de Castro Bertagnolli, coorientadora. Volta Redonda, 2021.
105 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PGTA.2021.m.08544538657>

1. Água do mar. 2. Análises físico-químicas. 3. Contaminantes. 4. Elementos tóxicos. 5. Produção intelectual. I. Santos, Danielle da Costa Rubim Messeder dos, orientadora. II. Bertagnolli, Denise de Castro, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

ALINE MOREIRA DE TOLEDO

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA BAÍA DE
JACUECANGA – ANGRA DOS REIS – RJ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental

Volta Redonda, 26 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Danielle da Costa Rubim Messeder dos Santos – UFF
Orientadora



Prof.^a Dr.^a Izabel de Oliveira da Mota – UniFOA



Prof. Dr. Thiago Simonato Mozer – UFF

Volta Redonda
2021

DEDICATÓRIA

À minha mãe que sempre incentivou e ajudou a chegar nessa etapa!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças nos momentos mais difíceis e disposição para seguir e me proporcionar essa vitória.

Às minhas orientadoras Prof^a Dr^a Danielle Rubim e Prof^a Dr^a Denise Bertagnolli por serem tão generosas, amigáveis, competentes e por acreditarem na pesquisa que propus a fazer. Mesmo com todos os empecilhos, conseguimos realizar esse trabalho. Obrigada por todo ensinamento e oportunidade, tenho gratidão eterna. Vocês foram super!

Ao PGTA pelo ensinamento e lapidação na minha formação intelectual e acadêmica, especialmente pelo Prof. Dr. Wellington Kiffer, que foi fundamental para chegarmos até aqui. Agradeço também ao Prof. Dr. Carlos Eduardo por contribuir com a sonda para realizar as medições em campo e a todos os professores do programa que fizeram parte disso.

Aos meus colegas de turma, em especial aos amigos Paula, Amanda e Neto. Muito obrigada por cada contribuição.

À Igara Consultoria por toda ajuda durante esses anos e pelos equipamentos. Júlio, Beto e Diego, obrigada pela oportunidade, pelo incentivo e por sempre acreditarem que eu conseguiria finalizar esta etapa.

Aos meus amigos Daniel, Guto e Cíntia o meu muito obrigada pela ajuda no campo e por todo apoio logístico, ao Carlos Rangel e ao Wanderson pelo incentivo e apoio ao longo desse percurso.

À minha família, por entender a minha ausência nesse período.

“Tudo surgiu da água
Tudo é mantido pela água”

(Goethe)

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos é um tema de considerável relevância e encontrada com frequência em inúmeros estudos. Em decorrência do crescimento desordenado, a geração de resíduos sólidos de maneira descontrolada e sem destinação adequada, tem aumentado vultuosamente. Somado a isso, o lançamento de efluentes sem tratamento devido à expansão das indústrias nas faixas litorâneas interfere nos ambientes marinhos, tornando perceptível a presença de elevadas concentrações de elementos tóxicos nestes ambientes. A existência de metais que advém do intemperismo das aflorações e do costão rochoso é essencial para a dinâmica do ecossistema, no entanto quando presentes em elevadas concentrações, causam efeitos negativos e tornam-se contaminantes do meio aquático. Para avaliar a dinâmica e a biodisponibilidade dos elementos na coluna d'água é crucial a análise das concentrações totais dos metais no meio, assim como de parâmetros físico-químicos para a avaliação da qualidade das águas. Neste trabalho foi estimado o potencial de poluição quanto à presença de elementos tóxicos (chumbo, cádmio, cromo, manganês, níquel e zinco) e outros parâmetros como oxigênio dissolvido, temperatura, pH, transparência e salinidade, em cinco praias localizadas na Baía de Jacuecanga, Angra dos Reis – RJ: de Jacuecanga, da Égua, de Monsuaba, do Paraíso e da Biscaia. As análises realizadas indicaram que as concentrações dos elementos químicos em todas as praias ficaram acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA N.º 357 de 2005, sendo que os maiores teores encontrados (mg L^{-1}) foram na Praia de Jacuecanga, na coleta de inverno (Cd: 1,66, Cu: 3,29; Cr: 7,21; Pb: 2,70; Mn: 1,26; Ni: 2,07; Zn: 1,14 mg L^{-1}), seguido pela Praia da Biscaia (Cd: 1,31; Cu: 2,66; Cr: 5,95; Pb: 2,76; Mn: 1,33; Ni: 1,74; Zn: 1,01 mg L^{-1}). Já os parâmetros físico-químicos pH, salinidade e transparência apresentaram resultados satisfatórios. Em contrapartida, o oxigênio dissolvido apresentou irregularidade nas coletas de verão. Sendo assim, diante deste estudo, pode-se perceber que o mapeamento dos parâmetros permitiu a obtenção de um diagnóstico das condições ambientais da localidade em estudo, no entanto ainda serão necessárias outras análises para conclusões mais amplas sobre a qualidade das águas.

Palavras-chave: Água do mar, Análises físico-químicas, Contaminantes, Poluição, Elementos tóxicos.

ABSTRACT

Pollution of water resources is a topic of considerable relevance often found in numerous studies. As a result of disordered growth, the uncontrolled and uncontrolled solid waste generation has increased significantly. Added to this, the release of untreated effluents due to the expansion of industries in coastal strips interferes with marine environments, making the presence of high concentrations of toxic elements noticeable in these environments. The existence of metals that come from the weathering of outcrops and rocky shore is essential for the dynamics of the ecosystem, however, when present in high concentrations, they cause negative effects and become contaminants in the aquatic environment. To assess the dynamics and bioavailability of the elements in the water column, it is crucial to analyze the total concentrations of metals in the medium, as well as the physicochemical parameters for evaluating the quality of the water. In this work, the pollution potential was estimated regarding the presence of toxic elements (lead, cadmium, chromium, manganese, nickel and zinc) and other parameters such as dissolved oxygen, temperature, pH, transparency and salinity, in five beaches located in Jacuecanga Bay, Angra dos Reis – RJ: Jacuecanga, Égua, Monsuaba, Paraíso and Biscaia. The analyzes carried out indicated that the concentrations of chemical elements on all beaches were above the limit established by CONAMA Resolution No. 357, with the highest values (mg L^{-1}) being at Jacuecanga Beach, in the winter collection inverno (Cd: 1,66, Cu: 3,29; Cr: 7,21; Pb: 2,70; Mn: 1,26; Ni: 2,07; Zn: 1,14 mg L^{-1}), and them at Biscaia Beach (Cd: 1,31; Cu: 2,66; Cr : 5,95; Pb: 2,76; Mn: 1,33; Ni: 1,74; Zn: 1,01 mg L^{-1}) The physical-chemical parameters pH, salinity and transparency showed satisfactory results. On the other hand, dissolved oxygen showed irregularity in summer collections. Thus, in view of this study, it can be seen that the mapping of the parameters allowed for a diagnosis of the environmental conditions of the location under study to be obtained, however, further analyzes are needed for broader conclusions about water quality.

Keywords: Sea water, Physical-chemical analysis, Contaminants, Pollution, Toxic elements.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Disponibilidade hídrica no Brasil p. 21
- Figura 2 - Esquema de disco de Secchi para medição da transparência, p. 44
- Figura 3 - Esquema das partes principais de um ICP OES, p. 46
- Figura 4 - Mapas de localização da área a ser estudada, p. 49
- Figura 5 - Baía de Jacuecanga, p. 51
- Figura 6 - Taxa de renovação após 90 dias de simulação para o verão, p. 52
- Figura 7 - Taxa de renovação após 90 dias de simulação para o inverno, p. 53
- Figura 8 - Área de estudo com a localização dos pontos determinados, p. 54
- Figura 9 - pHmetro utilizado na análise in situ., p. 56
- Figura 10 - Oxímetro digital utilizado na análise in situ., p. 57
- Figura 11 - Refratômetro utilizado in situ, p. 57
- Figura 12 - Disco de Secchi para medir transparência in situ, p. 58
- Figura 13 - Imagem de satélite da localização da Praia de Jacuecanga, p. 61
- Figura 14 - Imagem de satélite da localização da Praia da Égua, p. 62
- Figura 15 - Imagem de satélite da localização da Praia de Monsuaba, p. 63
- Figura 16 - Imagem de satélite da localização da Praia do Paraíso, p.63
- Figura 17 - Imagem de satélite da localização da Praia da Biscaia, p. 64
- Figura 18 - Concentrações dos elementos tóxicos na Praia de Jacuecanga, p. 77
- Figura 19 - Concentrações dos elementos tóxicos na Praia da Égua, p. 78
- Figura 20 - Concentrações dos elementos tóxicos na Praia de Monsuaba, p. 80
- Figura 21 - Concentrações dos elementos tóxicos na Praia do Paraíso, p. 81
- Figura 22 - Concentrações dos elementos tóxicos na Praia da Biscaia, p. 82

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Composição da água do mar com os elementos e suas concentrações, p. 24
- Tabela 2 -Parâmetros de qualidade da água salina para águas de diferentes classes, p. 26
- Tabela 3 -Recomendações quanto ao tipo de frasco, forma de preservação e prazo de execução de análise para cada parâmetro, p. 40
- Tabela 4 - Reagentes utilizados no estudo bem como suas principais características, p. 53
- Tabela 5 - Pontos amostrais, p. 55
- Tabela 6 - Condições de operação do ICP OES, p. 59
- Tabela 7 - Linhas espectrais de cada metal, p. 60
- Tabela 8 - Temperatura medida na coluna d'água das praias em estudo, p. 65
- Tabela 9 - Valores de pH medidos na coluna d'água das praias em estudo, p. 67
- Tabela 10 - Resultado do oxigênio dissolvido na coluna d'água das praias em estudo, p. 68
- Tabela 11 - Resultados de salinidade na coluna d'água das praias em estudo, p. 70
- Tabela 12 - Resultado da transparência na coluna d'água das praias em estudo, p. 71
- Tabela 13 - Concentrações de metais pesados dissolvidos na água do mar em comparação com aquelas em algumas outras regiões do mundo e no Brasil (mg L⁻¹), p. 73
- Tabela 14 - Quantificação dos metais nas praias estudadas, p. 75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BHC	Hexacloreto de Benzeno (do inglês, <i>Benzene Hexachloride</i>)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESEC	Estação Ecológica
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (do inglês, <i>Food and Agriculture Organization</i>)
FIRJAN	Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICPOES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
OD	Oxigênio dissolvido
ODM	Objetivos de Desenvolvimento do Milênio
ONU	Organização das Nações Unidas
PCBs	Bifenilas Policloradas (do inglês, <i>Polychlorinated Biphenyls</i>)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMAR	Prefeitura Municipal de Angra dos Reis
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
ppb	Partes por bilhão

ppm	Partes por milhão
ppt	Partes por trilhão
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
TEBIG	Terminal Baía de Ilha Grande
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

SUMÁRIO

- 1 INTRODUÇÃO, p. 17

- 2 OBJETIVOS, p. 19
 - 2.1 OBJETIVO GERAL, p. 19
 - 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p.19

- 3 REVISÃO DA LITERATURA, p. 20
 - 3.1 DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA, p. 20
 - 3.1.1 Água e Saneamento Básico, p. 20
 - 3.1.2 Classificação das Águas, p. 23
 - 3.1.3 Água do mar ou salina, p. 24
 - 3.1.4 Parâmetros de Qualidade da Água do Mar, p. 25
 - 3.2 POLUIÇÃO HÍDRICA, p. 26
 - 3.2.1 Poluição da Água do Mar, p. 28
 - 3.2.2 Metais Pesados x Elementos Tóxicos, p. 31
 - 3.2.2.1 Elementos tóxicos e suas relações com o meio ambiente, p. 34
 - 3.2.2.2 Cádmio - (Cd), p. 34
 - 3.2.2.3 Chumbo - (Pb), p. 35
 - 3.2.2.4 Cobre - (Cu), p. 35
 - 3.2.2.5 Cromo - (Cr), p. 36
 - 3.2.2.6 Manganês - (Mn), p. 37
 - 3.2.2.7 Níquel - (Ni), p. 37
 - 3.2.2.8 Zinco - (Zn), p. 37
 - 3.3 COLETA, PRESERVAÇÃO E TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUA SALINA, p. 38
 - 3.3.1 Caracterização Físico-química, p. 40
 - 3.3.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH) e Temperatura, p. 40
 - 3.3.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD), p. 41
 - 3.3.1.3 Salinidade, p. 42
 - 3.3.1.4 Transparência, p. 43
 - 3.3.2 Quantificação de Metais em Água do Mar, p. 44
 - 3.3.2.1 ICP OES, p. 45

4 MATERIAIS E MÉTODOS, p. 48

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO, p. 48

4.1.1 Mapeamento Histórico e Situação da Área de Estudo, p. 49

4.1.2 Circulação Hidrodinâmica, p. 51

4.2 REAGENTES, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS, p. 53

4.3 PREPARO DOS FRASCOS DE COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS, p. 54

4.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA, p. 55

4.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA, p. 56

4.5.1 pH e Temperatura, p. 56

4.5.2 Oxigênio Dissolvido, p. 56

4.5.3 Salinidade, p. 57

4.5.4 Transparência, p. 58

4.6 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR, p. 59

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 61

5.1 DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA, p. 61

5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICO, p. 64

5.2.1 Temperatura, p.65

5.2.2 pH, p. 66

5.2.3 Oxigênio Dissolvido (OD), p. 68

5.2.4 Salinidade, p. 69

5.2.5 Transparência, p. 71

5.3 ELEMENTOS TÓXICOS, p. 72

5.3.1 Concentrações dos elementos tóxicos nas praias estudadas, p.76

6 CONCLUSÃO, p. 86

7.REFERÊNCIAS, p. 87

8 APÊNDICES, p. 100

A.1 Curva analítica do cádmio, p. 100

A.2 Curva analítica do chumbo, p. 100

A.3 Curva analítica do cobre, p. 101

A.4 Curva analítica do manganês, p. 101

A.5 Curva analítica do níquel, p.102

A.6 Curva analítica do zinco, p.102

B.1 Coleta realizada no verão, p. 103

B.2 Coleta realizada no inverno, p. 104

9 ANEXO, p. 105

1- INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais do mundo contemporâneo são, em sua grande maioria, gerados por ações antrópicas relacionadas ao consumo de grandes quantidades de recursos naturais e geração de resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos), bem como sua disposição inadequada no solo ou em corpos hídricos.

A gestão deficitária dos resíduos nas grandes cidades do Brasil é preocupante, especialmente entre os municípios litorâneos, cujos impactos sobre os recursos naturais e acerca da qualidade de vida são potencializados pela falta de políticas públicas e pelo crescente adensamento populacional, o que promove a ruptura de processos importantes em diferentes ecossistemas.

Segundo dados de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, cerca de 26,6% da população brasileira habita em municípios da zona costeira (IBGE, 2010). E são essas áreas que passaram e passam por um processo de ocupação desordenada ao longo dos anos, o que trouxe consigo diferentes conflitos ambientais. A ocupação desordenada nas áreas de zona costeira é oriunda do crescimento populacional, bem como da expansão econômica (COSTA, 2014).

O descarte de poluentes no meio ambiente está fortemente associado a diferentes tipos de atividades humanas, de origem doméstica e industrial. Estes poluentes podem ser retidos pelos sedimentos ou mobilizados em soluções associadas a mecanismos biológicos e químicos, que podem contaminar os corpos hídricos e a biota, causando sérios impactos aos ecossistemas (AKCAY, ORGUZ, KARAPIRE, 2003; GISMERA *et al.*, 2003; PAGNANELLI *et al.*, 2004; CUNHA, 2017).

Nas últimas décadas, o rápido avanço da indústria e da agricultura levou ao aumento da poluição por metais pesados ou elementos tóxicos, representando um risco ambiental significativo para todos os organismos vivos, incluindo o homem (YI; YANG; ZHANG;, 2011; ARANTES *et al.*, 2016).

A presença de elementos tóxicos no meio ambiente pode estar relacionada com os aspectos naturais, normalmente associados a fenômenos como atividade vulcânica, intemperismo das rochas, mas também pelas ações antropogênicas, via fertilização dos solos, no uso de agroquímicos no controle de pragas, no descarte inadequado de efluentes industriais, no derramamento de óleo, na descarga de esgotos domésticos não tratados, na

exploração de minérios, na deposição atmosférica, entre outras (YANG *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019).

Outro fator que contribui para o agravamento da qualidade das águas é o crescimento demográfico desordenado. Com relação a este estudo tem-se como exemplos, as moradias inadequadas construídas nas proximidades do Rio Jacuecanga e os possíveis lançamentos de esgoto doméstico nos corpos de água, que diminuem as taxas de oxigênio dissolvido, aumentam a turbidez, alteram o pH do ambiente, mudam nas condições ideais para a sobrevivência dos organismos vivos e afeta a saúde humana (D'ANGELO, 2011).

A Baía de Jacuecanga – sub baía da Baía da Ilha Grande, na Região Sudeste do Brasil sofre com diversas externalidades negativas, especialmente com o exponencial adensamento populacional e com algumas atividades industriais, as quais emitem poluentes. Ressalta-se que as condições hidrodinâmicas e sedimentares deste ambiente favorecem para que a região se torne um depósito receptor de poluentes derivados da porção continental que circunda a Baía.

Nesse cenário, o presente trabalho tem como principal objetivo verificar a presença de elementos tóxicos e avaliar alguns parâmetros físico-químicos que influenciam na poluição aquática da Baía de Jacuecanga em Angra dos Reis -RJ.

2- OBJETIVOS

2.1- OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade da água da Baía de Jacuecanga (Angra dos Reis – RJ) de cinco sistemas praias quanto à presença de elementos tóxicos e parâmetros físico-químicos.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os parâmetros físico-químicos in situ (oxigênio dissolvido, temperatura, pH, transparência e salinidade);
- Quantificar os elementos cádmio, chumbo, cromo, manganês, níquel e zinco nas estações verão e inverno;
- Avaliar os parâmetros analisados, bem como sua distribuição espacial e sazonal com características, hidrodinâmicas e biogeoquímicas da Baía de Jacuecanga;
- Comparar os resultados obtidos com a Legislação Brasileira via Resolução CONAMA N° 357/2005.

3- REVISÃO DA LITERATURA

3.1- DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA

O planeta Terra é basicamente formado por água, onde em apenas 29% da superfície terrestre não se encontra a substância, o que representa um volume total de aproximadamente 1,4 bilhões de km³, equivalentes a $1,4 \times 10^{15}$ litros. No entanto, menos de 3% desse volume está disponível para o consumo humano, uma vez que 97,24% da água do planeta encontra-se nos oceanos em forma de água salgada, ao passo que outros 2,14% ficam em geleiras e calotas polares. Por fim, apenas 0,623% estão acessíveis ao consumo humano e essa água é encontrada na forma de lagos e rios, na atmosfera como vapor d'água e também como água subterrânea (ONU, 2019).

Os oceanos desempenham um papel importantíssimo na manutenção do clima da terra, pois são responsáveis pelo maior volume de evaporação da água para a atmosfera, além de absorverem o calor da radiação solar (GRASSI, 2018).

O Brasil detém o maior potencial de recursos hídricos do mundo, por intermédio das bacias do Amazonas, São Francisco e Paraná, que cobrem 72% do território, onde somente a bacia Amazônica concentra 73% do volume de água doce do País (SILVA, 2013).

O uso da água pelos seres humanos é 2,5 vezes maior do que o volume de água disponível naturalmente em todos os rios, só no setor agrícola, o consumo é cerca de 70% da água doce de qualidade e, desse total, 60% são desperdiçados, segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), por evaporação e percolação (escoamento por um meio poroso) e a indústria utiliza 20% e o consumo humano direto é responsável pelos 8% restantes da água consumida (MORAES; JORDÃO, 2002).

3.1.1 Água e Saneamento Básico

Com o passar dos anos, a demanda por água doce ultrapassa sua disponibilidade e milhares de pessoas são postas em riscos. A água, de acordo com o Banco Mundial e as Nações Unidas, é uma necessidade humana, não um direito humano, ou seja, uma necessidade, pode ser provida de muitas formas, especialmente para aqueles com dinheiro. Mas ninguém pode vender um direito humano. No entanto, em março de 2000, a água foi definida como mercadoria no segundo “Fórum Mundial da Água” (BARLOW; CLARKE, 2003).

Desse modo, não é possível pensar em água potável sem pensar em saneamento. Nas palavras de Ban Ki-moon, Secretário-Geral da ONU: “A água potável segura e o saneamento

adequado são fundamentais para a redução da pobreza, para o desenvolvimento sustentável e para a prossecução de todos e cada um dos objetivos de desenvolvimento do milênio" (ONU, 2019, p. 1).

O Brasil é considerado um país extenso, com 8,5 milhões de km² e no ano de 2021 o censo apresentou uma população de 211 milhões de pessoas, habitantes de 5.570 municípios e mais de 21 cidades metropolitanas (IBGE, 2021).

Mesmo diante de inúmeros acontecimentos e inovações ao longo dos anos, ainda existem em nosso país indivíduos que moram em áreas urbanas e que não tem acesso a água potável ou que não têm acesso a ela o dia inteiro (CARMO *et al.*, 2013).

Existem dois tipos de escassez de água: a econômica, que ocorre devido à falta de investimento e é caracterizada por pouca infraestrutura e distribuição desigual de água; e a física, que ocorre quando os recursos hídricos não conseguem atender à demanda da população. Regiões áridas são as mais associadas à escassez física: em torno de 25% da população mundial vive em bacias hidrográficas onde há esse tipo carência. Um bilhão de pessoas vivem nas regiões de bacias hidrográficas onde a água é economicamente insuficiente. No Brasil esse recurso é mal distribuído, como apresentado na Figura 1, onde a região Norte tem mais abundância hídrica que a região Nordeste (CIRILO, 2015).

Figura 1 – Disponibilidade hídrica no Brasil



Fonte: CIRILO (2015).

No Brasil, a Lei Nº. 9.433 de 1997 regulamentou o artigo 21, da Constituição Federal de 1988, e instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos que cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. A denominada “Lei das Águas” tem por fim maior a manutenção do desenvolvimento sustentável dos recursos hídricos visando dar uma qualidade

de vida igual, ou melhor, para as futuras gerações, seguindo a própria orientação do artigo 225 da Constituição Federal, que descreve a universalização de direito, deixando claro que é de bem de domínio público e de uso comum (BRASIL, 1997).

O esgoto doméstico ou industrial, também chamado de efluente, é um termo usado para águas que perderam suas características naturais, ou seja, aquelas que foram alteradas e são compostas por água doméstica, excretas dos seres humanos, água dos comércios e também das indústrias (PEREIRA *et al.*, 2015).

O Brasil já vem tentando realizar a universalização do saneamento desde 1979, mas é com a publicação da Lei N°. 11.445 de 05 de janeiro de 2007, que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; com alteração das Lei N°. 8.987 de 1995, Lei N°. 8.666 de 1993, Lei N°. 8.036 de 1990, Leis N°. 6.766 de 1979, e revogando a Lei N°.6.528 1978; além de outras providências, ficando explícito em seu Art. 2º que os serviços públicos de saneamento básico serão prestados com base na universalização do acesso (BRASIL, 2007).

A partir das bases de universalização do saneamento exibiu perspectivas bastante significativas para a temática do saneamento, representando efetivamente uma possível regulação no setor, corroborando para a concretização da universalização dos serviços essenciais básicos e da melhoria da qualidade de vida nos centros urbanos (CAMATTA, 2014).

O novo marco regulatório do saneamento básico surge com a Lei N°. 14.026 de 2020, que dispõe sobre a obrigatoriedade de universalizar o acesso, na conjuntura de grave crise fiscal com restrição de investimentos públicos, só resta constituir sólidas parcerias com a iniciativa privada (BRASIL, 2020). O último levantamento de dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) mostrou que, em média, as empresas privadas que atuam no país não apresentaram índices menores de perdas na distribuição de água ou maior produtividade de pessoal (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Segundo o SNIS (2019) o Brasil está longe de alcançar os dados de universalização do saneamento básico e o percentual da população que não é abastecida com água é cerca de 16,7%, e a população que não tem coleta de esgoto totaliza 48%, sendo que de 52% que é coletado, apenas 45% é efetivamente tratado.

No Rio de Janeiro, segundo a Federação das Indústrias do Rio de Janeiro (FIRJAN) a porcentagem da população que não é abastecida com água é de 7%, já a população que não tem coleta de esgoto é de 34 %, sendo que 66% do que é coletado apenas 34% é tratado (FIRJAN, 2017).

A cidade de Angra dos Reis tem dados ainda mais preocupantes e conforme o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) a porcentagem da população que não é abastecida com água tratada é de 13%, já a população que não tem coleta de esgoto é de 54%, sendo que dos 46% que é coletado, apenas 8% é tratado (INEA, 2015).

3.1.2 Classificação das Águas

A Resolução CONAMA N°. 357 de 2005 substituiu a Resolução CONAMA N°. 20 de 1986, sendo que as principais mudanças foram: (a) inclusão de classes e padrões de lançamento de efluentes; (b) alteração de alguns parâmetros de classificação e introdução de algumas diretrizes ambientais para a definição do processo de enquadramento, tal como a vazão de referência, metas progressivas e (c) consideração dos rios intermitentes (BRASIL, 2005).

A Resolução CONAMA N°. 357 classifica as águas em três classes segundo seus usos preponderantes, doces, salobras e salinas, com os critérios relacionados à salinidade definida como:

I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$;

II - águas salobras: águas com salinidade superior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e inferior a 30 mg L^{-1} ;

III - águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30 mg L^{-1} .

O Quadro 1 apresenta a classificação das águas salinas segundo suas classes de uso.

Quadro 1 – Classes da água salina

Água Salina				
Usos	Especial	1	2	3
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas	X			
Preservação dos ambientes aquáticos	X			
Proteção das comunidades aquáticas		X		
Recreação de contato primário		X		
Aquicultura e a atividade de pesca		X		
Pesca amadora			X	
Recreação de contato secundário			X	
Navegação				X
Harmonia paisagística				X

Fonte: adaptado de BRASIL (2005)

As condições e padrões de lançamento de efluentes são definidas em função das classes e as condições fixadas são: (a) oxigênio dissolvido, materiais flutuantes, óleos e graxas, gosto, odor, turbidez, entre outros; (b) parâmetros inorgânicos como: fósforo total, nitrato, nitrito, metais, entre outros; e (c) parâmetros orgânicos como exemplo: benzeno, estireno, tolueno, agroquímicos, entre outros (BRASIL, 2005).

3.1.3 Água do mar ou salina

O oceano é constantemente misturado pela circulação termohalina em ciclos de 500-1000 anos, e essa circulação promove, dentre muitos outros fenômenos oceanográficos, a transferência de calor na interface oceano - atmosfera, uma distribuição relativamente eficiente do oxigênio dissolvido (O_2) nos oceanos, mantendo as águas, em grande parte, em condições oxidadas. Conseqüentemente, muitos elementos nos oceanos ocorrem em seu maior estado de oxidação, sendo hidrolisados ou formando espécies com o oxigênio (HATJE *et al.*, 2017).

A maioria dos 92 elementos que ocorrem na natureza foram encontrados e medidos na água do mar. Os outros componentes restantes foram encontrados à medida que técnicas analíticas mais sensíveis foram desenvolvidas (ARNAUD, 1965; SARMIENTO; GRUBER, 2006; LIBES, 2009).

A Tabela 1 mostra a composição da água do mar com os elementos encontrados até agora e as concentrações dos mesmos.

Tabela 1 – Composição da água do mar com os elementos e suas concentrações

Elemento	mg kg ⁻¹
Cloro (Cl) ou cloreto (Cl ⁻)	18.980
Sódio (Na ⁺)	10.561
Sulfeto (SO ₄ ²⁻)	2.649
Magnésio (Mg ²⁺)	1.272
Cálcio (Ca ²⁺)	400
Potássio (K ⁺)	380
Bromo (Br) ou brometo (Br ⁻)	65
Carbono (C)	28
Estrôncio (Sr ²⁺)	13
Boro (B ³⁺)	4,6
Silício (Si ⁴⁺)	0,02 a 4

Tabela 1 – Composição da água do mar com os elementos e suas concentrações

Elemento	mg kg ⁻¹
Flúor (F ⁻)	1,4
Nitrogênio molecular (N ₂)	0,01 a 0,7
Alumínio (Al ³⁺)	0,5
Lítio (Li ⁺)	0,1
Fósforo (P ³⁻)	0,001 a 0,1
Bário (Ba ²⁺)	0,05
Iodo (I) ou iodeto (I ⁻)	0,05
Arsênio (As ³⁺)	0,01 a 0,02
Ferro (Fe ²⁺)	0,002 a 0,02
Manganês (Mn ²⁺)	0,0001 a 0,01
Cobre (Cu ⁺)	0,0001 a 0,01
Zinco (Zn ²⁺)	0,005
Chumbo (Pb ³⁺)	0,004
Urânio (U ³⁺)	0,0015
Prata (Ag ⁺)	0,0001
Níquel (Ni ²⁺)	0,00003
Ouro (Au ⁺)	0,000006
Rádio (Ra ²⁺)	0,2 a 3x10 ⁻¹⁰

Fonte: ARNAUD (1965); SARMIENTO; GRUBER (2006); LIBES (2009)

3.1.4 Parâmetros de Qualidade da Água do Mar

As concentrações de metais no meio aquático salino possuem limites estabelecidos e permitidos pela legislação ambiental brasileira.

Dentre os principais parâmetros de concentração tem-se a Resolução CONAMA N°. 357 de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2005) e a Resolução CONAMA N° 430 de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa a Resolução N°. 357 de 2005 (BRASIL, 2011).

Os valores máximos permitidos em água salinas se encontram na Tabela 2, diferenciando por classes de acordo com as concentrações de cada parâmetro.

Tabela 2 - Parâmetros de qualidade da água salina para águas de diferentes classes

Parâmetros	Classe 1	Classe 2	Classe 3
pH	6,5 a 8,5	6,5 a 8,5	6,5 a 8,5
Temperatura	Até 40 °C	Até 40 °C	Até 40 °C
mg L⁻¹			
Oxigênio dissolvido	não inferior a 6	não inferior a 5	4
Cádmio	0,005	0,04	0,005
Chumbo	0,01	0,21	0,01
Cobre	0,005	0,078	0,005
Cromo	0,05	1,1	0,05
Manganês	0,1	0,1	0,1
Níquel	0,025	0,074	0,025
Zinco	0,09	0,12	0,09

Fonte: BRASIL (2005)

A água natural do meio ambiente, de forma geral, é inadequada para o consumo humano, devido a presença de vários contaminantes prejudiciais à saúde. Sendo que, na maioria das vezes estes contaminadores resultam de atividades do próprio homem, como o descarte de esgoto doméstico e industrial, utilização de agroquímicos e fertilizantes, entre outros. Diante disso faz-se necessário o tratamento da água nas estações de tratamento para posterior consumo (PEREIRA *et al.*, 2015).

3.2 POLUIÇÃO HÍDRICA

A Lei Nº. 6.938 de 1981 sobre a Política Nacional do Meio Ambiente dispõe em seu Artigo 3º, inciso III, o significado de poluição, *in verbis*:

Art 3º - Para os fins previstos nesta Lei, entende-se por:

III - poluição, a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (BRASIL, 1981, p. 1).

A poluição da água é causada por atividades que agriem diretamente e indiretamente o meio ambiente com a degradação ambiental. Assim sua qualidade é afetada

pelas mais diversas atividades antrópicas, como exemplo lançamento de efluente sem tratamento, resíduos sólidos, pesticidas, agrotóxicos, hidrocarbonetos (ZABOTTO, 2019).

Como consequência da degradação do ambiente marinho, verifica-se uma redução na quantidade e qualidade dos bens e serviços proporcionados pelos sistemas naturais costeiros para a população humana. A crescente degradação ambiental pela poluição e contaminação dos ecossistemas costeiros tem, inclusive, trazido riscos à saúde pública por meio da proliferação de doenças veiculadas pela água e por alimentos contaminados (WEBER, 1992; WONG; THORNTON, 2006).

Para o aproveitamento humano, ou seja, para beber, lavar ou para recreação, é preciso que a água esteja livre de fontes de contaminação biológica, química e física. Plantas, animais e habitats que sustentam a biodiversidade também dependem de água limpa. Para a produção de alimentos, fornecimento de energia para as cidades e para movimentar as indústrias é preciso haver água com determinado grau de qualidade (ANA, 2013). A rigor, “sem água não há vida, tampouco desenvolvimento econômico” (DE CARLI, 2015, p. 95).

A qualidade dos ecossistemas aquáticos tem sido alterada em diferentes escalas nas últimas décadas, fator este desencadeado pela complexidade dos usos múltiplos da água pelo homem, os quais acarretaram em degradação ambiental significativa e diminuição considerável na disponibilidade de água de qualidade, produzindo inúmeros problemas ao seu aproveitamento (PEREIRA, 2004).

Os estuários e as regiões costeiras são muito utilizados para a disposição de efluentes urbanos e industriais, acarretando a contaminação das águas e da vida marinha por diversos poluentes. Pode-se verificar, mundialmente, aumento nos níveis desses contaminantes, e essa constatação tem levado à formulação de estratégias para diminuir o impacto causado nesses ecossistemas que sustentam a maior parte da biodiversidade marinha, os principais recursos pesqueiros e as reservas mundiais. Do ponto de vista da saúde, o grau de contaminação desses ecossistemas pode colocar em risco a saúde das populações ribeirinhas que utilizam essas águas tanto para a pesca quanto para o lazer (MAIA; ALMEIDA; MOREIRA, 2006).

O estudo da poluição ambiental causada pelo despejo de substâncias não tratadas em ecossistemas aquáticos é um dos grandes desafios de uma sociedade que a cada ano se torna mais avançada em tecnologia e conhecimento. Isto se deve ao fato de que, apesar de todo conhecimento adquirido e toda tecnologia criada, a sociedade ainda não sabe exatamente como lidar com os rejeitos produzidos em suas atividades cotidianas (COUTO, 2008). Para amenizar e saber o real impacto é necessário realizar o monitoramento ambiental, com um

processo de coleta de dados, estudo e acompanhamento contínuo e sistemático das variáveis ambientais, visando identificar e avaliar qualitativa e quantitativamente as condições dos recursos naturais em uma determinada área em dado momento, assim como as tendências ao longo do tempo (DERISIO, 2017).

Todos os ecossistemas naturais têm uma capacidade própria de decompor até certo limite a matéria orgânica gerada pelas atividades humanas. O problema começa a existir quando a entrada de efluentes passa a ser maior que a capacidade que os ecossistemas aquáticos possuem para degradá-los, causando transformações nesses ambientes. As águas superficiais são em grande parte poluídas devido a presença de esgotos não tratados e lixo que são jogados todos os dias em seus leitos, ficando a água em alguns casos tão contaminada que não serve nem para ser tratada novamente (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

3.2.1 Poluição da Água do Mar

O meio marinho abarca as matérias não vivas e os seres vivos – incluindo os organismos unicelulares, animais e vegetais estabelecidos sob a água do mar até o limite das águas doces e nas zonas úmidas nas áreas costeiras, que interagem entre si, como os seres vivos cuja cadeia alimentar depende da vida marinha, a exemplo das aves (SCALASSARA, 2008).

A maior parte da poluição dos oceanos não decorre das atividades marítimas, mas, sim, das atividades antropogênicas ligadas aos grandes centros urbanos, indústrias, áreas portuárias e zonas agrícolas. Esse tipo de poluição inclui as atividades terrestres e a poluição proveniente da atmosfera ou por meio dela (TANAKA, 2015).

As atividades terrestres são fontes de uma variedade de poluentes que impactam negativamente os ecossistemas costeiros e marinhos. Dentre estes poluentes, os que representam um elevado grau de ameaça são os metais pesados ou elementos tóxicos, poluentes orgânico-persistentes, patogênicos, substâncias radioativas, hidrocarbonetos, petroquímicos, plásticos e outras formas de resíduos sólidos, calor e até ruídos. Eles chegam aos mares e oceanos por meio de rios, canais ou outros cursos de água, chuvas, ação do vento, esgotos e descargas industriais (CLARK *et al.*, 2016).

O problema da poluição está associado às características de toxicidade, persistência e bioacumulação das substâncias e as questões de custos sociais e econômicos. Os grupos de substâncias potencialmente danosas para o ambiente marinho e cujos problemas críticos já foram identificados são os seguintes: a) esgotos domésticos, b) petróleo e derivados, c)

metais, d) materiais radioativos, e) poluentes orgânicos persistentes, f) lixo marinho (WEBER, 1992; BRAGA, 2002; DERRAIK, 2002; BAPTISTA-NETO; WALLNER-KERSANACH, PATCHINEELAM, 2008; CLARK *et al.*, 2016; MONTANE, 2020).

a) Esgotos domésticos: constituem o maior problema a nível global, seja em volume de material poluente despejado como devido aos problemas concretos de saúde pública que causam. O esgoto doméstico consiste de uma mistura complexa de dejetos humanos, água e compostos químicos derivados de produtos de uso doméstico e/ou industrial. Além das fezes humanas, restos de alimentos, sabões e detergentes também são constituintes comuns do esgoto. As possíveis fontes de esgoto para o ambiente marinho podem ser pontuais ou não pontuais, incluindo efluentes municipais e industriais, drenagens urbanas e agrícolas, materiais dragados e lodo de esgoto doméstico. A grande parte das descargas de esgoto é feita por córregos e canais com destino final nas praias (ROCHA; ROSA; CARDOSO; , 2009).

b) Petróleo e derivados: a poluição por petróleo e derivados é uma consequência inevitável do enorme volume que é transportado e produzido anualmente deste recurso energético básico para a civilização. Além da introdução devida a acidentes graves, envolvendo grandes derrames, que normalmente são bem divulgados na imprensa, existem sistematicamente pequenos derrames devido a falhas de operação ou de equipamento durante as operações de transferência. Existe ainda uma contribuição crônica de hidrocarbonetos de petróleo e derivados devido aos efluentes urbanos e industriais e da própria operação de portos e embarcações. Uma vez introduzido no mar, uma série de processos físicos, químicos e biológicos começam a agir sobre o óleo, acarretando a sua dispersão no meio, bem como alterações nas suas características físicas e químicas, conhecidas como intemperismo (FREITAS, 2009).

c) Metais pesados ou elementos tóxicos: são constituintes naturais da crosta terrestre, porém as atividades humanas alteraram drasticamente os ciclos biogeoquímicos naturais destes elementos. Eles são estáveis e persistentes não podendo ser degradados ou destruídos por nenhum processamento biológico ou químico. Sua introdução nos oceanos deve-se principalmente aos efluentes industriais nas zonas costeiras, pelo transporte atmosférico que representa uma importante via de entrada de metais para o mar, assim como eventos naturais como ventos, intemperismos de rochas e atividades vulcânicas que são os responsáveis naturais para a presença de metais no ambiente marinho. No entanto, para alguns metais, a atividade antrópica possui uma contribuição muitas vezes maior que a natural, como é o caso do chumbo e do cádmio (GARGOURI *et al.*, 2010).

d) Materiais radioativos: a detonação de bombas atômicas no ambiente marinho desencadeou uma preocupação com este tipo de poluição. Sem dúvida a correta disposição dos resíduos de materiais radioativos constitui-se num dos maiores desafios atuais. Durante décadas os dejetos radioativos foram simplesmente dispostos ou estocados de forma inadequada a médio e longo prazo ou simplesmente lançados nos rios e oceanos de forma indiscriminada. A maioria dos materiais produzidos pela indústria bélica nuclear, além de impactar por possuir altíssima toxicidade e persiste por muitas décadas no meio aquático pelo fato de serem elementos químicos radioativo tem uma enorme meia vida no meio ambiente. Do ponto de vista de impacto ambiental, dentre os inúmeros radionuclídeos produzidos artificialmente e liberados para o meio ambiente, em particular o ambiente marinho, destacam-se os produtos de fissão ^{137}Cs (césio) e ^{90}Sr (estrôncio) em função de suas características nucleares (alto rendimento de fissão e meia-vida longa de aproximadamente 30 anos). Devido às semelhanças químicas entre césio, potássio e estrôncio, cálcio, tais elementos radioativos tendem a acompanhá-los nos processos biológicos, depositando-se parcialmente nos músculos e ossos, respectivamente (COSTA, 2014).

e) Poluentes orgânicos persistentes: estes compostos não ocorrem naturalmente no ambiente, ou seja, são sintetizados pelo homem. São compostos orgânicos muito estáveis, pouco solúveis em água, porém muito solúveis em gorduras e, portanto, são facilmente bioacumulados nos organismos e biomagnificados ao longo da cadeia trófica. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) mais conhecidos são as bifenilas policloradas (PCBs), de grande aplicação industrial principalmente, como fluidos isolantes em capacitores e transformadores, e os agroquímicos organoclorados como Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) e Hexacloroeto de Benzeno (BHC), muito utilizados no combate às pragas e na saúde pública, ambos banidos no Brasil. Estes compostos são muito persistentes e estão amplamente disseminados nos ecossistemas e os seus efeitos tóxicos são mais crônicos do que agudos e podem causar distúrbios hepáticos, afetar o sistema imunológico e reprodutivo dos organismos (GOUTTE *et al.*, 1987).

f) Lixo marinho: é todo material sólido introduzido no ambiente marinho, constituído principalmente de plásticos ou micro plásticos que representam uma grande fonte de poluição marinha. Plásticos são polímeros orgânicos sintéticos derivados do petróleo que podem ser moldados por ação de calor e/ou pressão, são materiais versáteis, leves, fortes, duráveis e baratos possibilitando que sejam amplamente utilizados como matéria-prima para a manufatura de diversos produtos. A predominância dos plásticos no ambiente pode ser explicada pelo seu elevado tempo de residência, sua abundância e crescente utilização pela

sociedade, capacidade de transporte por longas distâncias e programas de gerenciamento pouco eficientes. No oceano, os plásticos já foram observados desde a década de 40 e ainda continuam presentes no ambiente marinho (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015).

3.2.2 Metais Pesados x Elementos Tóxicos

A classificação dos metais pesados ainda apresenta muitas controvérsias. Segundo alguns autores, os metais pesados são elementos metálicos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre, possuem uma massa atômica elevada e densidade pelo menos cinco vezes maior que a densidade da água (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; ŁUCZYŃSKA; PASZCZYK; ŁUCZYŃSKI, 2018; AL OSMAN; YANG; MASSEY, 2019).

Para Malavolta (1994) metal pesado pode ser entendido por um termo coletivo a um grupo de metais ou metaloides que tenham uma densidade atômica maior que 5 g cm^{-3} , já Alloway e Ayres (1997) acreditam que estes elementos possuem densidade de 6 g cm^{-3} , mas é principalmente decorrente do fato destes serem elementos não essenciais aos seres vivos (ou biologicamente essenciais apenas em baixas concentrações) e estarem associados à poluição e à toxicidade. Fazem parte deste grupo de elementos metálicos como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn).

Os metais pesados podem também ser, simplesmente, subdivididos em duas categorias (KENNISH, 1997): (a) elementos que são essenciais ao metabolismo em baixas concentrações, mas que podem ser tóxicos em concentrações elevadas (por exemplo, cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe) e manganês (Mn) e (b) e elementos tóxicos, que geralmente não apresentam funções metabólicas, e são tóxicos em baixas concentrações, como alumínio (Al), arsênio (As), Cd, Pb, Hg e estanho (Sn).

Duffus (2002) defende que a expressão “metal pesado” deva ser abandonada por não ter qualquer base terminológica ou científica, uma vez que, segundo ele, seria necessária a classificação dos metais e seus compostos baseada em suas propriedades químicas. Esta expressão é ainda muito utilizada, mesmo não tendo sido definida por um órgão oficial como a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC).

Ainda segundo Duffus (2002) a toxicidade de um elemento está diretamente relacionada com seus potenciais efeitos biológicos e, portanto, deve ser considerada ao determinar uma terminologia para classificá-los. Dessa maneira, ao tratar de elementos

tóxicos, sua nomenclatura deve fornecer uma base científica que considere a especiação química, a seletividade de absorção biológica, o papel funcional e toxicidade do elemento.

Muitos metais em concentrações adequadas são essenciais para o crescimento dos organismos vivos, desde bactérias até os seres humanos. Já outros metais são considerados contaminantes e micro contaminantes ambientais, ou seja, ocasionam contaminações ao meio ambiente (AVILA-CAMPOS; NAKANO, 2015).

A propriedade que os metais têm de bioacumulação em alguns tecidos e órgão é utilizadas para monitoramento ambiental. Além disso, os metais são biomagnificados ao longo da cadeia trófica, ocasionando sérios riscos aos predadores de topo da cadeia alimentar, incluindo o ser humano (EL-NAGGAR; MAHMOUD; TAYEL, 2009; FAIR *et al.*, 2018; SAIBU *et al.*, 2018).

A exposição a elementos tóxicos provoca diversas alterações nos organismos aquáticos, incluindo peixes (KHAYATZADEH; ABBASI, 2010; AKTAR, SENGUPTA, CHOWDHURY, 2011; AFSHAN *et al.*, 2014) e os efeitos tóxicos manifestam-se quando os mecanismos excretores, metabólicos, de armazenamento e de destoxificação hepática perdem a capacidade de impedir a absorção, originando potenciais alterações histológicas e fisiológicas (RAJESHKUMAR; LI, 2018). E podem se acumular em órgãos vitais, desencadeando perturbações no crescimento, reprodução, bem como alterações na pele, fígado, baço, músculo, pulmões, cérebro e rins (ZHENG *et al.*, 2011; OĞUZ; YELTEKIN, 2014; ARANTES *et al.*, 2016).

A presença de metais no meio ambiente marinho pode ter origem natural oriunda do intemperismo das rochas e da descarga fluvial e antropogênica decorrentes do lançamento de efluentes domésticos e industriais, tráfego de embarcações quando da existência de instalações portuárias, derramamento de petróleo, entre outras. No caso de áreas costeiras densamente povoadas e industrializadas, outra expressiva fonte de contaminação é a deposição atmosférica (O'NEILL, 1998; SANTANA, 2018).

Quadro 2 demonstra a relação do metal, suas possíveis fontes de poluição e os efeitos tóxicos para o organismo humano.

Alguns autores como Tankéré, Price e Statham(2000), Accornero, Gnerre e Manfra (2008), Van Der Geest e Paumen (2008), Laing e colaboradores (2009) e Türkmen e colaboradores (2009) utilizam a expressão metal traço, para quantidades pequenas. Neste trabalho adotaremos a expressão elementos tóxicos, por entender que esta pode ser aplicável a

todos os elementos associados à poluição e à toxicidade e também àqueles que, mesmo essenciais em baixas concentrações, podem ser tóxicos quando em concentrações elevadas.

Quadro 2 - Principais fontes poluidoras e danos à saúde humana ocasionada pela presença de alguns metais

Metal	Fontes poluidoras	Efeitos para o ser humano
Cádmio (Cd)	Efluentes industriais, produção de pigmentos, equipamentos eletrônicos, combustíveis.	Anemia, retardamento do crescimento, disfunção renal, hipertensão, doenças crônicas, câncer, até a morte.
Chumbo (Pb)	Efluentes industriais, tabaco, tintas, tubulações, indústrias metalúrgicas.	Saturnismo, tontura, irritabilidade, perda de memória, inflamação gastrointestinal, vômitos, diarreia.
Cobre (Cu)	Efluentes industriais, resíduos sólidos.	Excesso: Insuficiência renal e coma
Cromo (Cr)	Efluentes industriais, produção de aço, tintas, pigmentos, explosivos.	Alergias, intoxicação e câncer.
Manganês (Mn)	Fabricação de ligas metálicas, pilhas, vidros, fogos de artifícios, indústrias químicas.	Infecção do trato respiratório, pneumonite e efeitos ao sistema nervoso central.
Níquel (Ni)	Galvanoplastia, mineração, queimas de combustíveis fósseis, produção de liga metálicas.	Câncer, dermatites, alterações cardíacas e respiratórias.
Zinco (Zn)	Galvanização, mineração, incineração de resíduos, esgotos domésticos.	Alterações respiratórias, gástricas e cardíacas.

Fonte: adaptado de SANTANA (2018)

Segundo Kennish (1997) através de fontes naturais e antrópicas, os metais tóxicos são introduzidos no ambiente marinho, podendo ocorrer individualmente ou sofrer interações, grande parte dos metais que alcançam os mares em águas fluviais é originada a partir do intemperismo de rochas e da lixiviação dos solos e, portanto, depende, em parte, da ocorrência de metais que podem ser lançados através das áreas de drenagem de mineradoras. Ele acrescenta ainda que a quantidade de metal seja frequentemente reforçada por fontes antrópicas como o lançamento de esgotos e rejeitos, através de centros urbanos ou industrializados, diretamente nos rios e no próprio oceano.

3.2.2.1 Elementos tóxicos e suas relações com o meio ambiente

Características como toxicidade, persistência no ambiente (não podem ser degradados), alta reatividade química (difícilmente são encontrados na natureza em estado puro) e problemas de bioacumulação faz com que os elementos tóxicos sejam considerados poluentes críticos do ponto de vista ambiental. A presença de traços de metais em sistemas aquáticos naturais tem sua origem nas interações entre a água, sedimentos e atmosfera com os quais a água entra em contato (WONG; THORNTON, 2006).

A poluição por elementos tóxicos em ambientes aquáticos é provocada essencialmente por atividades antropogênicas e representa uma séria ameaça aos ecossistemas aquáticos, principalmente devido à sua persistência ambiental, bioacumulação e biomagnificação (HERMENEAN *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2017; ŁUCZYŃSKA; PASZCZYK; ŁUCZYŃSKI, 2018).

Na água, nem todos os metais são igualmente tóxicos ou biodisponíveis, uma vez que as associações de metais são dinâmicas e irreversíveis, refletindo mudanças nas condições físico-química do meio (WARREN; HAACK, 2001) e diferenciam-se dos demais elementos, devido a sua tendência em formar ligações reversíveis com grande número de compostos e por não serem biodegradáveis, participando do ciclo ecológico global no qual a água tem papel principal (KIM; KIM; KUMAR, 2019).

Os organismos marinhos e estuarinos tendem a acumular elementos tóxicos do ambiente decorrentes da bioacumulação, como a habilidade de um organismo de acumular substâncias químicas de sua vizinhança através de vários meios e rotas (incluindo a ingestão de alimentos), a sorção do material particulado suspenso contendo metais, a absorção direta de metais a partir de sedimentos de fundo ou de águas intersticiais e a remoção de metais da solução (COSTA, 2014).

Nas seções a seguir serão apresentados os principais aspectos dos elementos tóxicos selecionados neste estudo.

3.2.2.2 Cádmio - (Cd)

O cádmio (Cd) geralmente ocorre na natureza associado a minérios de zinco, cobre e chumbo. Seus principais compostos são o sulfeto de cádmio (CdS) e óxido de cádmio (CdO), associados a outros minerais. A forma mais comum no ambiente aquático é o cátion bivalente (Cd²⁺), sendo que determinados sais e complexos são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água. Já as formas não solúveis (como óxidos e sulfetos) podem precipitar e se

infiltrar aos sedimentos diminuindo a mobilidade. Porém, entre os metais bivalentes, o Cd é o que está mais fracamente ligado ao sedimento, apresentando uma maior mobilidade em ambientes aquáticos que outros metais (SILVA, 2009).

O Cd pode bioacumular em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos e sua concentração se eleva quanto maior for o nível trófico da cadeia alimentar. Pode ser combinado com o zinco (Zn), que é um dos componentes de tubulações galvânicas, soldas e acessórios metálicos, podendo assim ocasionar a contaminação da água potável que passa por essas tubulações. Geralmente os níveis de cádmio nos ambientes e alimentos deve ser baixo (BRASIL, 2005) e organismos como os moluscos bivalves são a maior fonte de cádmio, uma vez que esse último se liga a uma proteína e acumula-se nestes organismos, podendo contaminar os consumidores deste tipo de alimento (GOYER; CLARKSON, 2001; SILVA; BATISTA, 2008).

3.2.2.3 Chumbo - (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associado a minérios, principalmente aos que contêm zinco. O sulfeto de chumbo ou galena (PbS) é a mais importante fonte primária de chumbo e a principal fonte comercial. O mesmo pode ser utilizado na forma metálica, puro ou ligado a outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos (CETESB, 2017).

A assimilação do Pb nos ecossistemas aquáticos é determinada pela sua biodisponibilidade, que diminui na presença de matéria orgânica, e é influenciada pela salinidade, pH e temperatura. A porção restante, biodisponível, tem predisposição lipofílica e se acumula na biota (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008). A doença provocada em seres humanos pela acumulação de Pb no organismo é o saturnismo e seus efeitos são sobre o sistema nervoso central.

3.2.2.4 Cobre - (Cu)

O cobre possui cor marrom avermelhada, brilhante, maleável e dúctil e apresenta elevada condutividade elétrica. Além disso, apresenta resistência à corrosão em muitos meios, em situações de exposição atmosférica, pode se combinar com diferentes ânions formando

uma camada de produto de corrosão, genericamente denominada de pátina, que protege o metal de ataques subsequentes (DIESEL; BALDEZ; MARTINS, 2017).

O cobre é considerado um micronutriente essencial para várias funções biológicas e integridade estrutural de tecidos para vários organismos, principalmente para o organismo humano. Porém, quando presente em concentrações elevadas pode apresentar efeitos tóxicos. A deficiência de cobre está relacionada com anemia, mas sua ingestão diária excessiva pode causar complicações hepáticas (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Em águas naturais a análise da especiação de espécies metálicas é importante no conhecimento da sua reatividade, biodisponibilidade nos ambientes aquáticos (MEYLAN *et al.*, 2004).

O cobre é originalmente distribuído no meio ambiente por força de ciclos biogeoquímicos da matéria, de maneira que as fontes naturais responsáveis pelo transporte deste elemento para ambientes aquáticos incluem o intemperismo de rochas e solos, deposição atmosférica seca e úmida, entre outras. Inúmeras atividades antrópicas contribuem para o aporte do cobre em ambientes aquáticos, como por exemplo, as atividades industriais, de mineração, refinamento de petróleo, queima de combustíveis fósseis (GOYER; CLARKSON, 2001).

3.2.2.5 Cromo - (Cr)

O cromo (Cr) é utilizado principalmente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, pois confere resistência à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Os compostos de cromo possuem diversos usos industriais, como tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservantes de madeira e galvanoplastia (CETESB, 2017).

O Cr apresenta principalmente dois estados de oxidação: Cr^{3+} , essencial ao organismo humano e Cr^{6+} que é a sua forma mais tóxica, o qual é lançado no meio aquático por indústrias de diversas origens, como curtumes, corantes, explosivos, cerâmicas e papel. É também originado do tratamento de minerais na metalurgia, em indústrias eletroquímicas de cromados/ácido crômico e produtos fotográficos. Os fatores que influenciam a disponibilidade do Cr e sua toxicidade estão relacionados com a presença de outros minerais e alguns poluentes orgânicos. O Cr é um elemento de interesse ambiental por ser considerado cancerígeno (PEREIRA, 2004; MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

3.2.2.6 Manganês - (Mn)

O manganês é um metal que ocorre naturalmente e é encontrado em muitos tipos de rochas, na natureza não se apresenta na forma pura. Pode se combinar com outras substâncias, como oxigênio, enxofre ou cloro, e ainda ser combinado com carbono produzindo compostos orgânicos de manganês (ATSDR, 2019).

Em pequenas quantidades, é um nutriente essencial para os seres vivos, desempenhando um papel importante na função do sistema nervoso, na mineralização dos ossos, no metabolismo energético e de proteínas, na regulação metabólica e na proteção celular. Entretanto, a exposição crônica a este metal, principalmente durante estágios embrionários ou pós-natais, pode induzir diversos eventos tóxicos, onde o sistema nervoso central é o alvo principal. Uma alta exposição ao manganês tem sido associada a doenças tais como Alzheimer, esclerose lateral amiotrófica, mal de Parkinson, esquizofrenia e autismo (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011).

3.2.2.7 Níquel – (Ni)

As principais fontes naturais de Ni são os minérios na forma de sulfeto de níquel. O processamento de minerais, assim como a produção e o uso industrial do Ni tem causado contaminação ambiental. Seus principais usos são na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, na fabricação de baterias (NiCd), em produtos de petróleo, em pigmentos e como catalisadores (DUARTE; PASQUAL, 2000).

A toxicidade do Ni na vida aquática varia amplamente e é influenciada por fatores como pH, oxigênio dissolvido, entre outros. Em águas oceânicas, as concentrações ficam em torno de 0,2 – 0,6 mg L⁻¹. O níquel é um elemento de interesse ambiental por ser cancerígeno e apresentar possibilidade de causar, no ser humano, problemas no sistema respiratório e cardíaco (MARQUES; CHIERICE, 1993; AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.2.2.8 Zinco - (Zn)

O Zinco (Zn) é um dos elementos mais comuns na crosta terrestre e pode ser encontrado no ar, no solo, na água e nos alimentos. Ocorre no ambiente geralmente no estado de oxidação +2, combinado com elementos como cloro, oxigênio e enxofre, formando cloretos (Cl⁻), sulfatos (SO₄²⁻), sulfitos (SO₃²⁻) e óxidos de zinco (ZnO). Em águas naturais é um microelemento presente em concentrações geralmente abaixo de 10 mg L⁻¹ (BORGES; ALVES, 2017).

É um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, as atividades de diversos processos enzimáticos dependem da sua presença, essencial em centenas de processos corporais, do crescimento celular à maturação sexual e imunidade, até mesmo para os sentidos do paladar e do olfato (VITABRASILNET, 2007). No entanto se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, geralmente acima de 100 a 300 mg dia⁻¹, podendo provocar distúrbios gastrointestinais como náuseas, vômitos, e dores abdominais (ATSDR, 2019).

3.3 COLETA, PRESERVAÇÃO E TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUA SALINA

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado visando sua preparação para os passos subsequentes. Esses procedimentos de tratamento para a análise dependem da natureza da amostra, dos analitos a serem determinados e sua concentração, do método de análise e da precisão e exatidão desejadas. Dentre todas as operações analíticas, esta etapa é a mais crítica e, em geral, é onde se cometem mais erros e que se consome mais tempo. Idealmente, o procedimento deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos e produzir resultados precisos e exatos. Nos métodos convencionais as amostras são analisadas na forma de solução aquosa, requerendo em alguns casos uma transformação substancial da espécie química de interesse em uma forma apropriada, para a aplicação do método de quantificação escolhido (ARRUDA; FOSTIER; KRUG;, 1997; ALCAIDE; FORTI, 2012).

A coleta e a preservação das amostras de água do mar são essenciais para a confiabilidade dos resultados obtidos na pesquisa, sendo necessário estabelecer critérios e etapas para garantir a obtenção resultados satisfatórios (ANA, 2011; CETESB, 2011).

Inicialmente é necessário considerar que todo corpo d'água é heterogêneo e que o local da coleta não é representativo de todo o sistema em estudo. Por esse motivo, deve-se selecionar locais adequados e os mais representativos possíveis. Entre os fatores responsáveis pela heterogeneidade de um corpo d'água podemos citar (PARRONI; MUNIZ; PEREIRA, 2011):

- a) Estratificação térmica vertical: decorrente da variação da temperatura ao longo da coluna d'água e do encontro de massas de águas;
- b) Zona de mistura: formada por dois ou mais tipos de águas que estão em processo de mistura sendo que a coleta deve ser realizada após a completa mistura;

c) Distribuição heterogênea de determinadas substâncias ou organismos em um sistema hídrico homogêneo: isso ocorre quando os materiais não dissolvidos, com densidades diferentes da água e tendem a ficar heterogeneamente distribuídos (por exemplo, o óleo tende a flutuar na superfície da água, enquanto os sólidos em suspensão tendem a se depositar) ou quando ocorrem reações químicas ou biológicas na coluna d'água, como o crescimento de algas nas camadas superiores em função da penetração de luz, com as consequentes mudanças no pH e concentração de oxigênio dissolvido.

Os frascos para a coleta devem ser previamente descontaminados e limpos, de material apropriado e identificados para o armazenamento das amostras. Cabe salientar que o material do recipiente coletor é muito importante, uma vez que certos cátions estão sujeitos a perda por adsorção ou troca iônica com as paredes de recipientes de vidro, por exemplo, como no caso da análise de alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, chumbo, manganês, prata e zinco, que são coletados em frascos coletores separados e acidificados com ácido nítrico (pH < 2,0) para minimizar a precipitação e a adsorção nas paredes do recipiente. Quando frascos plásticos forem utilizados, a tampa e o recipiente devem ser do mesmo tipo de material (BRASIL, 2001; 2013).

Como no ambiente de coleta a temperatura pode mudar rapidamente ocasionando o aumento da volatilidade dos gases dissolvidos (oxigênio, dióxido de carbono), medições de temperatura, pH, condutância, turbidez e alcalinidade devem ser realizadas *in situ*, imediatamente após a coleta das amostras.

As amostras devem ser preservadas até o local de análise e segundo o manual do *Standard Methods* (método 1060), os frascos de coleta devem ser acidificados com um ácido de alta pureza, como HNO₃ concentrado (pH < 2,0) (APHA, 2017).

Para a realização da quantificação dos metais nas amostras, a água do mar deverá ser filtrada no local da coleta, onde a unidade filtrante deve passar por um pré condicionamento antes da filtragem, como forma de prepará-la para receber a amostra. Podem ser utilizadas seringas e unidades filtrantes descartáveis para cada ponto de coleta, que devem ser recolhidas para descarte apropriado (ALCAIDE; FORTI, 2012).

As recomendações quanto ao tipo de frasco para a coleta, quantidade de amostra necessária, forma de preservação e prazo entre a coleta e o início de análise para os parâmetros de maior interesse são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Recomendações quanto ao tipo de frasco, forma de preservação e prazo de execução de análise para cada parâmetro.

Parâmetros	Tipo de frasco	Preservação	Prazo de validade
O ₂ Dissolvido	Vidro	Refrigeração a 4 °C, contendo HCl (pH < 2)	4 a 8 horas
pH	Polietileno, polipropileno e vidro	--	Análise imediata
Temperatura	Polietileno, polipropileno e vidro	--	Análise imediata
Cádmio			
Chumbo			
Cromo	Polietileno, polipropileno e vidro	HNO ₃ (pH < 2)	6 meses
Manganês			
Níquel			
Zinco			

Fonte: APHA (2017); US EPA (1998)

3.3.1 Caracterização Físico-química

3.3.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH) e Temperatura

O potencial hidrogeniônico (pH) consiste na relação numérica que expressa o equilíbrio entre os íons (H⁺) e íons (OH⁻). Este parâmetro representa a concentração de íons hidrogênio (H⁺) em escala logarítmica, indicando as condições de alcalinidade (pH>7), neutralidade (pH=7) e acidez (pH<7) do meio (SPERLING, 2017; DERISIO, 2017). Dependendo das oscilações em seus valores, pode ocorrer a solubilização ou a complexação dos elementos tóxicos em águas salinas (BYRNE, 2002).

O pH da água influencia na solubilidade de constituintes químicos como nutrientes, fósforo, nitrogênio e carbono, e metais como chumbo, cobre, cádmio, entre outros e na disponibilidade biológica, o que pode afetar a vida aquática (VERAS, 2020).

Em relação à temperatura, segundo a CETESB (2017), variações de temperatura são parte do regime climático normal e corpos de água naturais apresentam mudanças sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, condicionando as influências de uma série de variáveis físico-químicas. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30 °C, viscosidade, tensão superficial,

compressibilidade, calor específico, calor de vaporização e constante de ionização diminuem, enquanto condutividade térmica e pressão de vapor aumentam.

A temperatura é considerada um parâmetro físico importante na avaliação da qualidade da água não apenas por representar as variações locais e sazonais do ambiente, mas também por influenciar a velocidade das reações químicas e biológicas. Além disso, a variação da temperatura afeta diretamente a densidade da água e, como consequência, altera os processos de transporte. Um exemplo importante dos efeitos da temperatura sobre a química da água é o seu impacto sobre o oxigênio, sendo que em temperaturas mais elevadas a solubilidade na água é diminuída, prejudicando diversas formas de vida aeróbicas aquáticas. Portanto, a temperatura é um dos parâmetros mais importantes na obtenção de dados oceanográficos devido à sua grande influência sobre outros parâmetros (AMINOT; CHAUSSEPIED, 1983; BAUMGARTEN; WALLNERKERSANACH; NIENCHESKI, 2010).

3.3.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

O Oxigênio Dissolvido (OD) é essencial no metabolismo de microrganismos aeróbios. No ambiente aquático, o oxigênio é indispensável também para outros seres vivos, como peixes, sendo que a maioria das espécies não sobrevive a concentrações de OD inferiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Um corpo aquático, em condições normais, contém OD e o teor de saturação depende da profundidade e da temperatura. Nesse sentido, quanto maior a pressão, maior a dissolução e quanto maior a temperatura, menor a dissolução desse gás (JANZEN; SCHULZ; LAMON, 2008; ANA, 2021).

Para Ohrel e Register (2006), o oxigênio dissolvido é um dos parâmetros que apresenta o comportamento dinâmico e sua concentração afetada por fatores físicos, químicos e biológicos, o que torna difícil sua análise isoladamente. A maioria dos animais tem um bom desenvolvimento com níveis de OD acima de 5 mg L^{-1} e em situações de hipóxia¹ muitos animais procuram outros lugares com melhores condições e os seres sésseis² podem até morrer.

¹ Ausência de oxigênio suficiente nos tecidos para manter as funções corporais (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACHA; PATCHINEELAM, 2008).

² Organismos sésseis são aqueles que não possuem capacidade de locomoção, vivem fixos, associados a um substrato (ESEC TAMOIOS, 2006).

A anóxia³ pode ser considerada em níveis abaixo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e resulta na morte de qualquer organismo que necessite do oxigênio.

Segundo Warren e Haack (2001) a diminuição da concentração de OD nos meios aquáticos pode causar a anoxia, e outros efeitos como a diminuição de algumas espécies de ecossistemas aquáticos.

Yin, Lin e Ke (2004) afirmam que o baixo teor de OD pode influenciar diretamente no comportamento de poluentes, como nos processos de sorção e dessorção dos metais, bem como afetar a determinação de partículas orgânicas, argilominerais e coloides.

O OD pode ser analisado com a utilização de oxímetros, sendo que os modelos digitais possuem diferentes métodos de determinação, variando de acordo com o fabricante, como os de membranas permeáveis e os emissores de luz, sendo os mais utilizados os de membranas permeáveis sobre um sensor potenciométrico. Neste tipo de oxímetro o oxigênio que atravessa a membrana encontra o sensor sob tensão polarizante e reage no cátodo, fazendo fluir uma corrente elétrica, que é medida num galvanômetro. A força que faz com que o oxigênio se difunda através da membrana é proporcional à pressão absoluta do oxigênio fora da membrana (do lado do ambiente em estudo) uma vez que, do outro lado (no sensor), a pressão do oxigênio pode ser considerada nula já que o seu consumo é muito rápido (STRICKLAND; PARSONS, 1972; FERREIRA, 2007; MISTLBERGER *et al.*, 2010).

3.3.1.3 Salinidade

A salinidade é a quantidade total de material dissolvido na água do mar, por convenção se aproxima à massa, em gramas, dos sólidos obtidos a partir de 1 kg de água do mar, quando os sólidos são calcinados a $480 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa calcinação, a matéria orgânica será completamente oxidada e os brometos e iodetos da amostra substituídos por uma quantidade equivalente de cloretos, além dos carbonatos serem convertidos a óxidos (AMINOT; CHAUSSEPIED, 1983).

Segundo Esteves (2011) a salinidade é a quantidade total de íons presentes em corpos aquosos ou sais dissolvidos totais. Os íons constituintes de salinidades em águas continentais são: cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), potássio (K^+), hidrogenocarbonato (HCO_3^-), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}). A elevação da concentração de sais proporciona a floculação e

³ Ausência de oxigênio no ar, no sangue arterial ou nos tecidos, nos ambientes aquáticos um dos sintomas da eutrofização (CAMPOS, 2018).

precipitação de materiais particulados em suspensão e de íons dissolvidos, sendo a maioria de grande importância biológica.

A salinidade vem sendo relatada como um dos fatores responsáveis por aumentar a mobilidade de metais, seja pela complexação de ânions derivados do sal com os metais, ou via competição de cátions derivados de sal com espécies de metais (ACOSTA *et al.*, 2011; HATJE *et al.*, 2017).

Este parâmetro é medido em partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) ou partes por trilhão (ppt). A sua definição foi modificada em função da relação entre a condutividade da água do mar e a de uma solução balanceada de cloreto de potássio, estabelecendo-se assim uma relação definitiva entre a condutividade da água do mar e a sua salinidade, chamada Escala Prática de Salinidade ou *Practical Salinity Scale* (S) (ESTEVES, 2011).

Os refratômetros utilizam o princípio da refração da luz e como a salinidade é diretamente proporcional à refração da luz provocada pelos cristais de sal, é possível estimá-la, com uma precisão razoável, através do ângulo de mudança de direção da luz ao passar pela amostra (CALAZANS, 2011).

3.3.1.4 Transparência

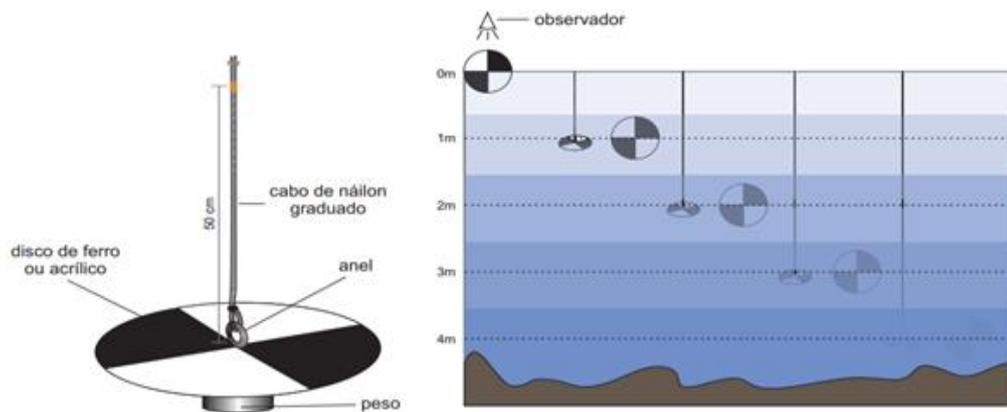
A transparência da água é uma variável óptica aparente, influenciada pela própria água e pelos constituintes opticamente ativos nela suspensos e dissolvidos, podendo ser usada como indicadora da presença desses materiais na água, e é afetada basicamente pela presença de algas, material em suspensão e pelo teor de matéria orgânica. Quando há muitos nutrientes na água, as algas multiplicam-se, diminuindo a transparência. Do mesmo modo, quanto mais material em suspensão, maior será a turbidez e, conseqüentemente, menor será a transparência. Além disso, a presença de matéria orgânica pode interferir no resultado final de uma análise, já que essa aumenta a absorção de luz na coluna de água (SANTOS; FILHO; TONIOLO, 2015).

Essa característica pode ser medida facilmente *in situ* utilizando-se o disco de Secchi, um disco circular branco ou com setores branco e preto e um cabo graduado, que é mergulhado na água até a profundidade em que não seja mais possível visualizar o disco. Essa profundidade, a qual o disco desaparece e logo reaparece, é a profundidade de transparência. Esse disco foi utilizado pela primeira vez em 1865 para medir a transparência da água do Mar

Mediterrâneo, constituído de um pesado disco de metal, preso por uma corda graduada, afundado na água até seu desaparecimento (CALAZANS, 2011).

A partir da medida do disco de Secchi, é possível estimar a profundidade da zona fótica, ou seja, a profundidade de penetração vertical da luz solar na coluna d'água, que indica o nível da atividade fotossintética de lagos ou reservatórios (CETESB, 2017). A Figura 2 mostra um esquema de utilização do disco de Secchi.

Figura 2 - Esquema do disco de Secchi para medição da transparência



Fonte: CALAZANS (2011)

3.3.2 Quantificação de Metais em Água do Mar

Qualquer discussão sobre análises ambientais seria incompleta sem mencionar os critérios utilizados para seleção dos métodos analíticos. Na química analítica, assim como nas demais áreas de estudo, há várias maneiras de realizar um procedimento, mas há sempre um procedimento mais adequado que o outro, em função dos objetivos das análises, considerando fatores como precisão, exatidão, sensibilidade, repetibilidade, segurança e custo do método. Por isso, a seleção do método de análise é essencial para a solução de um problema analítico. Os métodos analíticos podem ser divididos em espectrométricos, eletroquímicos e cromatográficos (PARRONI; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

Dentre as técnicas espectrométricas destaca-se a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP OES, que apresenta determinações simultâneas, alta seletividade e sensibilidade, assim como pode ser utilizada para diversas áreas como geologia, química ambiental, siderurgia, medicina, biologia, agricultura, alimentos, entre outros (OPTIMA, 2000; PARRONI; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

Com o aumento de elementos tóxicos introduzidos em sistemas aquáticos, a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) vem sendo cada vez mais utilizada no monitoramento destes sistemas.

A quantificação de diversos elementos em águas pode ser realizada diretamente, ou com a filtração e pré-concentração prévias, a fim de eliminar interferentes e melhorar a detecção do analito. Em amostras de água do mar a separação da matriz ou diluição faz-se necessária, devido à grande interferência do sódio (Na) nas determinações por ICP OES (BERMAN; MCLAREN; WILLIE, 1980; GUMBUM *et al.*, 1994; LAING *et al.*, 2009).

3.3.2.1 ICP OES

A determinação de baixas concentrações de metais e metaloides requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e versáteis. A fim de satisfazer essas necessidades, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) pode ser utilizada, por possuir boa sensibilidade proporcionando baixos limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ). Essas características são essenciais para a obtenção de resultados satisfatórios em determinações analíticas. A capacidade multielementar da técnica é uma das características mais importantes, juntamente com a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), podendo ser utilizada para a determinação de, aproximadamente, 70 elementos em uma ampla variedade de amostras (NOLTE, 2003).

Nos sistemas naturais, a maioria dos metais está presente como espécies catiônicas, ou como cátions livres ou como cátions que são associados com ânions específicos e em quantidades traço, partes por bilhão (ppb). O princípio fundamental do ICP OES consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura, no plasma de argônio os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora os cátions da amostra também possam conduzir. Os íons argônio, uma vez formados no plasma, são capazes de absorver energia suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente (PARRONI; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

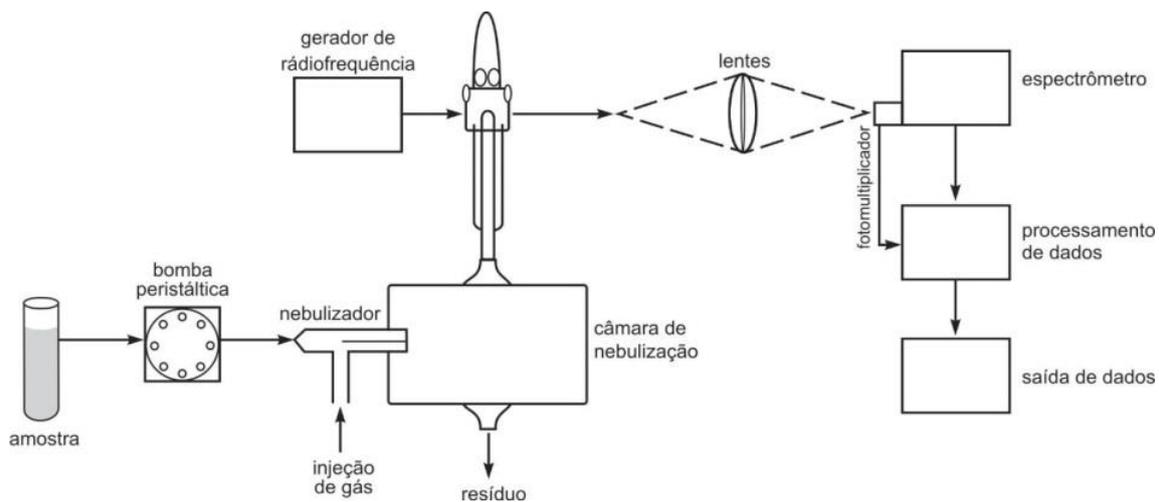
Desta forma, obtêm-se temperaturas que atingem até 10.000 K, e na formação do plasma é necessária uma fonte de radiofrequência para oferecer as maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências. As amostras transportadas em forma de aerossol (plasma) sofrem uma sequência de processos físico-químicos como dessolvatação,

fusão, vaporização, dissociação, ionização e excitação. Os constituintes das amostras são convertidos em átomos e íons pelos atomizadores e uma fracção destas espécies é excitada para estados eletrônicos superiores. O plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa linear de trabalho. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados voltam para o estado fundamental, liberando energia como fótons. A transição para (ou de) um estado fundamental denomina-se transição de ressonância e as linhas espectrais resultantes são chamadas linhas de ressonância (SKOOG *et al.*, 2015).

A radiação de comprimento de onda de interesse é separada da radiação emitida remanescente e sua intensidade é medida. A medida da intensidade pode ser relacionada diretamente com a concentração do elemento de interesse, comparando-se a intensidade medida com uma curva analítica (AMAI; ROCHA; NOBRÉGA, 2017).

Na Figura 3 são apresentados os principais componentes de um ICP OES.

Figura 3 - Esquema das partes principais de um ICP OES



Fonte: SKOOG *et al.* (2015)

Na Figura 3 pode-se perceber um sistema de introdução de amostras formado por uma câmara de nebulização, uma tocha de quartzo para a geração do plasma e um gerador de radiofrequência, um monocromador (ou sistema óptico) que permite a separação dos diferentes comprimentos de onda, detector, como fotomultiplicadores e detectores de estado sólido, e uma unidade de processamento de dados.

As amostras serão introduzidas no fluxo de argônio através dos nebulizadores pneumáticos e ultrassônicos, e a atomização ocorre em temperaturas elevadas (5.500 – 10.000

K), sendo mais completa e, conseqüentemente, surgem menos problemas de interferências químicas. A atomização ocorre em um meio quimicamente inerte, que tende a aumentar o tempo de vida da amostra, impedindo a formação de óxidos e aumentando o sinal analítico (SKOOG *et al.*, 2015).

Segundo Myers e Tracey (1983), a técnica de ICP OES é adequada para o monitoramento de muitos elementos em várias matrizes. Entre as vantagens da técnica, se destaca a alta sensibilidade (o limite de detecção para a maioria dos elementos varia de 0,1 a 1.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e a capacidade de análise simultânea e sequencial de múltiplos elementos. O número de elementos mensuráveis, isto é, elementos que geralmente são difíceis de analisar, tais como zircônio, tântalo, terras raras, fósforo e boro podem ser facilmente analisados no ICP.

No entanto, se os oligoelementos estiverem presentes em uma matriz salina ou junto com outros elementos em alta concentração, a pré-concentração e a separação são muitas vezes necessárias. Vários métodos de pré-tratamento de amostra podem ser empregados para esses fins, como técnicas de enriquecimento baseadas em volatilização, extração líquido-líquido, dissolução seletiva, precipitação, deposição e dissolução eletroquímica, sorção, troca iônica, cromatografia líquida, flotação, congelamento e fusão de zonas.

Mitko e Bebek (2000) propuseram um procedimento de diluição das amostras para a determinação de Ca, Na e K em amostras de águas com alta salinidade. Na mesma análise foram determinados Na, K, Ca (majoritários) os elementos traços (Mn, Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, Co e Zn), utilizando ICP OES com vista radial e axial e um detector simultâneo, permitindo determinação simultânea de elementos traços em vista axial e de elementos maiores em vista radial.

Em outro estudo Bastami e colaboradores (2014) utilizaram ICP OES na quantificação de Cu, Ni, Pb, Zn e Al presentes em amostras coletadas do Mar Cáspio durante o inverno e verão, determinando a concentração de cada elemento.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi subdividido em três etapas: caracterização da área de estudo, coleta das amostras com duas amostragens ao longo do ano de 2021 e análises físico-químicas das amostras de água do mar.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Município de Angra dos Reis localiza-se ao sul do Estado do Rio de Janeiro, mais precisamente na Serra do Mar, no trecho onde a serra se aproxima do litoral. Além da faixa continental, Angra dos Reis é constituído por inúmeras ilhas que correspondem a 23% da área total de 816 km² (IBGE, 2021).

Sua ocupação urbana distribui-se ao longo da rodovia federal BR-101, que corta o Município longitudinalmente, servindo de ligação entre os núcleos urbanos. Desde a década de 50, Angra dos Reis tem apresentado alta taxa de crescimento demográfico, acima de 3% anual. A partir da década de 60, a taxa de crescimento do Estado e da Região Metropolitana do Rio de Janeiro entrou em declínio, enquanto a do Município de Angra dos Reis continuou elevada até o ano 2000. O crescimento demográfico verificado no período de 1950 a 2000 está vinculado à implantação de projetos econômicos oriundos do Governo Federal (FRANCISCO; CARVALHO, 2004).

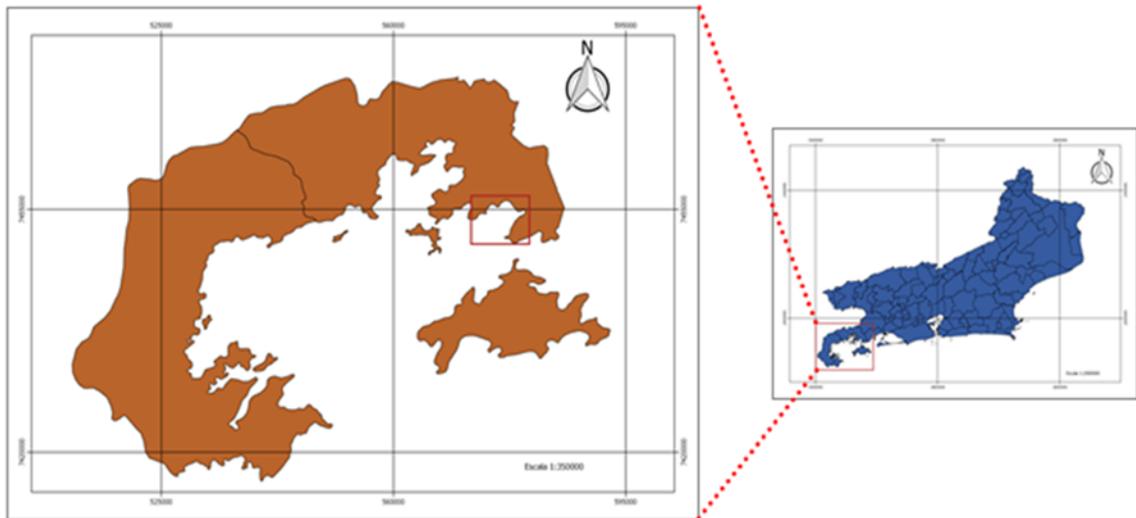
O lançamento de esgoto em Angra dos Reis se constitui em um dos problemas típicos de Municípios com algum tipo de atividade turística, onde fatores relacionados à ocupação de terrenos de forma irregular associada ao lançamento de esgoto e lixo sem controle no meio ambiente provocam o aumento da poluição do solo e de corpos d'água ao longo desta localidade (OLIVEIRA, 2005).

A Baía da Ilha Grande abrange os municípios de Angra dos Reis e Paraty (SEMADS, 2001) e possui zona costeira marcada por uma linha de costa bastante irregular e acidentada, com presença constante de costões e áreas abrigadas como enseadas, baías e sacos (BIZERRIL; COSTA, 2001). A Baía é constituída por três sub baías, sendo elas: Angra, Jacuecanga e Ribeira (INEA, 2015). A área de estudo limita a baía de Jacuecanga, que está representada nas Figuras 4 e 5.

Dessa maneira, a realização de análise da disponibilidade dos elementos tóxicos, assim como os parâmetros físico-químicos serão importantes para a compreensão do

comportamento destes no meio ambiente e também para prevenir riscos potenciais de contaminação, conforme destacado por Rangel (2006).

Figura 4 - Mapas de localização da área a ser estudada



Fonte: Próprio autor (QGIS, 2021)

Segundo o IBGE (2010), a Baía de Jacuecanga concentra uma das maiores aglomerações urbanas, com 24 bairros do município de Angra dos Reis, além de dezenas de condomínios e algumas das principais indústrias da Região da Costa Verde, o Estaleiro BrasFels S. A., o Terminal de Petroleiros da Baía da Ilha Grande (TEBIG) e mais recentemente, uma das maiores Marinas do Estado do Rio de Janeiro. Como consequência, a maior parte de seus ambientes costeiros encontra-se severamente degradada por esgoto, óleo proveniente de embarcações e assoreamento (ESEC, 2006). A Baía de Jacuecanga sofre a influência de cinco bacias hidrográficas, dentre elas estão a do rio Jacuecanga e a da Vila de Jacuecanga. A enseada do rio Jacuecanga recebe diretamente os aportes de duas bacias supracitadas (D'ANGELO, 2011).

O presente estudo foi realizado em cinco pontos na Baía de Jacuecanga, considerando as praias de Jacuecanga, da Égua, de Monsuaba, do Paraíso e da Biscaia.

4.1.1 Mapeamento Histórico e Situação da Área de Estudo

Angra dos Reis foi descoberta pelo navegador Gonçalo Coelho no dia 6 de janeiro de 1502. Como era dia dos Reis Magos, recebeu este nome devido a enorme angra pontilhada de ilhas paradisíacas, montanhas, rios e florestas, além de um mar profundamente azul. Anteriormente os índios tamoios já desfrutavam de toda a beleza do lugar, da abundância de

recursos naturais e de sua exuberante paisagem que certamente atraíram os primeiros colonizadores (IBGE,2021).

A primeira colonização foi realizada no continente, em 1530, por uma expedição a mando da Coroa de Portugal, mas somente em 1556 chegaram os colonizadores, vindos dos Açores, que criaram um povoado ao se fixarem na enseada. Em 1608, tornou-se Vila dos Reis Magos da Ilha Grande, com a primeira atividade econômica baseada no cultivo de cultura da cana-de-açúcar, além de servir de parada no trajeto entre Santos e Rio de Janeiro. Depois, exportando e importando os produtos de Minas Gerais e São Paulo, chegou a ser um dos maiores portos do Brasil. Na época do império, Angra conheceu um grande apogeu, durante o ciclo do café (IPHAN, 2021).

No final do século XVI, abriu-se à estrada de ferro São Paulo-Rio, terminando com as vantagens que Angra oferecia às comunicações entre as duas cidades e logo depois, em 1888, com a abolição da escravatura, acabou a mão-de-obra essencial para a agricultura e o município parou. Só meio século depois, com o estabelecimento de uma estrada de ferro para Minas Gerais e a reativação do porto, Angra voltou a crescer. Mas somente na década de 60, com a instalação do Estaleiro da Verolme na praia de Jacuecanga, a cidade volta a ter uma economia mais expressiva, com a instalação da Usina Nuclear de Furnas e o Terminal da Petrobrás (PMAR, 2021).

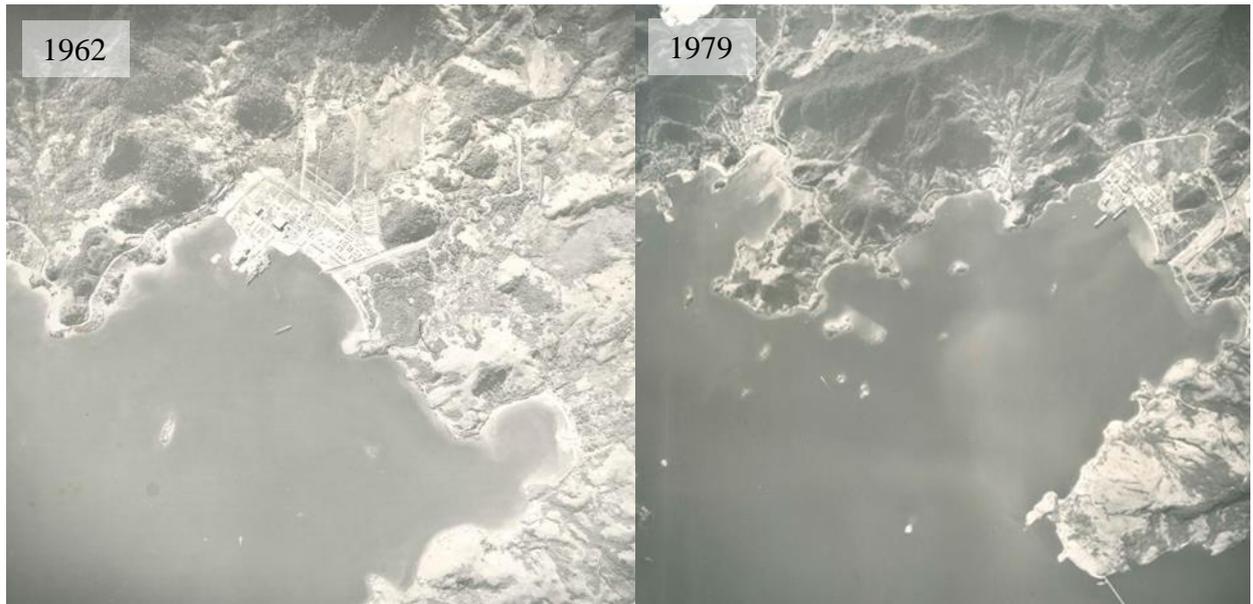
A Baía de Jacuecanga faz parte da Baía da Ilha Grande e engloba em seu território cerca de 16 bairros (IBGE, 2021), com um total de 28.000 residências, aliado a uma população flutuante desconhecida. Além disso, inúmeras atividades são desenvolvidas na baía, concentrando em seu território um estaleiro naval de grande porte, um terminal petrolífero e uma das maiores marinas da América Latina (PMAR, 2021).

De acordo com dados do Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE, Angra dos Reis pelo menos 20.170 residências (72%) são assistidas pela concessionária, enquanto 7.830 residências (28,0%) ainda não são atendidas, sendo os bairros Vila da Petrobras, Biscaia, Ponta Leste e Mombaça praticamente desassistidos (SAAE, 2021).

Em Angra dos Reis 86,9% dos domicílios são atendidos pela a rede pública, 9,3% são abastecidos por poços e nascente e 3,8% adotam outra forma de acesso (INEA, 2015).

Na Figura 5 observa-se as áreas de estudo com baixo índice de ocupação e com a chegada das indústrias, que estão instaladas na atualidade.

Figura 5 – Baía de Jacuecanga



Fonte: MB (2021)

Assim pode-se perceber que no ano de 1962 o atual estaleiro estava sendo implementado e em 1979 já estava operando, ou seja a ocupação era menor e foi crescendo de acordo com as oportunidades de emprego que surgiram na região, e sabe-se que qualquer crescimento de forma desordenada subsequentemente pode causar diversos impactos ambientais.

4.1.2 Circulação Hidrodinâmica

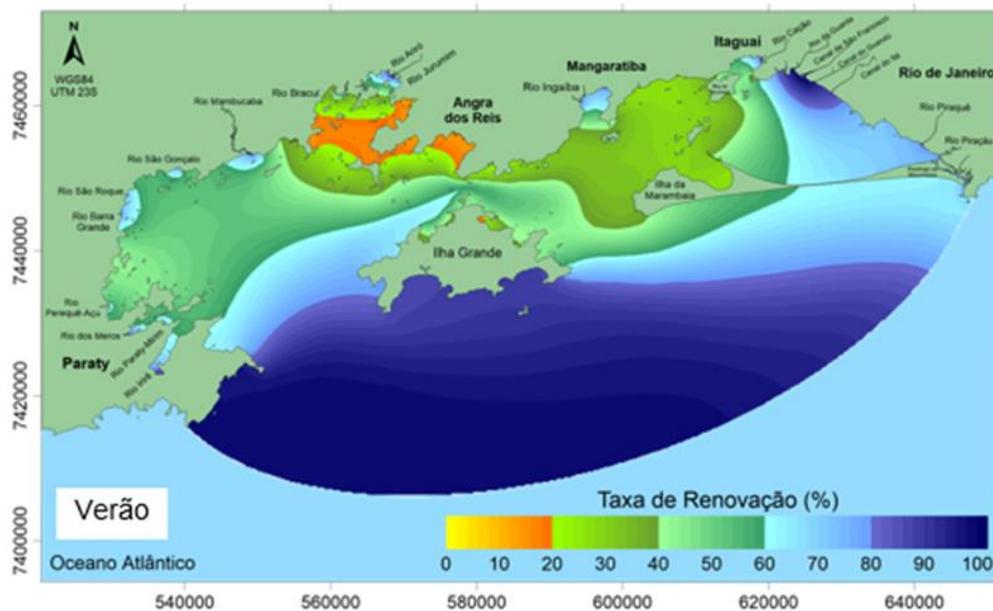
As baías são ecossistemas litorâneos formados por reentrâncias da costa que permitem o avanço do mar, tornando as baías ambientes semiconfinados, relativamente rasos e com baixo hidro dinamismo. A Baía de Ilha Grande (BIG) é um corpo de água salgada com cerca de 800 km² de superfície, compreendendo as porções continentais e insulares dos municípios de Angra dos Reis e Paraty (SEMADS, 2001), localizada na região da Costa Verde Fluminense (estado do Rio de Janeiro) (IBGE, 2021). No município de Angra dos Reis, a BIG é constituída por três sub baías: Angra, Jacuecanga e Ribeira (INEA, 2015).

Segundo Rosman (2018) a região toda possui um ciclo hidrológico onde no verão há uma maior incidência de chuva em toda região e o inverno é considerado uma estação seca. Sendo assim, a amostragem utilizada neste representou ambas estações, pois é possível notar uma maior contribuição dos rios.

No verão a renovação das águas devido a influência dos rios é maior que no inverno nas regiões próximas as suas embocaduras, porém é neste período que a renovação devido a maré tem uma menor influência comparada ao inverno. No período de inverno há uma maior entrada das águas oceânicas devido a maior passagem de frentes frias e consequente sobre elevação e rebaixamento do nível médio do mar. São estes eventos meteorológicos que fazem com que estas águas novas vindas do mar favoreçam a renovação nas baías, isto mostra a influência que este tipo de evento pode causar nos transportes que ocorrem em ambas baías.

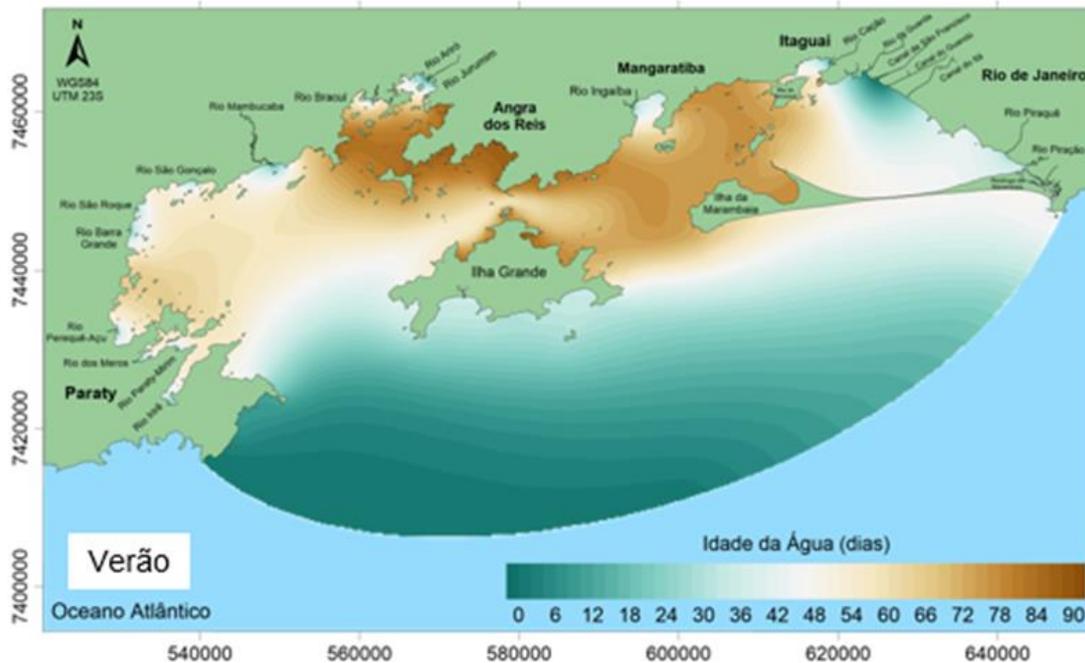
As Figuras 6 e 7 mostram que há um transporte maior de águas de leste para oeste, o que contribui para uma maior renovação das águas da BIG. As águas oceânicas, consideradas novas, que entram através da entrada pela restinga da Marambaia na Baía de Sepetiba, renovaram as baías.

Figura 6 - Taxa de renovação após 90 dias de simulação para o cenário de verão



Fonte: ROSMAN (2018)

Figura 7 - Taxa de renovação após 90 dias de simulação para o cenário de inverno



Fonte: ROSMAN (2018)

4.2 REAGENTES, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS

Todas as soluções foram preparadas utilizando com água destilada e deionizada, e vidrarias volumétricas como balões, pipetas e micropipetas. Na Tabela 4 encontram-se os reagentes utilizados no estudo bem como suas principais características.

Tabela 4 - Reagentes utilizados e principais características.

Solução Tampão	Marca	Concentração
Água ultra pura	Soft Water	--
Ácido nítrico – HNO ₃	Anidrol	65%
pH	HANNA	4,01 a 7,00
Oxigênio Dissolvido	HANNA	0% O ₂
Cádmio	Specsol	1005 ± 4 (mg L ⁻¹)
Cromo		996 ± 4 (mg L ⁻¹)
Chumbo		1003 ± 4(mg L ⁻¹)
Manganês		1003 ± 4 (mg L ⁻¹)
Níquel		1000 ± 4 (mg L ⁻¹)
Zinco		1002 ± 4(mg L ⁻¹)

Fonte: Próprio autor (2021)

Os reagentes utilizados foram para calibração dos equipamentos e acidificação das amostras.

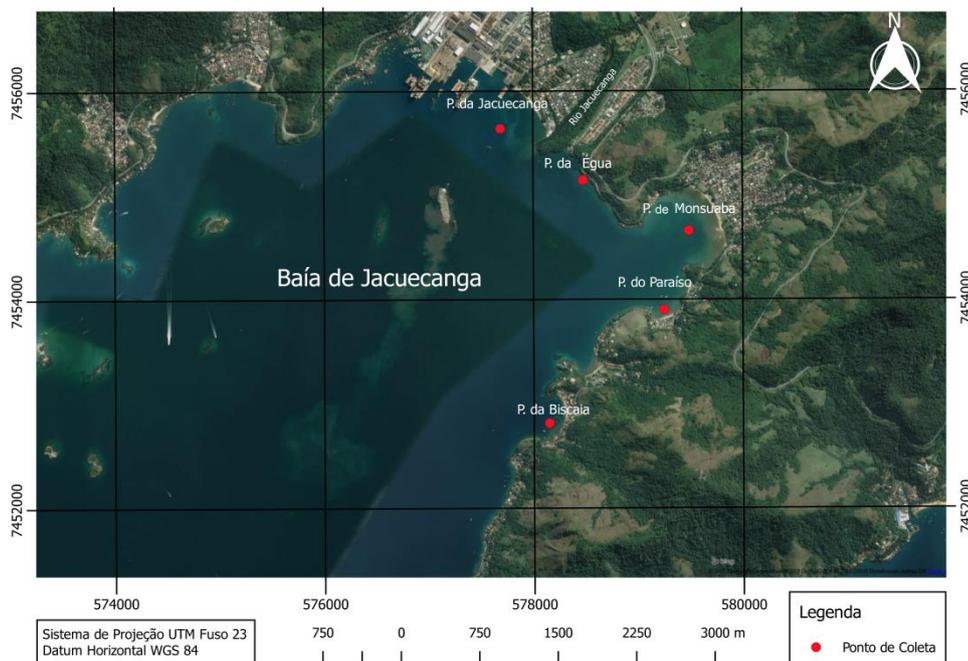
Os equipamentos utilizados foram calibrados previamente antes do uso, conforme especificações descritas nos tópicos seções a seguir.

4.3 PREPARO DOS FRASCOS DE COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Os frascos foram lavados com soluções de detergente extran⁴ para garantir a limpeza total e a inexistência de resíduos para evitar a contaminação cruzada. Na sequência, os frascos foram enxaguados com água corrente, e preenchidos com solução etanólica 10% de ácido nítrico por no mínimo 48 horas e posteriormente lavados com água ultrapura. Para evitar contaminações os frascos foram abertos somente no momento da coleta.

Para a caracterização da poluição na Baía de Jacuecanga através das cinco praias que estão sendo estudadas, foram coletadas amostras de água em triplicata na área de estudo, como indicado Figura 8.

Figura 8 - Área de estudo com a localização dos pontos determinados



Fonte: Próprio autor (QGIS, 2021)

⁴ Concentrado de tensoativos que quando diluído, atinge um elevado poder de detergência, deixando limpos e sem resíduos todos os utensílios de laboratório (MERCK,2016).

Para realização das coletas utilizou-se um barco de pequeno porte, uma planilha de campo, frascos previamente preparados, água destilada, papel toalha, equipamentos de medição in situ (pHmetro, oxímetro, disco de Secchi, refratômetro) além do GPS, câmera fotográfica e cinco garrafas coletoras, cada uma identificada conforme o sistema praias, sendo os pontos de coleta determinados de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Pontos amostrais

Praia	Distância praia para o ponto de coleta	Faixa de areia
Jacuecanga	70 m	574 m
Égua	30 m	130 m
Monsuaba	60 m	744 m
Paraíso	50 m	274 m
Biscaia	60 m	530 m

Fonte: Próprio autor (2021)

As coletas de verão e inverno foram realizadas no período da manhã às 9:00h, conforme orientação técnica no ano de 2021.

No momento das coletas foram utilizadas garrafas coletoras, recolhendo-se as amostras de água de profundidade definida com a garrafa na posição vertical. A mangueira foi desconectada da garrafa e desprezou-se a água contida na mangueira. Em seguida, os frascos previamente acidificados (em triplicata) foram preenchidos e as mesmas foram acondicionadas em uma caixa térmica com gelo para a preservação das amostras.

4.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA

Imediatamente após a coleta das amostras, foi realizado a filtração e a acidificação das mesmas. A acidificação é importante uma vez que em meio ácido as características físico-químicas são mantidas por até 6 meses (CETESB, 2011). A primeira coleta foi realizada em março, e a segunda em agosto.

4.5 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

4.5.1 pH e Temperatura

A análise do pH e da temperatura foi realizada *in loco* com um termômetro acoplado ao sistema óptico do pHmetro multiparâmetros, mesmo equipamento utilizado para medir o pH.

O equipamento foi calibrado 30 minutos antes conforme instrução da literatura e fabricante.

Figura 9 - pHmetro utilizado na análise *in situ*



Fonte: Próprio autor (2021)

Para a obtenção dos dados, a garrafa coletora foi lançada ao mar, seguida da retirada do mar e a amostra de água foi transferida para um béquer que estava previamente limpo e assim introduzido o eletrodo na garrafa para se obter a leitura imediata da temperatura e de pH. Este procedimento foi executado três vezes para se obtenção dos dados com maior relevância e precisão.

4.5.2 Oxigênio Dissolvido

Neste estudo foi utilizado um oxímetro digital da marca HANNA para a realização das medidas *in situ*, conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Oxímetro digital utilizado na análise *in situ*



Fonte: Próprio autor (2021)

O equipamento foi calibrado 30 minutos antes da realização das análises, conforme instrução da literatura e do fabricante.

Para a obtenção dos dados, a garrafa coletora das amostras foi lançada no mar, sendo em seguida puxada, e na sequência, introduziu-se o eletrodo na garrafa para realizar a leitura do O.D. Este procedimento foi executado três vezes para a obtenção dos dados com maior relevância e precisão.

4.5.3 Salinidade

Para a realização da medida da salinidade foi utilizado um refratômetro de mão, conforme Figura 11.

Figura 11 - Refratômetro utilizado *in situ*



Fonte: SPLABOR (2021)

O equipamento apresenta manuseio simples, porém não possui uma elevada precisão, com um erro associado em torno de 0,2 ppm de salinidade.

A calibração foi realizada *in loco*, partindo-se da abertura da tampa, lavagem da janela e do prisma com água destilada e secagem da janela com papel toalha. Em seguida, foi transferida uma alíquota de água destilada ao prisma e realizada a leitura contra luz, obtendo-se assim a calibração do equipamento. Para cada ponto amostral foi realizado este procedimento.

Para a leitura da amostra utilizou-se uma pipeta graduada de 3 mL, transferindo-se a alíquota para o prisma do refratômetro e realizando-se a leitura em triplicata de cada ponto.

4.5.4 Transparência

As medidas de transparência foram realizadas utilizando-se um disco de Secchi de 30 cm, nas praias indicadas neste estudo, conforme Figura 12.

Figura 12 - Disco de Secchi para medir transparência *in situ*



Fonte: Próprio autor (2021)

A leitura foi realizada após lançamento do disco na água de maneira vertical, com o cabo graduado posicionado para o lançamento no lado em que a sombra se projetava para os dois lados da embarcação. Assim observou-se o disco desaparecer ao ser içado e realizou-se a leitura do cabo, para verificação de quantos metros estava sua graduação. Esse procedimento foi realizado em cada ponto amostral.

4.6 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR

A quantificação dos metais das amostras de água do mar foi realizada no Laboratório Multiusuários de Análises Químicas - LMAQ, localizado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda.

A quantificação foi realizada no ICP OES modelo ICPE-9000 da marca Shimadzu, de acordo com as características de análise descritos na Tabela 6, utilizando o gás Argônio 99,9%, como gás de nebulização e auxiliar.

Tabela 6 – Condições de operação do ICP OES

Parâmetros	Características
Potência Plasma	1,2 kW
Vazão de gás principal	10,0 L min ⁻¹
Vazão Auxiliar de gás	0,60 L min ⁻¹
Vazão de gás do Nebulizador	0,7 L min ⁻¹
Visão de observação	Axial

Fonte: Próprio autor (2021)

Para realizar as análises de metais em água por ICP OES a metodologia utilizada foi a US EPA (2018). Esse método baseia-se na determinação de elementos traços em solução aquosa, devidamente acidificadas e/ou digeridas.

Como as amostras contêm alto teor de sais, as mesmas foram diluídas 20 vezes para a determinação dos metais selecionados no estudo, conforme observado em alguns estudos da literatura (OTERO-ROMANÍ *et al.*, 2005; BRANDÃO, 2012).

Antes das análises, o equipamento foi calibrado com a construção das curvas analíticas (Apêndice A – Curvas Analíticas) para cada elemento analisado. Foram utilizadas soluções padrão individuais de 1000 mg L⁻¹ para o preparo de soluções multi elementares, com diluições sucessivas, com o preparo de concentrações intermediárias de 100 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹. A curva analítica utilizada continha os seguintes pontos: 1,0; 5,0; 10,0; 25,0 e 30 mg L⁻¹.

O branco para a calibração foi preparado com 2 mL de HNO₃ 1:1 e 100 mL de água ultrapura, sendo o suficiente para a lavagem do sistema entre os padrões e amostras a serem analisadas.

Outro critério definido foi a escolha das linhas espectrais, que foram selecionadas para cada um dos metais estudados, avaliando as possíveis interferências, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Linhas espectrais de cada metal

Elementos	Linhas (λ nm)
Cádmio (Cd)	226,502
Chumbo (Pb)	220,353
Cromo (Cr)	267,716
Manganês (Mn)	260,569
Níquel (Ni)	221,647
Zinco (Zn)	202,548

Fonte: Próprio autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

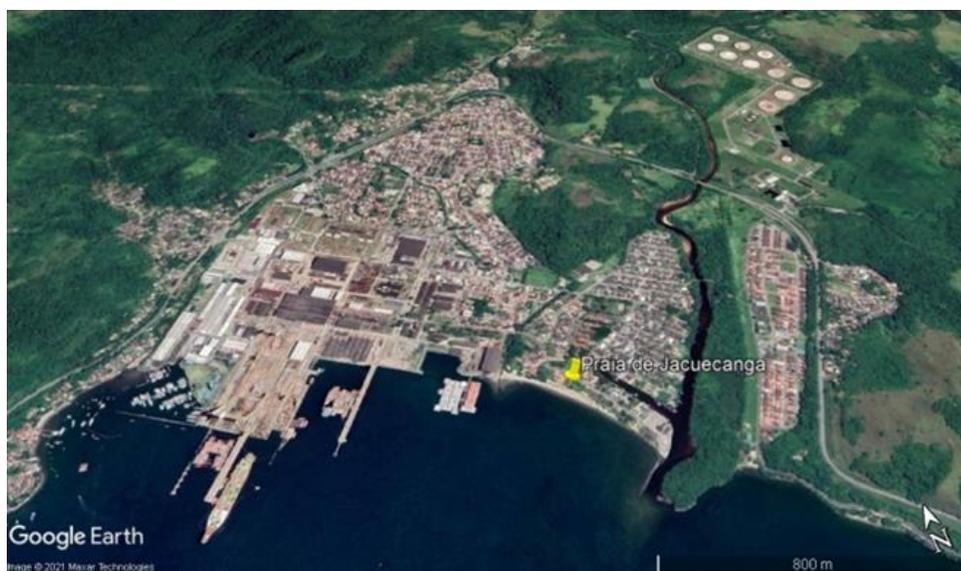
5.1 DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

Os pontos de coleta definidos para a pesquisa possuem características específicas que podem influenciar na qualidade e classificação das praias que foram estudadas. A Baía de Jacuecanga possui várias praias e comunidades ao entorno com diversos problemas, bem como histórico de poluição ambiental. As praias escolhidas foram justamente no sistema mais fechado, com menos circulação e renovação das correntes marítimas, além de alto índice de ocupação urbana e indústrias navais.

A primeira coleta foi realizada no verão, considerando a tábua de mares do dia da coleta a maré se apresentava alta e o dia ensolarado sem nenhuma alteração climática. E a segunda coleta foi realizada no inverno, e considerando a tábua de mares do dia da coleta a mesma se apresentava alta e o dia estava nublado sem alterações climáticas nas 24 horas antecedentes.

O primeiro ponto de coleta foi na Praia de Jacuecanga, localizada nas coordenadas $23^{\circ}0'12.39''S$ / $44^{\circ}14'19.84''O$ (DATUM: WGS 84). Próximo a esta praia encontra-se um estaleiro de grande porte e magnitude que foi instalado na década 70 (PMAR, 2021), além de outros pequenos estaleiros e a maior marina da América Latina. A Figura 13 mostra o grande adensamento populacional que tem um sistema de saneamento precário, onde há um córrego e um rio que desemboca para o mar.

Figura 13 - Imagem de satélite da localização da Praia de Jacuecanga



Fonte: Próprio autor (GOOGLE EARTH, 2021)

Para as coletas realizadas no verão e no inverno foi lançada a garrafa coletora nas coordenadas $23^{\circ}00'14.5''\text{S}/44^{\circ}14'22.2''\text{O}$ e a profundidade de coleta foi 3,3 metros e a da maré 4,3 metros no verão e na coleta do inverno, a profundidade foi 4,0 metros e a da maré de 5,0 metros.

O segundo ponto de coleta foi na Praia da Égua (Figura 14), localizada nas seguintes coordenadas $23^{\circ} 0'36.18''\text{S}/ 44^{\circ}14'1.56''\text{O}$ (DATUM: WGS 84). A praia estudada é muito frequentada pelos banhistas, fica à beira da estrada e sem adensamento populacional, no local existem três quiosques com banheiro e estacionamento para os frequentadores, observado nos dias das coletas.

Figura 14 - Imagem de satélite da localização da Praia da Égua

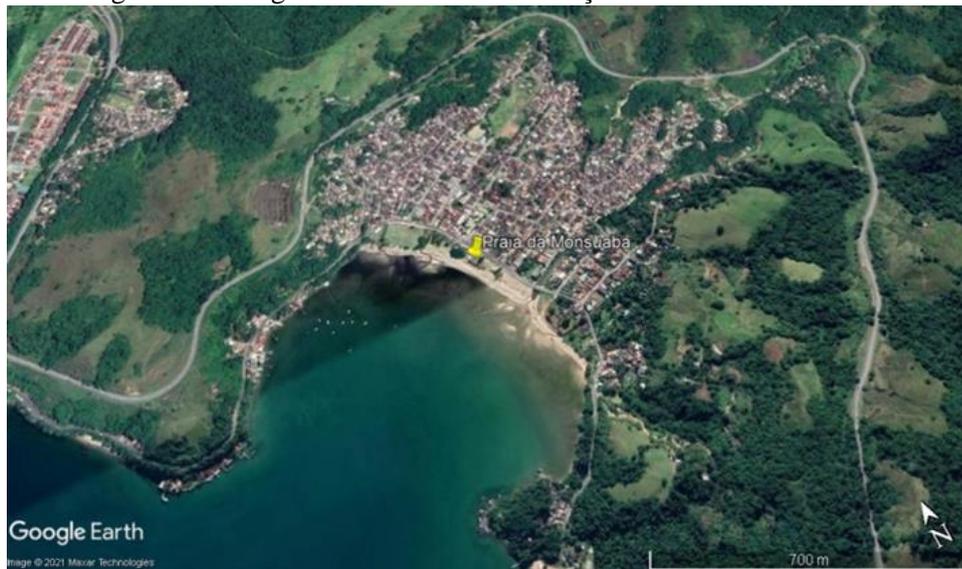


Fonte: Próprio autor (GOOGLE EARTH, 2021)

Para as coletas realizadas no verão e no inverno foi lançada a garrafa coletora nas coordenadas $23^{\circ}00'38.1''\text{S}/44^{\circ}14'03.5''\text{O}$. Na amostragem de verão a profundidade de coleta foi 2,5 metros e da maré 3,3 metros e na do inverno, a profundidade da coleta foi 6,0 metros e a da maré 7,0 metros.

O terceiro ponto de coleta foi na Praia de Monsuaba (Figura 15), localizada nas seguintes coordenadas $23^{\circ}0'44.21''\text{S}/44^{\circ}13'18.65''\text{O}$ (DATUM: WGS 84). A praia estudada tem grande adensamento populacional e seis córregos que desembocam no sistema praial.

Figura 15 - Imagem de satélite da localização da Praia de Monsuaba

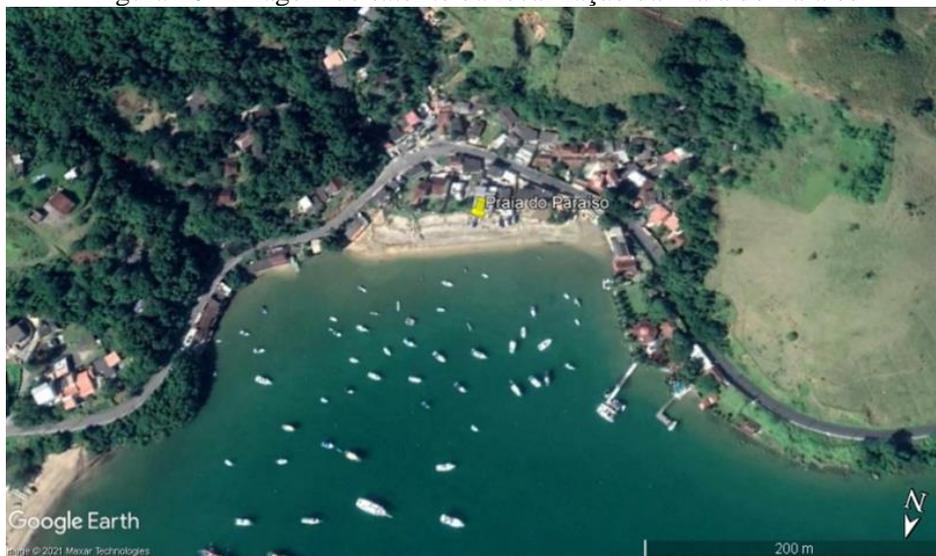


Fonte: Próprio autor (GOOGLE EARTH, 2021)

Para as coletas realizadas no verão e no inverno a garrafa coletora foi lançada nas coordenadas $23^{\circ}00'49.9''S$ $44^{\circ}13'26.3''$ O. No verão a profundidade de coleta foi 1,5 metros e a da maré 2,5 metros e no inverno a profundidade de coleta foi 2,0 metros e a da maré 3,0 metros.

O quarto ponto de coleta foi na Praia do Paraíso (Figura 16), localizada nas seguintes coordenadas $23^{\circ} 1'19.88''S/ 44^{\circ}13'35.48''$ O (*DATUM: WGS 84*). A praia estudada comporta um pequeno estaleiro, com muitas embarcações, e o crescimento populacional foi por ocupação desordenada, sem nenhum sistema primário de tratamento de efluente (SAAE,2021).

Figura 16 - Imagem de satélite da localização da Praia do Paraíso

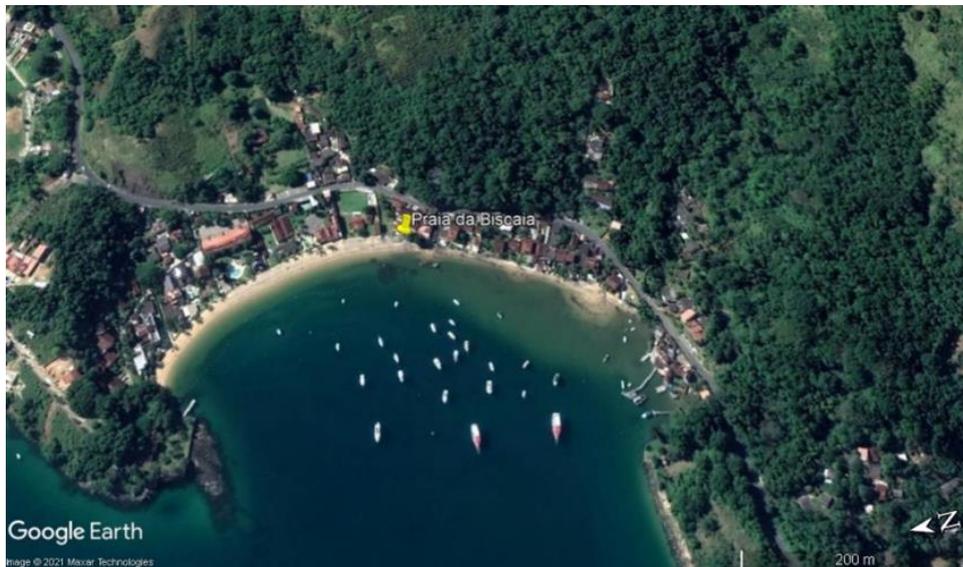


Fonte: Próprio autor (GOOGLE EARTH, 2021)

Para as coletas realizadas no verão e no inverno foi lançada a garrafa coletora nas coordenadas $23^{\circ}01'16.1''\text{S}/44^{\circ}13'35.1''\text{O}$. A coleta do verão foi na profundidade de 3,0 metros e a da maré 2,0 metros e no inverno, a profundidade de coleta foi 5,0 metros e a da maré 4,0 metros.

O quinto ponto de coleta foi na Praia da Biscaia (Figura 17), localizada nas seguintes coordenadas $23^{\circ} 1'51.41''\text{S}/ 44^{\circ}14'8.63''\text{O}$ (*DATUM*: WGS 84). Esta praia apresenta um adensamento populacional, com várias pousadas, sendo uma das praias mais frequentadas da Baía de Jacuecanga. Há existência de dois córregos que desembocam na praia, não há sistema de coleta de efluente e nem todas as residências apresentam sistema primário de tratamento de efluente (SAAE,2021)

Figura 17 - Imagem de satélite da localização da Praia da Biscaia



Fonte: Próprio autor (GOOGLE EARTH, 2021)

Para as coletas realizadas no verão e no inverno a garrafa coletora foi lançada nas coordenadas $23^{\circ}01'48.7''\text{S}/44^{\circ}14'12.2''\text{O}$. Na amostragem de verão, a profundidade de coleta foi 7,6 metros e a da maré 6,6 metros e na amostragem do inverno, a profundidade de coleta foi 9,0 metros e a da maré 8,0 metros.

5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para a realização das análises, foi realizada uma coleta no verão e outra no inverno, em cada trecho, como definido anteriormente. Em cada praia foram coletadas amostras em triplicata.

Os parâmetros físico-químicos são dados importantes para a caracterização da qualidade da água contribuindo para a identificação de poluição das águas, conforme a Resolução do CONAMA N°. 357 de 2005.

Nas seções a seguir serão detalhados os resultados obtidos para cada parâmetro.

5.2.1 Temperatura

De acordo com a Resolução CONAMA N°. 357 de 2005 (BRASIL, 2005), não existem limites estabelecidos para a temperatura de corpos hídricos das classes em águas salgadas. Porém, a Resolução CONAMA N° 430 de 2011 (BRASIL, 2011), define a temperatura para lançamentos de efluentes em 40 °C, na qual a variação térmica do corpo receptor não pode exceder 3 °C. Isto se deve ao fato da temperatura influenciar os parâmetros de qualidade da água, bem como os aspectos relacionados aos organismos vivos presentes neste ambiente.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para as medições de temperatura nas praias

Tabela 8 - Resultado da temperatura na coluna d'água das praias em estudo

Praia	Temperatura Verão (°C)	Média ± s	Temperatura Inverno (°C)	Média ± s
Jacuecanga	28,20	27,80 ± 0,35	23,00	23,26 ± 0,25
	27,50		23,30	
	27,80		23,50	
Égua	26,80	26,83±0,15	24,20	23,83 ± 0,40
	26,70		23,90	
	27,00		23,40	
Monsuaba	28,10	27,97 ±0,15	24,40	23,83 ± 0,49
	28,00		23,60	
	27,80		23,50	
Paraíso	28,50	28,10 ±0,36	23,20	23,37 ± 0,15
	27,80		23,40	
	28,00		23,50	
Biscaia	27,60	27,70 ±0,10	23,80	23,40 ± 0,36
	27,70		23,30	
	27,80		23,10	

Legenda: s: desvio padrão

Fonte: Próprio autor (2021)

De acordo com a Tabela 8, pode-se perceber que a temperatura medida da água na amostragem apresentou uma variação média de 2 °C entre os pontos na primeira coleta realizada. Já na segunda coleta, a variação média foi de 0,5 °C.

Em termos comparativos, no verão a praia do Paraíso registrou a maior temperatura média, assim como a maior variação entre as triplicatas ($28,10 \pm 0,36$ °C), diferente do observado na praia da Égua ($26,83 \pm 0,15$ °C). Entretanto, durante o inverno as maiores médias para a temperatura foram registradas na praia da Égua ($23,83 \pm 0,40$ °C) e na praia de Monsuaba ($23,83 \pm 0,49$ °C), sendo registrado a menor média de temperatura na praia de Jacuecanga ($23,26 \pm 0,25$ °C).

O aumento da temperatura pode resultar em aumento da quantidade de calor armazenado na região oceânica adjacente ao território brasileiro, conforme sugerem resultados de pesquisas (SATO; POLITO, 2008). As anomalias da temperatura na superfície do mar e da quantidade de calor armazenado podem resultar em impactos diretos na região costeira, em alterações consideráveis na circulação atmosférica e no ciclo hidrológico na região continental adjacente (GRIMM; ZILLI, 2009).

Além disso, não é esperado que entre as localidades amostradas seja encontrado estratificação térmica da água durante o verão, devido à baixa profundidade das áreas. Por outro lado, do ponto de vista da legislação ambiental brasileira, não existem limites descritos para a temperatura da água classificada como salgada, embora limites para esta variável sejam encontrados em termos de lançamento de efluentes no corpo receptor (BRASIL, 2011).

A temperatura da água é um dos principais fatores de influência sobre outros parâmetros físicos da água (*e.g.*, densidade) e estratificação vertical de diversos parâmetros químicos na coluna d'água (*e.g.*, dinâmica e concentração de gases relacionados a respiração e processos oxidativos; distribuição de elementos, entre outros) (ESTEVES, 2011).

5.2.2 pH

O monitoramento do parâmetro de pH é muito importante para a preservação das condições da qualidade da água do mar. Na Tabela 9 são apresentados os valores de pH encontrados nas diferentes praias.

Tabela 9 - Valores de pH medidos na coluna d'água das praias em estudo

Praia	pH		pH	
	Verão	Média ± s	Inverno	Média ± s
Jacuecanga	7,60	7,37 ± 0,25	7,31	7,35 ± 0,04
	7,39		7,35	
	7,11		7,39	
Égua	7,28	7,29 ± 0,03	7,45	7,43 ± 0,02
	7,26		7,44	
	7,32		7,41	
Monsuba	7,18	7,27 ± 0,08	7,43	7,41 ± 0,02
	7,30		7,41	
	7,34		7,40	
Paraíso	7,28	7,25 ± 0,06	7,44	7,42 ± 0,02
	7,18		7,42	
	7,28		7,41	
Biscaia	7,30	7,35 ± 0,06	7,40	7,38 ± 0,04
	7,34		7,40	
	7,42		7,34	

Legenda: s: desvio padrão

Fonte: Próprio autor (2021)

Na Tabela 9 observa-se que os valores de pH apresentaram uma variação média de 0,12 entre os pontos, na primeira e segunda coleta realizada.

As maiores médias registradas para o pH no verão foram obtidas nas praias de Jacuecanga 7,37 e da Biscaia 7,35, embora durante o inverno foram as praias da Égua e do Paraíso que registraram as maiores médias respectivamente, 7,43 e 7,42. De forma geral, os valores de pH medidos durante o inverno foram um pouco mais elevados, quando comparadas com o verão, mas dentro da normalidade.

Estas variações entre os valores médios de pH entre verão e inverno possivelmente se devem a diferença na contribuição da entrada de água doce na baía como um todo, já que durante o período de maior vazão dos rios, verão (estação chuvosa), há elevado aporte de matéria orgânica (D'ANGELO, 2011), ao contrário do que ocorre durante o inverno. Vale ressaltar, que os valores médios registrados do pH encontraram-se dentro da faixa de variação estabelecida na Legislação Brasileira para água salgada, entre 6,5 a 8,5 (BRASIL, 2005).

Em ambientes em que o pH do meio esteja alterado, fora dos limites, pode prejudicar os organismos na fixação carbonato de cálcio nas suas conchas, ameaçando a extinção das

espécies locais, o fitoplâncton e zooplâncton podem sofrer com a variação do pH, bem como alguns moluscos, que servem como base de muitas das cadeias alimentares marinhas em vários tipos de ecossistema, realçando o impacto potencial da acidificação em ecossistemas inteiros (CASTELLO; KRUG, 2017).

5.2.3 Oxigênio dissolvido (OD)

Na tabela 10 são apresentados os valores de O.D medidos nas amostras coletadas das cinco praias.

Tabela 10 - Resultado do oxigênio dissolvido na coluna d'água das praias em estudo

Praia	OD Verão (mg L⁻¹ O₂)	Média ± s	OD Inverno (mg L⁻¹ O₂)	Média ± s
Jacuecanga	3,43	3,71± 0,39	5,69	5,72± 0,04
	4,15		5,77	
	3,55		5,71	
Égua	3,84	3,95± 0,13	5,61	5,63± 0,03
	3,91		5,66	
	4,09		5,61	
Monsuba	3,86	4,19 ± 0,48	4,49	4,46± 0,09
	3,97		4,36	
	4,74		4,52	
Paraíso	4,63	4,48 ± 0,13	5,14	5,16± 0,02
	4,42		5,16	
	4,39		5,17	
Biscaia	4,77	4,89 ± 0,41	6,02	6,18± 0,14
	4,55		6,27	
	5,34		6,24	

Legenda: s: desvio padrão

Fonte: Próprio autor (2021)

Com os resultados (Tabela 10) pode-se observar que houve uma variação média de 1,2 mg L⁻¹ O₂ entre os pontos, na primeira coleta realizada e de 0,5 mg L⁻¹ O₂ na segunda coleta.

A concentração de oxigênio dissolvido é de grande importância no monitoramento das águas, sendo a qualidade das águas de baías e a relação com a contaminação por efluentes sanitários (INEA, 2015). As variações encontradas no estudo ainda são variáveis, apesar das maiores concentrações médias terem sido registradas durante o inverno em todas as localidades estudadas, fato esperado em função das temperaturas mais amenas.

De acordo com a Legislação Brasileira (BRASIL, 2005), os valores de oxigênio dissolvido para águas salinas devem ser acima de 4 mg L^{-1} , contudo não discriminam o tipo de sistema e as diferenças frequentemente encontradas nos estratos verticais da coluna d'água.

O oxigênio dissolvido é essencial no metabolismo dos microrganismos aeróbios, e em ambientes aquáticos, é indispensável para outros seres vivos, como peixes, sendo que a maioria das espécies não sobrevive a concentrações de OD inferiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ (ESTEVEZ,2011).

Na coleta do verão as praias da Biscaia e do Paraíso apresentaram as maiores concentrações médias de oxigênio dissolvido registradas de $4,89$ e $4,48 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Já as praias de Jacuecanga e da Égua apresentaram as menores concentrações médias de oxigênio dissolvido ($3,71$ e $3,95$), abaixo do determinado pela Resolução CONAMA N^o. 357 de 2005, representando uma preocupação para a sobrevivência dos organismos vivos nestes ambientes (BRASIL, 2005).

Já na coleta do inverno, a praia da Biscaia apresentou as maiores concentrações médias de oxigênio dissolvido, $6,18 \text{ mg L}^{-1}$ e a praia de Monsuaba com a menor concentração média de oxigênio dissolvido $4,46 \text{ mg L}^{-1}$, ambas dentro dos valores estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 2005).

A presença do O.D na água depende da sua solubilidade, a qual varia com a temperatura e a pressão atmosférica e a solubilidade também é influenciada pela altitude em que se encontra o ambiente aquático considerado, pelas condições meteorológicas e pela pressão hidrostática a uma determinada profundidade na coluna de água. Como a solubilidade aumenta com a profundidade, quanto maior a profundidade, maior é a capacidade de acumulação de oxigênio no ponto considerado até que se forme bolhas que se deslocam à superfície (SCUDELLER *et al.*, 2005).

5.2.4 Salinidade

Outro parâmetro avaliado neste estudo foi a salinidade, que segundo a classificação das águas é considerado água salina aquela que apresenta salinidade com valores iguais ou superiores 31 mg L^{-1} (BRASIL, 2005).

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos na análise da salinidade.

Tabela 11 - Resultada de salinidade na coluna d'água das praias em estudo

Praia	Salinidade Verão	Média ± s	Salinidade Inverno	Média ± s
Jacuecanga	31,00	30,33± 0,58	32,00	31,33± 0,58
	30,00		31,00	
	30,00		31,00	
Égua	28,00	28,33 ± 0,58	29,00	29,00*
	28,00		29,00	
	29,00		29,00	
Monsuba	28,00	28,67 ± 0,57	30,00	30,00*
	29,00		30,00	
	29,00		30,00	
Paraíso	31,00	31,00*	31,00	31,00*
	31,00		31,00	
	31,00		31,00	
Biscaia	29,00	29,00*	31,00	31,00*
	29,00		31,00	
	29,00		31,00	

Legenda: s: desvio padrão; *: valores iguais, sem desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021)

Na área de estudo houve uma variação de 2 mg L^{-1} como pode observado na Tabela 11. No estudo de Creed, Pires e Figueiredo (2007) a salinidade na área de definida, indicou 37 mg L^{-1} .

Assim como a temperatura, a salinidade sofre influência direta da atmosfera, pois a evaporação nas camadas superficiais, assim como o aporte pluvial, está diretamente relacionada a uma maior ou menor concentração de sais na água. A soma dos fatores salinidade e temperatura é determinante para a densidade no ambiente marinho e impulsiona a circulação global de correntes marinhas profundas, também chamadas de circulação termohalina (CASTELLO; KRUG, 2017).

Em termos de concentração a coleta de verão das praias da Égua e de Monsuba registram as menores médias para salinidade, $28,33$ e $28,67 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Já na coleta de inverno, a praia de Jacuecanga teve o maior registro médio de salinidade $31,33 \text{ mg L}^{-1}$ e a praia da Égua, o menor registro $29,00 \text{ mg L}^{-1}$.

As variações médias encontradas pelas concentrações de salinidade foram comparativamente inferiores aos valores registrados nas coletas de verão e inverno para a água de fundo, mas encontram-se dentro do esperado para baías com forte aporte de água doce (SIGNORINI, 1980; CREED; PIRES; FIGUEIREDO, 2007).

Os resultados abaixo do estabelecido pela legislação (31 mg L^{-1}) podem ser justificados em função da área de estudo apresentar muitos cursos d'água que desembocam nos corpos hídricos. Alguns são perenes como o Rio Jacuecanga e outros são intermitentes, contribuindo para a mistura da água doce e salgada, o que pode alterar os valores de salinidade nesses sistemas praias (D'ANGELO,2011).

5.2.5 Transparência

A transparência foi analisada no momento da coleta, observando-se que a profundidade vertical alcançada está relacionada ao nível fotossintético e que a luminosidade se encontra na profundidade verificada de cada ponto amostral. As variações dos resultados de um ponto amostral para outro, possivelmente deve-se a profundidade de cada praia, variando em 5 metros.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos a partir da análise com o Disco de Secchi, amplamente utilizado para medir a transparência de colunas d'água.

Tabela 12 - Resultado da transparência na coluna d'água das praias em estudo

Praia	Transparência (metros)	
	Verão	Inverno
Jacuecanga	3,0	4,5
Égua	3,0	4,0
Monsuaba	1,1	1,5
Paraíso	2,0	2,0
Biscaia	6,0	5,0

Fonte: Próprio autor (2021)

Na Tabela 12 pode-se perceber que a transparência da água variou de uma praia para outra, não havendo variações significativas entre as coletas. A praia de Monsuaba apresentou os menores valores transparência, no verão de 1,1 m e no inverno de 1,5 m, enquanto que os maiores valores de transparência foram registrados na praia da Biscaia, 6,0 m no verão e 5,0 m no inverno, não apresentando alterações significativas de uma coleta para outra. Pode-se observar que para a maioria das praias, as melhores condições de transparência da água foram registradas durante o inverno.

Os resultados encontrados indicam diferenças nas concentrações das partículas, material em suspensão, matéria orgânica, entre outras na coluna d'água, que podem afetar a

dispersão da luz. No verão a baixa transparência pode ser indicada pela alta concentração de material particulado em suspensão, que aumenta a turbidez do meio, provavelmente, advindas pelo aumento da vazão dos rios que deságuam diretamente na Baía de Jacuecanga, com conseqüente redução da visibilidade da água, ou seja, menor transparência. Em um estudo similar, Creed, Pires e Figueiredo (2007) registraram 9,4 m de transparência da água na praia da Biscaia em uma coleta de verão.

A similaridade dos valores encontrados dos parâmetros físico-químicos da água entre as localidades de coleta na Baía de Jacuecanga está relacionada à proximidade entre pontos, e principalmente ao fluxo das correntes marítimas que adentram a Baía de Ilha Grande com um todo, fluindo em direção leste e na direção contrária, sendo para fora da Baía de Sepetiba (BELO; DIAS; DIAS, 2002; CAVALCANTE, 2010).

Ikeda e Stevenson (1982), em seu estudo sobre a Baía de Ilha Grande consideraram também a ocorrência de fraca circulação por maré sobreposta em um fluxo quase-estacionário, induzido pelos diferentes gradientes de densidade da água e com velocidades das correntes entre 19 a 22 cm s⁻¹. Esta tendência já era prevista, uma vez que a entrada das correntes marinhas na Baía de Jacuecanga se dá pelo canal central de navegação até as praias que antecedem a praia de Jacuecanga e pelas praias da Égua, de Monsuaba, do Paraíso, da Biscaia e outras, no sentido da saída da Baía de Jacuecanga.

5.3 ELEMENTOS TÓXICOS

Assim como para as outras análises, as amostras foram coletadas em dois períodos diferentes, no verão e no inverno, nas 5 praias definidas anteriormente. Em cada ponto foram coletadas amostras em triplicada e os metais foram quantificados por ICP OES.

Da literatura sabe-se que os metais são naturalmente encontrados em diferentes segmentos integrantes dos sistemas aquáticos naturais, tais como rochas, solos, sedimentos, águas e organismos (BARBOSA *et al.*, 2018). No entanto, devidos as atividades antropogênicas como mineração, extração de petróleo (KENNISH, 1997) tem aumentado a disponibilidade destes elementos em diversos ambientes, principalmente nos recursos hídricos amplamente afetados pela poluição de resíduos domésticos e industriais (MONTANE, 2020).

A presença desses elementos além de causar um desequilíbrio ao ecossistema natural pode ser muito prejudicial ao homem e aos organismos vivos, já que alguns possuem elevado potencial tóxico (SOUZA *et al.*, 2018), sendo importante o monitoramento das águas em relação aos elementos tóxicos.

De acordo com a dados obtidos neste estudo percebe-se que os valores de concentração encontrados nas cinco praias não apresentaram variação significativa em função do período da coleta, exceto para os metais cromo, cobre, níquel e chumbo que apresentaram valores diferentes entre as coletas.

As praias da Biscaia, do Paraíso e de Monsuaba apresentaram teores mais elevados dos metais durante o inverno, com exceção do Cd. Nas praias da Égua e de Jacuecanga foram encontradas variações entre as coletas para os metais, onde Cr, Cu e Ni que apresentaram maior concentração no inverno e Pb com maior concentração na coleta do verão.

A fim de contextualizar a área de estudo no âmbito global sistemas marinhos e estuarinos, dados dos elementos tóxicos no estudo atual foram comparados com os de outras regiões no Brasil e no mundo, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentrações de metais pesados presentes em água do mar de estudos no Brasil e no mundo (mg L⁻¹)

Região	Cd	Cu	Cr	Pb	Mn	Ni	Zn	Referências
Baía de Algeciras	0,1	25,0	--	12,0	235	--	33,0	Diaz-de-Alba <i>et al.</i> (2013)
Baía de Abu-Qir	0,3	10,3	--	1,9	115,0	--	25,2	Abdel Ghani <i>et al.</i> (2013)
Mar Cáspio	--	11,0	--	13,03	--	17,1	28,0	Bastami <i>et al.</i> (2014)
Guangdong	0,2	3,3	0,5	2,9	--	--	19,0	Zhang <i>et al.</i> (2015)
Montevideo	-	18,7	52,3	30,2	--	15,9	30,2	Muniz <i>et al.</i> (2015)
Baía de Guanabara	0,5	32,2	--	26,3	--	--	120,4	Rodrigues <i>et al.</i> (2017)
Yellow River	1,9	31,0	--	13,0	--	--	42,2	Wang <i>et al.</i> (2018)
Baía de Daya	0,3	16,6	--	26,2	--	--	65,4	Tao <i>et al.</i> (2021)

Legenda: --: não analisado

Fonte: Próprio autor (2021)

Na Tabela 13 percebe-se que a quantidade encontrada de metais nas amostras coletadas no presente estudo (Tabela 14), foi inferior para alguns metais Cu, Cr, Pb, Mn, Ni, Zn e superior para o Cd nos estudos.

Os trabalhos de Diaz-de-Alba e colaboradores (2013) e Abdel Ghani e colaboradores (2013) realizados nas Baias de Algeciras e Abu-Qir quantificaram Mn, Zn, Pb, Cd, Cu. Foram encontrados valores superiores ao presente estudo exceto para o Cd, que está inferior. Bastami

e colaboradores (2014) identificaram Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de água do Mar Cáspio e os valores encontrados em seu estudo foram mais elevados.

Zhang e colaboradores (2015), por sua vez, registraram a presença de Cu, Pb, Zn, Cr, Cd nas amostras coletadas no verão e no inverno, assim como nos resultados do presente estudo. No entanto, a concentração do Cu registrada pelos referidos autores foi maior do que as concentrações registradas nas praias do Paraíso e da Biscaia. Além disso, as concentrações de Pb reportadas pelos mesmos no verão foram acima dos valores encontrados para as praias de Jacuecanga e da Égua, assim como na praia do Paraíso no inverno. Os autores supracitados também registraram concentrações de Zn mais elevadas do que as concentrações registradas entre as praias amostradas no estudo. Por outro lado, as concentrações Cd e Cr registradas foram superiores aos registros de Zhang e colaboradores.

Outras pesquisas, como a de Muniz, Venturini e Martins (2015) avaliaram a presença de Zn, Cu, Cr, Ni e Pb em Montevideo, apresentando valores mais elevados; assim como Wang e colaboradores (2018) que identificaram a presença de Pb, Zn, Cd e Cu em amostras do estuário de Yellow River na China, com as concentrações acima do presente estudo.

No trabalho de Tao e colaboradores (2021) a investigação na Baía de Daya para os metais Cd, Cu, Pb e Zn apresentou valores de concentração maiores que as praias da Baía de Jacuecanga, exceto para o Cd.

Em um estudo realizado no Brasil, percebe-se um comportamento diferente do encontrado neste trabalho, onde Rodrigues e colaboradores (2017) observaram concentrações acima do permitido pela Legislação Brasileira, de 32,2 mg L⁻¹ para Cu, 26,3 mg L⁻¹ para Pb, 120,4 para Zn e 0,53 mg L⁻¹ para Cd, na Baía de Guanabara – RJ, mostrando assim que a presença de metais é um fator bastante relevante e presente em estudos na água do mar.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados obtidos na quantificação das amostras de água do mar quanto a presença de elementos tóxicos nas praias envolvidas no presente estudo, organizadas em inverno e verão

Tabela 14 – Quantificação dos metais nas praias estudadas

Praia	Estação	Cádmio (mg L ⁻¹ ± s)	Cobre (mg L ⁻¹ ± s)	Cromo (mg L ⁻¹ ± s)	Chumbo (mg L ⁻¹ ± s)	Manganês (mg L ⁻¹ ± s)	Níquel (mg L ⁻¹ ± s)	Zinco (mg L ⁻¹ ± s)
Jacuecanga	Verão	1,60 ± 0,02	2,63 ± 0,13	4,35 ± 0,22	3,56 ± 1,01	1,27 ± 0,07	1,65 ± 0,17	0,96 ± 0,06
	Inverno	1,66 ± 0,06	3,29 ± 0,05	7,21 ± 0,11	2,70 ± 0,43	1,26 ± 0,04	2,07 ± 0,06	1,14 ± 0,12
Égua	Verão	1,63 ± 0,02	2,51 ± 0,31	4,27 ± 0,39	3,28 ± 0,35	1,25 ± 0,13	1,59 ± 0,32	0,90 ± 0,13
	Inverno	1,61 ± 0,01	3,24 ± 0,00	7,14 ± 0,18	2,58 ± 0,57	1,24 ± 0,05	2,03 ± 0,09	1,12 ± 0,09
Monsuaba	Verão	1,30 ± 0,01	2,25 ± 0,15	2,59 ± 0,13	0,00 ± 0,00	1,12 ± 0,06	1,29 ± 0,16	0,77 ± 0,06
	Inverno	1,27 ± 0,03	2,58 ± 0,04	5,73 ± 0,18	1,68 ± 0,04	1,25 ± 0,06	1,62 ± 0,09	0,88 ± 0,08
Paraíso	Verão	1,31 ± 0,01	2,19 ± 0,08	2,50 ± 0,05	n.d.	1,08 ± 0,02	1,19 ± 0,06	0,73 ± 0,01
	Inverno	1,29 ± 0,01	2,62 ± 0,13	5,83 ± 0,19	3,14 ± 0,03	1,28 ± 0,06	1,67 ± 0,11	0,92 ± 0,07
Biscaia	Verão	1,35 ± 0,06	2,27 ± 0,09	2,76 ± 0,15	0,72 ± 0,22	1,14 ± 0,04	1,39 ± 0,13	0,79 ± 0,02
	Inverno	1,31 ± 0,04	2,66 ± 0,12	5,95 ± 0,12	2,76 ± 0,43	1,33 ± 0,04	1,74 ± 0,06	1,01 ± 0,02

Legenda: *: análises em triplicata; s: desvio padrão; n.d.: não detectado.

Fonte: Próprio autor (2021)

De acordo com os gráficos apresentados pode-se perceber que os valores de concentração encontrados nas 5 praias não apresentaram variação significativa em função do período da coleta, exceto para os metais cromo, cobre, níquel e chumbo que apresentaram valores diferentes entre as coletas.

A presença de metais nas águas no Brasil já é esperada em função da localização para tal especulação, já que está em uma zona estuarina com indústrias navais e zona portuárias ao seu entorno (JESUS *et al.*, 2004; BAPTISTA NETO; WALLNER KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008; BURUAEM *et al.*, 2012; COSTA *et al.*, 2016).

Na seção a seguir serão apresentados os valores encontrados para os metais em cada praia, que serão discutidos de acordo com os valores permitidos pela Legislação Brasileira.

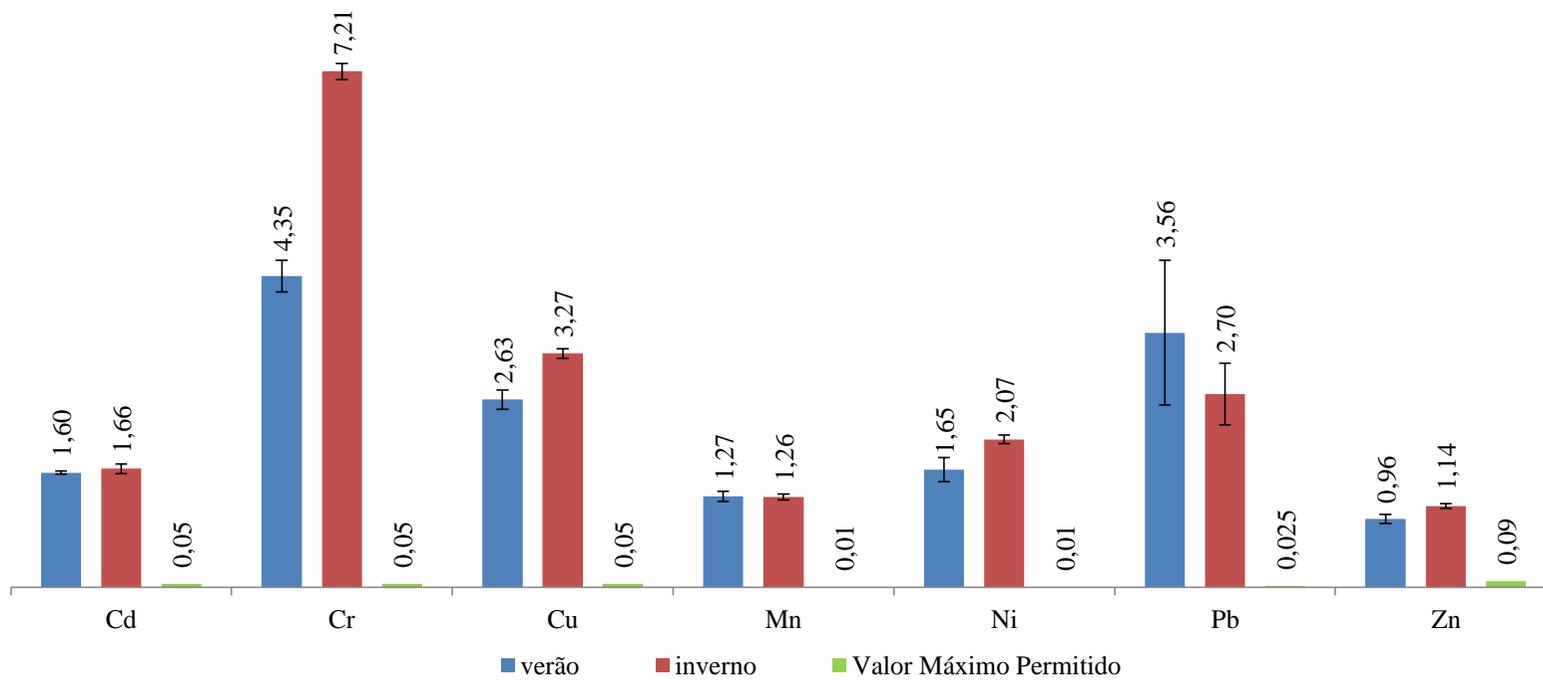
5.3.1 Concentrações dos elementos tóxicos nas praias estudadas

A partir dos resultados obtidos, pode-se comparar com os limites estabelecidos na Legislação Brasileira, e cabe salientar que a grande maioria dos resultados obtidos neste estudo foram superiores aos valores máximos permitidos em água salinas pela Resolução CONAMA Nº. 357 de 2005 (BRASIL, 2005) nas três classes em todas as localidades estudadas.

A Figura 20 apresenta as concentrações encontradas na Praia de Jacuecanga e pode-se observar que o teor de metais é superior aos limites estabelecidos na Legislação Brasileira para os valores permitidos nas classes da água salina, de todos os metais estudados (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ni, Zn), nas duas coletas ficaram acima aos valores permitidos na legislação (BRASIL, 2005).

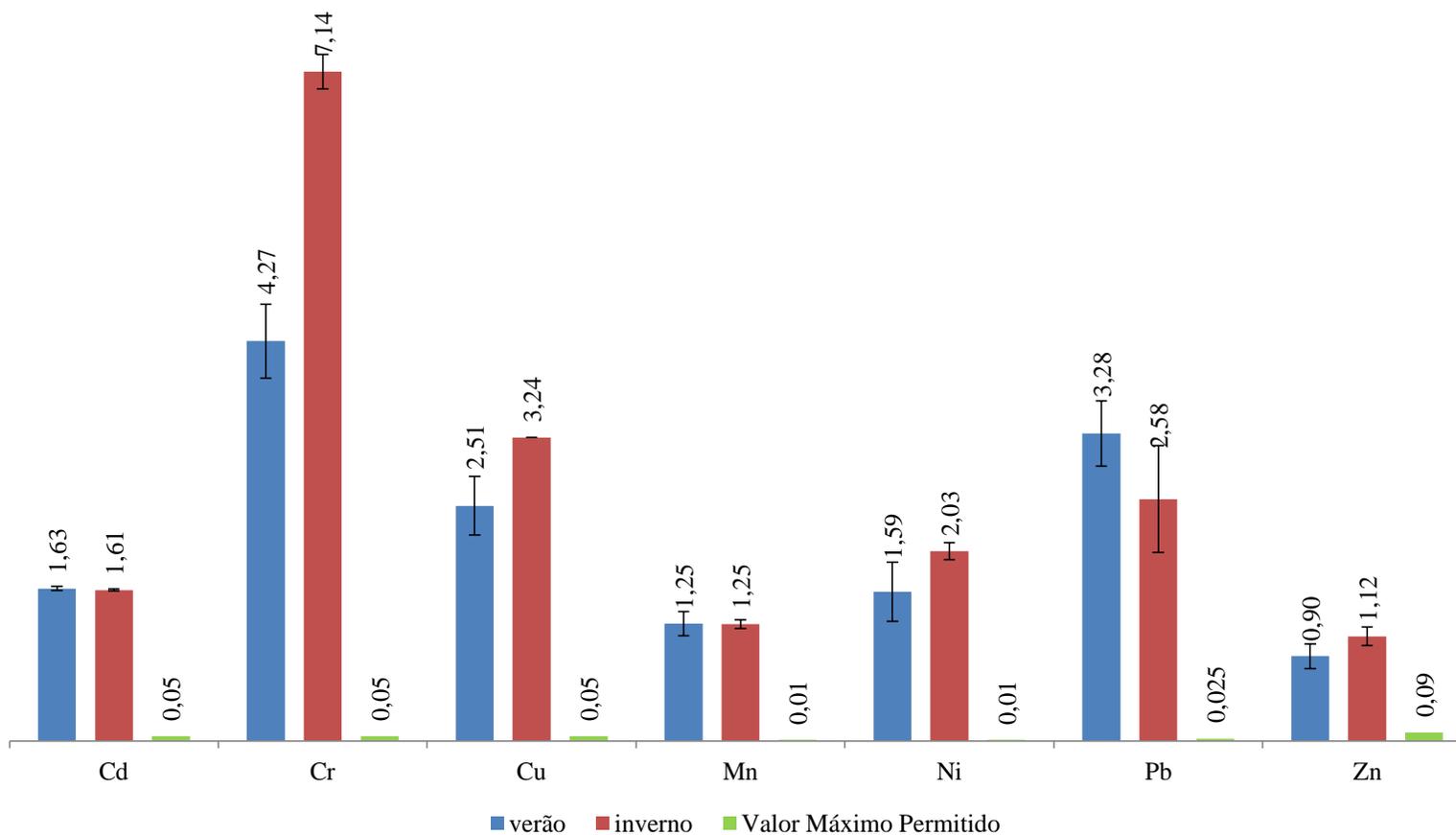
Outra praia estudada foi a Praia da Égua. Na Figura 21 são apresentadas as concentrações encontradas nas amostras de água do mar coletadas.

Figura 18 – Quantificação dos elementos tóxicos (mg L^{-1}) na Praia de Jacuecanga



Legenda: as barras indicadas no gráfico representando desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021)

Figura 19 – Quantificação dos elementos tóxicos (mg L⁻¹) na Praia da Égua

Legenda: as barras indicadas no gráfico representando desvio padrão.

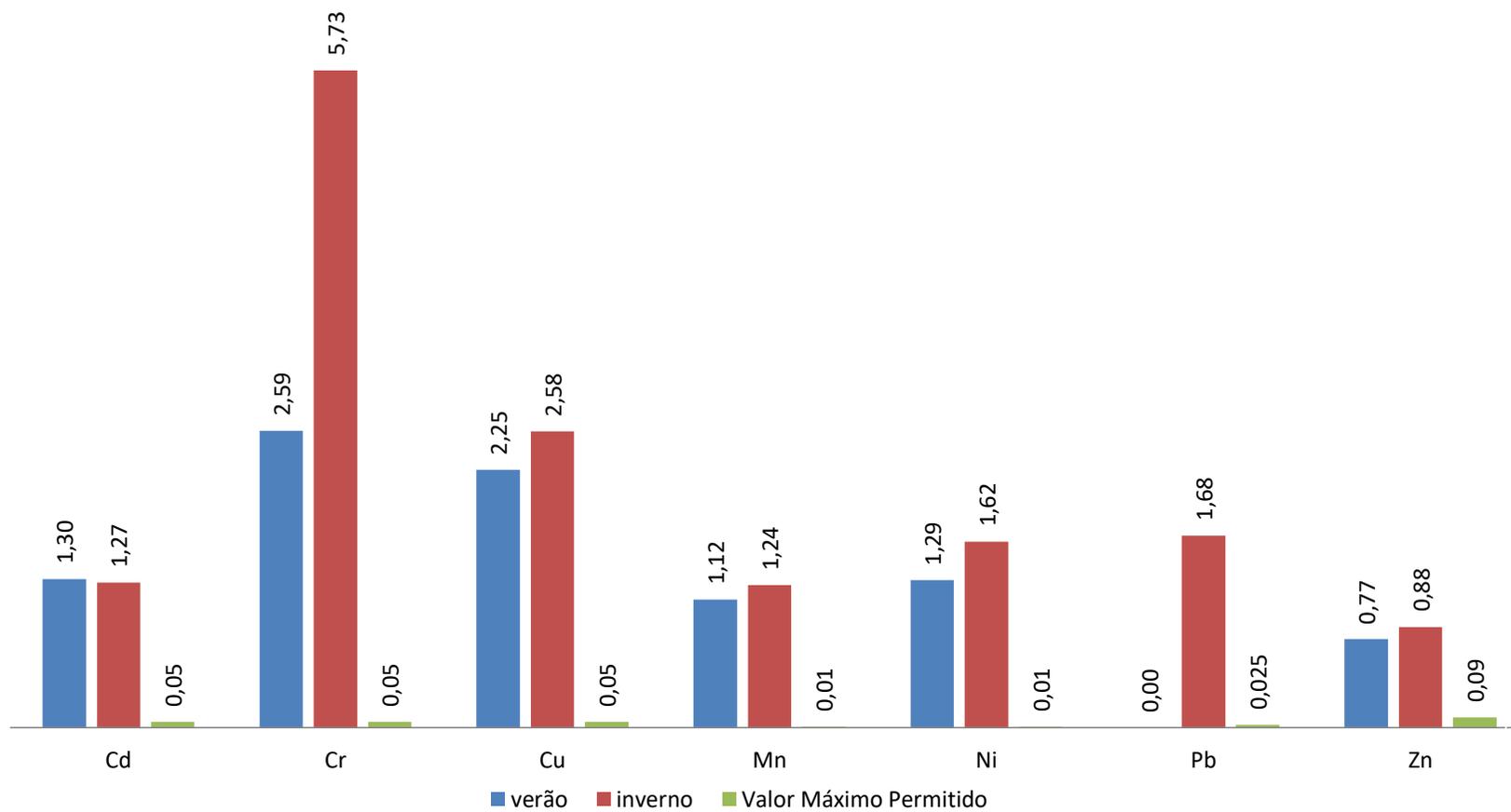
Fonte: Próprio autor (2021)

Na praia da Égua, as concentrações de Cd, Mn e Zn foram relativamente similares. No entanto, Cu, Ni e Cr apresentaram fortes variações entre as coletas, embora o inverno tenha registrado alta nas concentrações destes parâmetros, ao contrário do Pb que registrou maior concentração o verão. Além disso, na praia da Égua as concentrações dos elementos, em geral declinaram sensivelmente em comparação as concentrações registradas na praia de Jacuecanga. Em todos os casos, as concentrações encontradas pelo estudo ficaram acima das concentrações limites para águas salinas (BRASIL, 2005).

Na Figura 22 registrou-se o declínio mais acentuado nas concentrações dos elementos registrados na Praia da Monsuaba em relação as praias da Égua e de Jacuecanga.

Invariavelmente, as concentrações dos elementos na praia de Monsuaba continuaram a descrever uma curva descendente quando comparado às praias da Égua e de Jacuecanga, mas ao contrário destas apresentaram maior equivalência entre as concentrações registradas no verão e no inverno para Cd, Cu, Mn e Zn. As concentrações encontradas para Ni e, principalmente, Pb e Cr registraram forte variação entre coletas. No verão, não foram registradas concentrações de Pb ($0,00 \text{ mg L}^{-1}$) para a praia de Monsuaba. Por outro lado, as concentrações de Cr registradas no inverno foram aproximadamente, 2 vezes maior do que as concentrações registradas no verão para o mesmo elemento. Logo, de acordo com os registros, apenas as concentrações de Pb no inverno foram inferiores ao limite estabelecido na legislação (BRASIL, 2005).

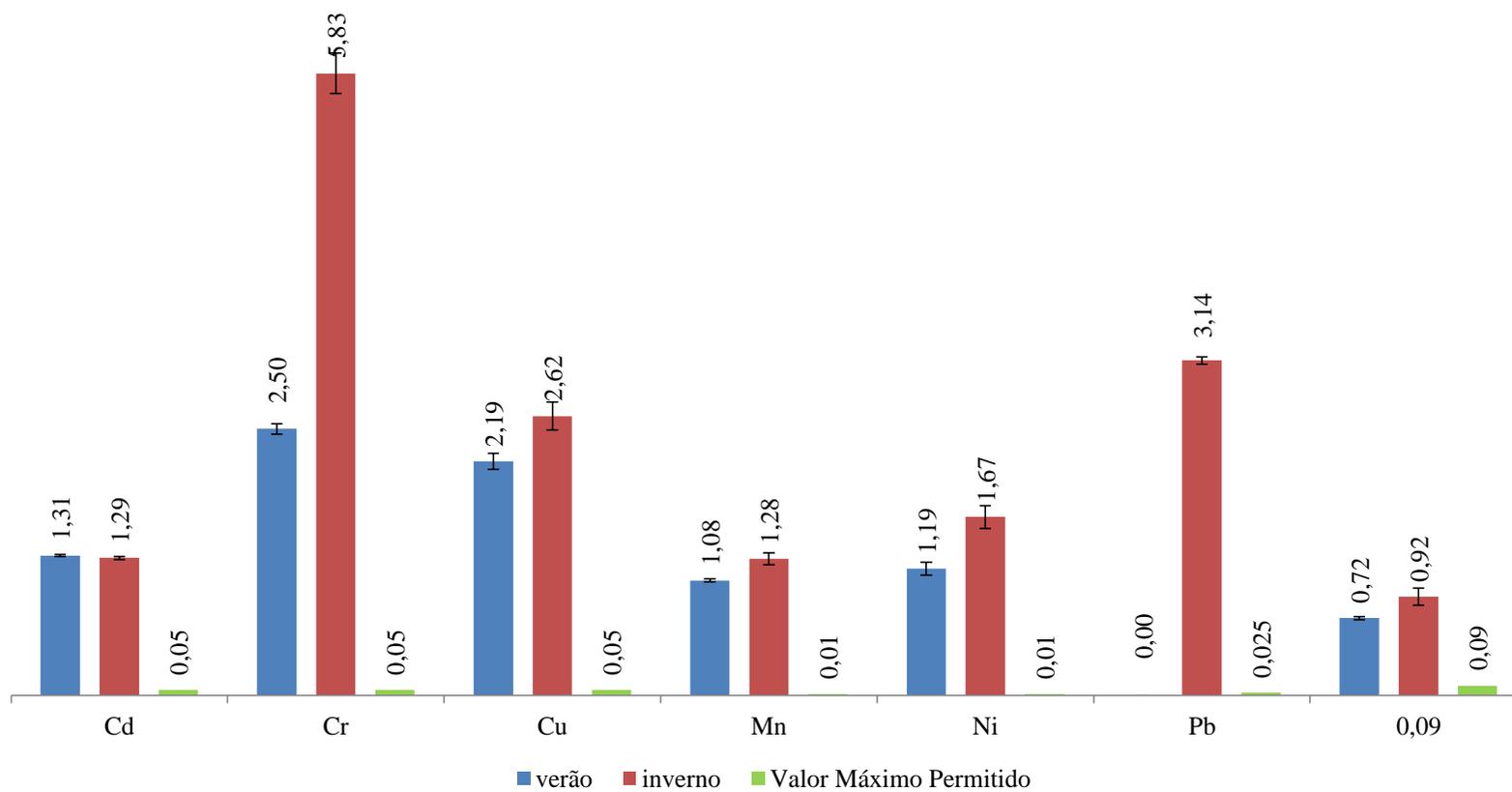
A Figura 23 apresenta as concentrações encontradas na praia do Paraíso. É notável que os valores dos elementos quantificados são superiores ao que determina a Legislação Brasileira para os valores permitidos nas 3 classes da água salina (BRASIL, 2005), exceto para as concentrações de Pb registradas no verão, cujo valor foi $0,0 \text{ mg L}^{-1}$. Além disso, de maneira geral, as concentrações registradas para a praia do Paraíso foram sensivelmente mais elevadas, do que quando comparado as concentrações da praia de Monsuaba.

Figura 20 – Quantificação dos elementos tóxicos (mg L⁻¹) na Praia de Monsuaba

Legenda: as barras indicadas no gráfico representando desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021)

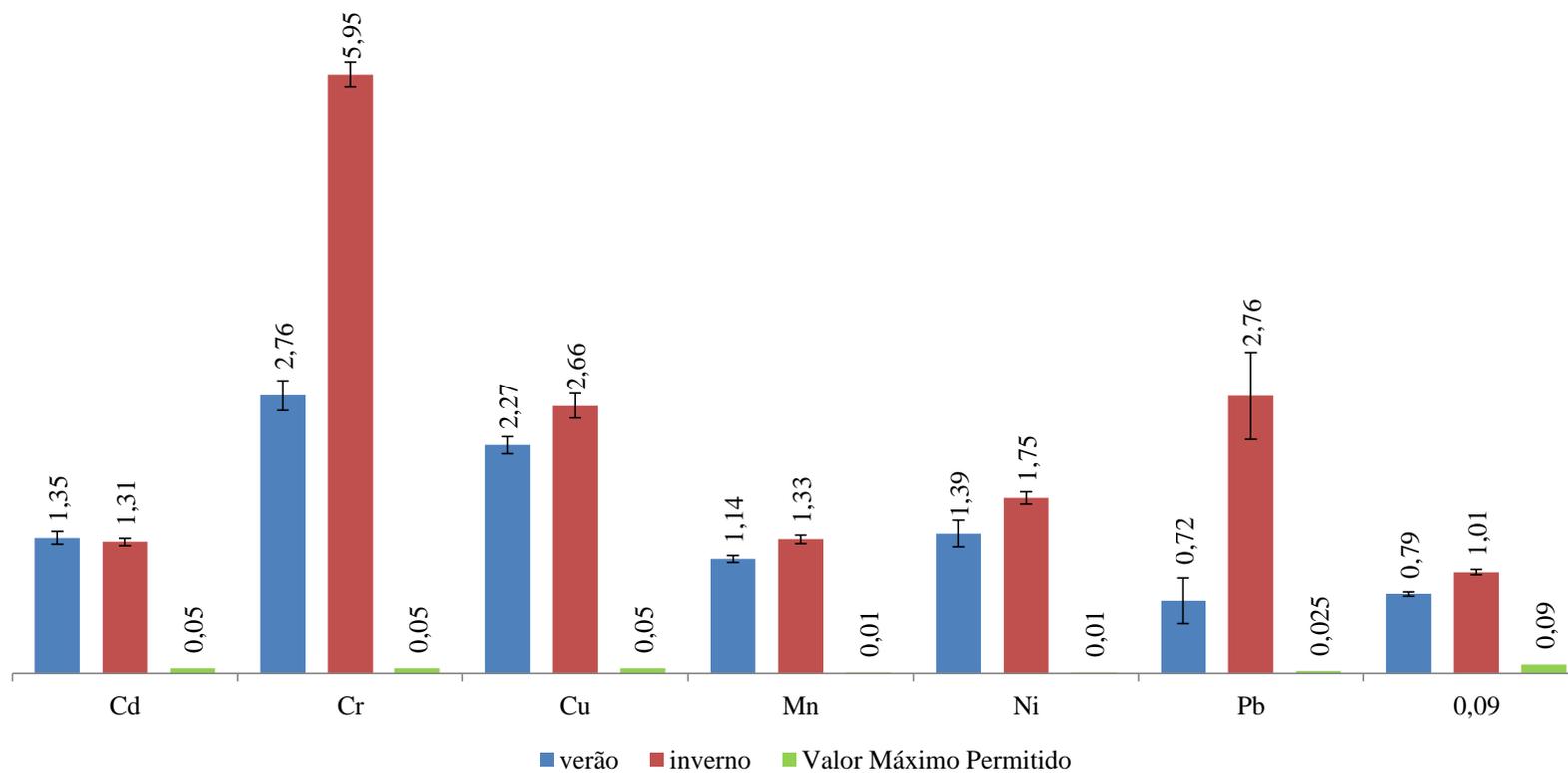
Figura 21 – Quantificação dos elementos tóxicos (mg L⁻¹) na Praia do Paraíso



Legenda: as barras indicadas no gráfico representando desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021)

Figura 22 – Quantificação dos elementos tóxicos (mg L⁻¹) na Praia da Biscaia



Legenda: as barras indicadas no gráfico representando desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021)

A praia da Biscaia apresentou concentrações relativamente mais elevadas do que as praias do Paraíso e de Monsuaba (Figura 24), mas inferiores as concentrações das praias da Égua e de Jacuecanga. Vale ressaltar que, assim como nas praias anteriores, a praia da Biscaia registrou forte variação nas concentrações de Cr e Pb entre o verão e o inverno. No entanto, todas as concentrações registradas na praia da Biscaia ficaram acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA N°. 357 (BRASIL, 2005).

Ao comparamos os resultados percebe-se que as concentrações de cádmio nas amostras foram cerca de 320 vezes acima do permitido nas praias Jacuecanga e Égua e 260 vezes para as praias Monsuaba, Paraíso e Biscaia, não apresentando diferenças significativas entre as coletas.

Miranda (2017) em seu estudo indica que a concentração de Cd na água e material em suspensão é dependente da salinidade, da fonte de origem e da presença em solução, sendo que em algumas situações podem formar precipitados ou agregados em função do ambiente geoquímico e aspectos hidrogeoquímicos. As maiores concentrações são apresentadas a montante e nas zonas de mistura de águas (rio e mar) durante a estação chuvosa, justificando assim as concentrações encontradas nas praias mais próximas da zona industrial.

A presença desse elemento na água do mar gera muita preocupação uma vez que não possuem função biológica, sendo assim altamente prejudiciais para o metabolismo dos seres vivos mesmo em concentrações mínimas (SOUZA *et al.*, 2018).

Outro elemento analisado foi o cromo e sua relação com os limites da legislação, em que as concentrações nas amostras foram cerca de 500 vezes acima do permitido nas praias de Jacuecanga e da Égua e 450 vezes para as praias de Monsuaba do Paraíso e da Biscaia, não existindo diferenças significativas entre as coletas.

O cromo é um importante metal para a indústria e é utilizado em diversos produtos e processos, tais como: galvanização, preservação de madeira e produção de refratários, esse elemento tem maior mobilidade na água é classificado como Classe A sendo considerado um elemento carcinogênico em concentrações acima do permitido pela legislação (GODOY, 2014).

A maior parte do cromo em ambientes aquáticos encontra-se em águas superficiais, na forma de material particulado ou depositada no sedimento. Na água do mar o cromo hexavalente é o mais estável, podendo ser reduzido a cromo trivalente por matérias orgânicas e ser depositado nos sedimentos (SILVA; PEDROZO, 2001). Outro aspecto é que é tóxico para os organismos, uma vez que tem facilidade para penetração através das membranas biológicas, sua adsorção diminui em altos valores de pH, sendo que a exposição a esse elemento, pode

causar desde dores de estômago, problemas de pele até danos aos órgãos interno, alterando o material genético, ou em casos extremos, até a morte (ANDRADE; FELSNER; ANJOS, 2019).

Em relação ao cobre, percebeu-se que as concentrações de cobre nas amostras foram de cerca de 80 vezes no verão e 140 vezes acima do permitido nas praias de Jacuecanga e da Égua e 50 vezes acima no verão 115 vezes no inverno para as praias de Monsuaba, do Paraíso e da Biscaia.

Apesar do cobre fazer parte de diversos processos bioquímicos dos seres humanos, pode acarretar sérias complicações quando em taxas elevadas no organismo (QUITANO *et al*, 2019), e apesar de existir naturalmente no ambiente, as altas concentrações a partir do descarte de resíduos sólidos, do transporte aquaviário e resíduos industriais contribuem para o aumento deste elemento na água do mar (SOUZA *et al*, 2018).

O cobre é um elemento que está associado a minérios de chumbo, sendo o Pb um elemento não essencial para os organismos biológicos, mas são de grande importância na indústria, pois é utilizado em blindagem contra a radiação, revestimento de cabo, metalizantes para cobertura, baterias, tintas e solventes (TCHOUNWOU *et al*, 2015; TAO *et al*, 2021).

As concentrações de Pb nas amostras foram até 110 vezes acima do permitido nas praias de Jacuecanga, da Égua e da Biscaia e até 125 vezes nas praias de Monsuaba e do Paraíso na coleta de inverno. As praias de Monsuaba e do Paraíso não apresentaram valores significativos na coleta de verão, e nas praias de Jacuecanga, da Égua e da Biscaia chegou a até 142 vezes acima dos limites permitidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 2005).

No meio aquático o chumbo se acumula nas espécies vegetais e animais, sendo os peixes os mais afetados pelo o acúmulo desse elemento ao longo da cadeia trófica, o que possibilita risco à saúde humana (AFSHAN *et al.*, 2014).

Outro elemento investigado neste estudo foi o manganês, que também foi identificado em níveis acima do permitido. As concentrações nas amostras foram cerca de 12 vezes acima do permitido para todas as praias do estudo, não apresentando diferenças significativas entre as coletas.

Segundo Soares (2020) o manganês é um metal abundante presente em rochas e sedimentos, sendo assim, justificável a presença deste elemento no ambiente marinho, devido à dinâmica estuarina, porém seu limite é de até 0,1 mg L⁻¹ conforme estabelecido pela Resolução CONAMA N°. 357 de 2005 (BRASIL, 2005). O descarte de efluentes industriais contribui para o aumento desse metal, uma vez que o manganês é utilizado em indústrias de aço, baterias, fertilizantes e ligas metálicas (COSTA, 2014).

A presença do níquel em águas também é justificada, pois geralmente é encontrado em águas residuais de indústrias químicas, produção de metal ou mineração (SALGADO; MÁRS-ROSA; AZEVEDO, 2018).

Os resultados gerais para o níquel no presente estudo foram acima do permitido pela Resolução CONAMA N^o. 357 de 2005 (BRASIL, 2005). Pode-se perceber que as concentrações de Ni nas amostras foram de cerca de 60 vezes acima do permitido no verão e 80 vezes no inverno nas praias A e B e 50 vezes acima do permitido no verão e 65 vezes no inverno para as praias de Monsuaba, do Paraíso e da Biscaia

O níquel é um metal resistente a altas temperaturas, corrosão e oxidação, devido a estas propriedades, é aplicado em ligas metálicas, na fabricação do aço inoxidável e no revestimento de outros metais. A toxicidade do níquel só se manifesta quando ingerido em altas doses ou inalado por longo tempo, podendo causar dermatites e até câncer no pulmão e nas vias respiratórias (FAIR *et al*, 2018).

Este elemento é um dos metais pesados que apresenta maior mobilidade nas águas, é encontrado em efluentes sem tratamento, junto com o manganês e o zinco (AVILA-CAMPOS; NAKANO, 2019).

O zinco é continuamente mobilizado e transportado no meio ambiente, como resultado dos processos naturais de erosão, incêndios das florestas, formação e aerossol acima do mar, erupções vulcânicas e atividade biológica (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Conseqüentemente, o zinco esta naturalmente presente em todo o meio ambiente, porém as suas concentrações acima do necessário causam doenças neurotransmissoras como o Alzheimer (AFSHAN *et al.*, 2014).

O Zn também foi encontrado nas amostras de água do mar, em concentrações 10 vezes acima do permitido na maioria das praias, exceto na coleta de verão da praia da Égua, que foi 1 vez acima do permitido pela legislação.

6 CONCLUSÃO

A avaliação de parâmetros físico-químicos é de grande importância para a verificação da qualidade dos recursos hídricos. Neste estudo pode-se perceber que nas cinco praias localizadas na Baía de Jacuecanga, dentre os parâmetros analisados, a transparência é a que apresenta maior discrepância de valores entre os pontos analisados, uma vez que esse parâmetro é determinado por fatores batimétricos e de luminescência.

Em relação ao oxigênio dissolvido com os dados obtidos pode-se perceber variação na coleta do verão de duas praias de Jacuecanga ($3,71 \text{ mg L}^{-1}$) e da Égua ($3,95 \text{ mg L}^{-1}$), que estavam fora do permitido pela legislação. Já os resultados de pH, salinidade e temperatura foram aceitáveis de acordo com a legislação.

Quanto à presença de elementos tóxicos verificou-se, de modo geral, que as concentrações obtidas para todas as praias estavam acima dos limites estabelecidos pela legislação, gerando uma grande preocupação, pois alguns elementos são bioacumulantes e biomagnificantes, afetando a cadeia trófica e conseqüentemente, o homem.

A concentração média dos metais entre as praias, de maneira geral, mostrou um padrão de variação característico, sendo registrados valores mais elevados na praia de Jacuecanga, seguido por declínio em direção à praia da Égua até a praia de Monsuaba. A partir da praia de Monsuaba, as concentrações médias tenderam a aumentar gradativamente em direção as duas últimas praias amostradas, do Paraíso e da Biscaia.

Dos metais estudados os maiores valores foram observados nas Praias de Jacuecanga e da Biscaia, na coleta de inverno. Os elementos com elevada toxicidade para o organismo humano, como cádmio e chumbo foram encontrados em concentrações acima das estabelecidas na legislação brasileira (Jacuecanga: Cd: $1,66 \text{ mg L}^{-1}$ e Pb: $2,70 \text{ mg L}^{-1}$ –Biscaia: Cd: $1,31 \text{ mg L}^{-1}$ e Pb: $2,76 \text{ mg L}^{-1}$), visto que as correntes marinhas deslocam-se da Praia de Jacuecanga para a praia da Biscaia, devido à presença dos elementos tóxicos .

No entanto, pelo histórico de intervenções na Baía de Jacuecanga aliado à ausência de políticas públicas e ações governamentais de redução aos impactos da qualidade da água da baía, outros estudos devem ser desenvolvidos para ampliar a coleta de dados e contribuir para a mitigação dos danos ocasionados nas praias.

Espera-se que os indicadores de qualidade da água no estudo possam ser incorporados em bases de dados de monitoramento das águas, como subsídios para pesquisas sobre ordenamento costeiro e planejamento estratégico para a Baía da Ilha Grande como um todo.

7- REFERÊNCIAS

- ABDEL GHANI, S.; ZOKM, G. EL.; SHOBIER, A.; OTHMAN, T.; SHREADAH, M. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbor of Alexandria, Egypt. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 1, p. 1– 12, 2013.
- ACCORNERO, A.; GNERRE, R.; MANFRA, L. Sediment concentrations of trace metals in the Berre Lagoon (France): An assessment of contamination. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, p. 372–385, 2008.
- ACOSTA, J. A.; JANSEN, B.; KALBITZ, K.; FAZ, A.; MARTÍNEZ, S. M. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. **Chemosphere**, n. 85, p.1318-1324, 2011.
- AFSHAN, S.; ALI, S.; AMEEN, U. S.; FARID, M.; BHARWANA, S. A.; HANNAN, F.; AHMAD, R. Effect of different heavy metal pollution on fish. **Research Journal of Chemical and Environmental Sciences**, v. 2, n. 1, p. 74-79, 2014.
- AKCAY, H.; ORGUZ, A.; KARAPIRE, C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. **Water research**, v. 37, p. 813-822, 2003.
- AKTAR, M. W., SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Occurrence of heavy metals in fish: a study for impact assessment in industry prone aquatic environment around Kolkata in India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 181, n. 1-4, p. 51-61, 2011.
- AL OSMAN, M.; YANG, F.; MASSEY, I. Y. Exposure routes and health effects of heavy metals on children. **Biometals**, v. 32, n. 4, p. 563-573, 2019.
- ALCAIDE, R. L. M; FORTI, M. C. **Protocolo para coletas, preparação e análise de amostras de águas e soluções aquosas** - laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC- INPE, 2012. 42 p.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1997. 74 p.
- AMAI, R. S; ROCHA F. R. P; NOBRÉGA, J. A. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 228-237, 2017.
- AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. **Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin**. Brest: CNEXO, 1983. 395 p.
- ANA. Agência Nacional de Água. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta de preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Brasília: ANA. São Paulo: CETESB, 2011. 327 p.
- ANA. Agência Nacional de Água. **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos/Agência Nacional de Águas**. 2. ed. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: ANA, 2013. 160 p.
- ANA. Agência Nacional de Água. **Dispões sobre os indicadores de qualidade: Índice de qualidade das águas (IQA)**. Portal da Qualidade das Águas. Brasília: ANA, 2021.

ANDRADE, J. K.; FELSNER, M. L.; ANJOS, V. E. Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the chromium speciation in water samples. **Talanta**, v. 191, p. 94-102, 2019.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, 2017. 1504 p.

ARANTES, F. P.; SAVASSI, L. A.; SANTOS, H. B.; GOMES, M. V. T.; BAZZOLI, N. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 88, n. 1, p. 137-147, 2016.

ARNAUD, C. A. **Oceanografia**. Editorial: Estúdio Cor. Coleção Enciclopedia Diagramas. 2. ed., n. 29, 1985. 130 p.

ARRUDA, M. A. Z.; FOSTIER, A. H.; KRUG, F. J. On-line microwave-assisted sample decomposition for lead determination in fish slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Chemical Society**, v. 8, n. 1, p. 39-45, 1997.

ATSDR. Agency for Toxic Substance and Disease Registry. **Health Effects of Exposure to Substances**. 2019. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp>. Acesso em: 19 jun. 2019.

AVILA-CAMPOS, M. J.; NAKANO, V. **Metais Pesados: Um Perigo Eminente**. São Paulo: Departamento de Microbiologia da Universidade de São Paulo. 2015. Disponível em: <http://www.icb.usp.br/~mariojac/links.html>. Acesso em: 14 jun. 2019.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. (Org.). **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 412 p.

BARBOSA, I. S.; BRITO, G. B.; DOS SANTOS, G. L.; SANTOS, L. N.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAUJO, R. G. O.; KORN, M. G. A. Multivariate data analysis of trace elements in bivalve molluscs: characterization and food safety evaluation. **Food Chemistry**, v. 273, p. 64-70, 2018.

BARLOW, M.; CLARKE, T. **Ouro Azul: como as grandes corporações estão se apoderando da água doce do nosso planeta**. São Paulo: Makron Books do Brasil, 2003. 368 p.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; WALLNERKERSANACH, M.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de Análises em Oceanografia Química**. 2. ed. Rio Grande: FURG, 2010. 170 p.

BELO, W. C.; DIAS, G. T. M.; DIAS, M. S. O fundo marinho da baía da Ilha Grande, RJ: o relevo submarino e a sedimentação no canal central. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 20, n. 1, p. 5-15, 2002.

BERMAN, S. S.; MCLAREN, J. W.; WILLIE, S. N. **Analytical Chemistry**. 1980. 52 p.

BIZERRIL, C. R. S. F.; COSTA, P. A. **Peixes marinhos do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, RJ: Fundação de Estudos do Mar – FEMAR/Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio de Janeiro, 2001. 76 p.

BORGES, G.B. C; ALVES, J.A. Apostila de Química. **Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**- Unidade Varginha. 54 p. 2017.

BRAGA, E. S. **Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos**. São Paulo: Fundespa, 2002. 208 p.

BRANDÃO, H. M. P. **Determinação de elementos traço em petróleos e em águas de produção por Espectrometria de Absorção Atômica**. 2012. 102 f. Dissertação de mestrado - Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, n. 53, 2005. 27 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Diário Oficial da União, n. 92, 2011. 9 p.

BRASIL. **Lei nº 6.938: Política Nacional do Meio Ambiente**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. 31 de agosto de 1981. 27 p.

BRASIL. **Lei nº 9.433: Política Nacional de Recursos Hídricos**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. 72 p.

BRASIL. **Lei nº 11.445**: Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. Cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.666, de 21 de junho de 1993, e 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; e revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978, 2007. 51 p.

BRASIL. **Lei nº 14.026**: Atualiza o marco legal do saneamento básico, a Lei nº 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados, a Lei nº 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei nº 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, 2020. 27 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Programa Nacional de Vigilância Ambiental em Saúde Relacionada à Qualidade da Água para Consumo Humano**. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação Geral de Vigilância Ambiental em Saúde. Brasília: Ministério da Saúde Brasília. 2013. 213 p.

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 479– 488, 2012.

BYRNE, R. H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. **Geochemical Transactions**, v. 3, n. 2, p. 11-16, 2002.

CALAZANS, D. **Estudos Oceanográficos: do instrumental ao prático**. Pelotas: Textos, 2011. 464 p.

CAMATTA, A. F. A. **Saneamento básico no Brasil: desafios na universalização de seu acesso frente aos impasses econômicos e sociais que limitam a oferta dos serviços essenciais**. 2014. 163 f. Dissertação (Mestrado em Direito). – Escola Superior Dom Helder Câmara, Belo Horizonte, 2014.

CAMPOS, V. C. S. **Ensaio ecotoxicológico e biomarcadores na avaliação da água de três nascentes situadas na Área de Proteção Ambiental do Maracanã, São Luís – MA**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Aquáticos e Pesca) - Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2018.

CARMO, R. L.; DAGNINO, R. de S.; FEITOSA, F. da F.; JOHANSEN, I. C.; CRAICE, C. População e consumo urbano de água no Brasil: interfaces e desafios. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. 9 p. 2013, Bento Gonçalves. **Anais**, XX. Bento Gonçalves-RS, 2013.

CASTELLO, J. P.; KRUG, L. C. **Introdução às Ciências do Mar**. Pelotas: Textos. 2017. 602 p.

CAVALCANTE, S. L. S. **Estudo da Influência da Dinâmica da Plataforma Continental nas Baías de Ilha Grande e Sepetiba Via Aninhamento de Modelo Numérico Costeiro a Modelo Numérico Oceânico**. 2010. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Oceânica, Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo: Cetesb, 2017. 52p.

CIRILO, J. A. Crise hídrica: desafios e superação. **Revista USP**, n. 106, p. 45-58, 2015.

CLARK, J. R.; COLE, M.; LINDEQUE, P. K.; FILEMAN, E. S. Marine microplastic debris: a targeted plan for understanding and quantifying interactions with marine life. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 14, n. 6, p. 317-324, 2016.

COSTA, A. C. A. **Evolução dos níveis de alguns elementos tóxicos em sedimentos e biota comestível na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. 2014. 195f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

COSTA, R. C.; CARVALHO-BATISTA, A.; HERRERA, D. R.; PANTALEÃO, J. A.F.; TEODORO, S. S. A.; DAVANSO, T. M. **Carcinofauna acompanhante da pesca do camarão-sete-barbas *Xiphopenaeus kroyeri* em Macaé, Rio de Janeiro, sudeste brasileiro.** Boletim do Instituto de Pesca, 42 (3) 611-624.2016

COUTO, V. B. **Fluxos de amônia e óxido nitroso na interface ar-água do sistema lagunar de Maricá-Guarapina.** 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

CREED, J. C; PIRES, D. O; FIGUEIREDO, M. A. O. **Biodiversidade marinha da Baía da Ilha Grande.** Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2007. 417 p.

CUNHA, L. C. **Poluição Marinha por plástico: Uma questão de direito internacional.** 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado na área de Ciências Jurídica) - Faculdade de Direito da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2017.

D'ANGELO, R. A. **Físico-química da água e caracterização dos sedimentos de uma micro-bacia costeira de Mata Atlântica com múltiplos usos do solo, Jacuecanga, Angra dos Reis.** 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

DE CARLI, A. A. **Água é vida: eu cuido, eu poupo – para um futuro sem crise.** FGV de bolso - série meio ambiente e sociedade, v. 39. Rio de Janeiro: FGV, 2015. 126 p.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** 5. ed. São Paulo: Oficina do Texto, 2017. 232 p.

DERRAIK, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 842-852, 2002.

DIAZ-DE ALBA, M.; GALINDO-RIAN, M. D.; CASANUEVA-MARENCO, M. J.; GARCIA-VARGAS, M.; KOSORE, C. M. Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 177–187, 2011.

DIESEL, A.; BALDEZ, A. L. S.; MARTINS, S. N. Os princípios das metodologias ativas de ensino: uma abordagem teórica. **Revista Thema**, v. 14, n. 1, p. 268-288, 2017.

DUARTE, R. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46 -58, 2000.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” - A meaningless term? - IUPAC Technical Report. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R.C.; ALDRIDGE, D.C. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritization of research needs. **Water Research**, v. 75, p. 63-82, 2015.

EL-NAGGAR, A. M., MAHMOUD, S. A.; TAYEL, S. I. Bioaccumulation of some heavy metals and histopathological alterations in liver of *Oreochromis niloticus* in relation to water quality at different localities along the River Nile, Egypt. **World Journal of Fish and Marine Sciences**, v. 1, n. 2, p. 105-114, 2009.

ESEC TAMOIOS. **Plano de Manejo da Estação Ecológica de Tamoios**. MMA/ICMBio: Brasília - DF. 2006. Encarte I. 20 p. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/esectamoios/destaques/16-plano-de-manejo/48-plano-de-> Acesso em: 24 out.2021.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FAIR, P. A., WHITE, N. D., WOLF, B., ARNOTT, S. A., KANNAN, K., KARTHIKRAJ, R.; VENA, J. E. Persistent organic pollutants in fish from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: A risk assessment. **Environmental Research**, v. 167, p. 598-613, 2018.

FERREIRA, M. A. C. **Desenvolvimento de sensores de oxigênio dissolvido utilizando métodos eletroquímicos e ópticos para monitoramento em tempo real da qualidade da água**. 2007. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FIRJAN. Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. **Saneamento no estado do Rio de Janeiro: Cobertura e Oportunidades de Investimentos**. 2017. Disponível em: [sistema-firjan-nota-tecnica-situacao-saneamento-rio.pdf](#). Acesso em: 12 de maio de 2021.

FRANCISCO, C. N.; CARVALHO, C. N. Disponibilidade hídrica - da visão global às pequenas bacias hidrográficas: o caso de Angra dos Reis, no Estado do Rio de Janeiro. **Revista de Geociências**, v. 3, n. 3, p. 1-13, 2004.

FREITAS, D. P. **Poluição marítima: legislação, doutrina e jurisprudência**. Curitiba: Juruá Editora, 2009. 164 p.

GARGOURI, D.; AZRI, C.; SERBAJI, M. M.; JEDOUI, Y.; MONTACER, M. Heavy metal concentrations in the surface marine sediments of Sfax Coast Tunisia. **Environmental monitoring and assessment**, v. 175, n. 1, p. 519-530, 2010.

GISMER, M. J.; LACAL, J.; SILVA, P.; GARCIA, R.; SEVILHA, M. T.; PROCÓPIO, J. R. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. **Environmental pollution**, v. 127, p. 175-182, 2003.

GODOY, R. F. **Remediação de Cromo Hexavalente Utilizando Polissulfeto de Cálcio - Estudo de Caso: Rio de Janeiro**. 2014. 86 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GOOGLE EARTH. **Google Earth website**. Disponível em: <http://earth.google.com/>. Acesso em: 23 out. 2021.

GOUTTE, A.; BARBRAUD, C.; HERZKE, D.; BUSTAMANTE, P.; ANGELIER, F.; TARTU, S.; CLÉMENT-CHASTEL, C.; MOE, B.; BECH, C.; GABRIELSEN, G. W.; BUSTNES, J. O.; CHASTEL, O. Survival rate and breeding output in a high Arctic seabird exposed to legacy persistent organic pollutant and mercury. **Environmental Pollution**, v. 200, p.1-9, 1987.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic Effects of Metals. In: Klaassen, C. D. **Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**, 6. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2001, p. 861-867.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos temáticos da Química Nova na Escola**, Edição especial, p. 1-10, 2018.

GRIMM, A. M.; ZILLI, M. T. Interannual Variability and Seasonal Evolution of Summer Monsoon Rainfall in South America. **Journal of Climate**, v. 22, n. 9, p. 57-75, 2009.

HATJE, V.; ATTISANO, K. K.; DE SOUZA, M. F. L.; MAZZILLI, B.; DE OLIVEIRA, J.; MORA, T. A.; BURNETT, W. C. Applications of radon and radium isotopes to determine submarine groundwater discharge and flushing times in Todos os Santos Bay, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 178-179, p. 136-146, 2017.

HERMENEAN, A.; DAMACHE, G.; ALBU, P.; ARDELEAN, A.; ARDELEAN, G., ARDELEAN, D.; HORGE, M.; NAGY, T.; BRAUN, M.; ZSUGA, M.; KÉKI, S., COSTACHE, M.; DINISCHIOTU, A. Histopathological alterations and oxidative stress in liver and kidney of *Leuciscus cephalus* following exposure to heavy metals in the Tur River, North Western Romania. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 119, p. 198-205, 2015.

HERNÁNDEZ, R. B.; FARINA, M.; ESPÓSITO, B. P.; SOUZA- PINTO, N. C; BARBOSA J. R. F.; SUÑOL, C. Mechanisms of Manganese-Induced Neurotoxicity in Primary Neuronal Cultures: The Role of Manganese Speciation and Cell Type. **Toxicological Sciences**, v. 124, n. 2, p. 414-423, 2011.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. CENSO. 2010. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/>. Acesso em: 26 maio 2019.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. IBGE Cidades - Angra dos Reis 2021. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>. Acesso em: 02 mai. 2021

IKEDA, Y.; STEVENSON, M. R. **Seasonal characteristics of hydrography, turbulence and dispersion near Ilha Grande (RJ), Brazil, based on R/V**. Boletim do Instituto Oceanográfico, [S.L.], v. 31, n. 1, p. 11-32, 1982.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. **Diagnóstico do setor costeiro da baía da ilha grande: subsídios à elaboração do zoneamento ecológico-econômico costeiro**. v. 1. Rio de Janeiro: SEA/INEA. 2015. 242 p. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mdcz/~edisp/inea0073532.pdf> Acesso em: 24 out. 2021.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Measurements of dissolved oxygen concentration at water surface. **Sanitary and Environmental Engineering**, v. 13, n. 3, p. 278-283, 2008.

JESUS, H. C. DE; ABREU COSTA, E. DE; FERREIRA MENDONÇA, A. S.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.

KENNISH, M. J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution**. Flórida: CRC Press. 1997.

KHAYATZADEH, J.; ABBASI, E. The Effects of Heavy Metals on Aquatic Animals. International Applied Geological Congress, 2010, Mashad Branch. **Anais**, I. Mashad Branch: Islamic Azad University, 2010.

KIM, J. J.; KIM, Y. S.; KUMAR, V. Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies. **Journal Trace Elements Medical Biology**, v. 54, p. 226-231, 2019.

LAING, G. DU; RINKLEBE, J.; VANDECASTEELE, B.; MEERS, E.; TACK, F.M.G. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3972–3985, 2009.

LI, X.; SHEN, H.; ZHAO, Y.; CAO, W.; HU, C.; SUN, C. Distribution and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Water, Sediments, and Aquatic Macrophytes: A Case Study of the Junction of Four Rivers in Linyi City, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.16, n. 16, p. 2861-2874, 2019.

LIBES, S. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2. ed. Cambridge: Academic Press. 2009. 928 p.

ŁUCZYŃSKA, J.; PASZCZYK, B.; ŁUCZYŃSKI, M. J. Fish as a bioindicator of heavy metals pollution in aquatic ecosystem of Pluszne Lake, Poland, and risk assessment for consumer's health. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 153, p. 60-67, 2018.

MAIA, C. B.; ALMEIDA, A. C. M.; MOREIRA, F. R. Avaliação do teor de chumbo em Mexilhões da espécie *Perna perna* na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro - RJ. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 1, n. 2, p. 195-198, 2006.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 95 p.

MARQUES, A. L. B.; CHIERICE, G. O. Trace Nickel Determination with phenylthiocarbamate in Sea Water, by Adsorptive Stripping Voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 4, n. 1, p. 17-19, 1993.

MB. Marinha do Brasil. **Carta Náutica**. 2021. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/chm>> Acessado em: 20 nov. 2021.

MCCREARY, S.; BIRCH, G. F.; LONG, E. R. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity - A chemical dataset for valuating sediment quality guidelines. **Environment International**, v. 32, p. 455– 465, 2006

MEYLAN, S.; ODZADK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. **Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models**. *Analytica Chimica Acta*, 510:91-100, 2004.

METRI, R; SOARES, G. S. B.; GUILHERME, P. D. B.; ROVEDA, L. F. The ascidian *Microcosmus exasperatus* as bioindicator for the evaluation of water quality in estuaries. **International Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 8, p. 174- 185, 2019.

MISTLBERGER, G.; KOREN, K.; BORISOV, S.M.; KLIMANT, I. Magnetically remote-controlled optical sensor spheres for monitoring oxygen or pH. **Analytical Chemics**, v. 82, p. 2124-2128, 2010.

MITKO, K.; BEBEK, M. Determination of major elements in saline water samples using a dual-view ICP-OES. **Atomic Spectroscopy**, v. 21, p.77-85, 2000.

MONTANE, R.C. **Poluição Marinha**. Instituto Oceanográfico - Universidade de São Paulo. 2020. 8 p. Disponível em: <https://cenedpsantos.com.br/storage/download/biblioteca/20marinha.pdf> . Acesso em: 08 maio 2021.

MORAES, S. L. M.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n.1- 2, p. 83-100, 2006.

MUNIZ, P.; VENTURINI, N.; MARTINS, C. C. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): A 12-year comparison. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 63, n. 3, p. 311–330. 2015.

MYERS, S. A.; TRACEY, D. H. Improved performance using internal standardization in Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 38, p. 1227-1253, 1983.

NOLTE, J. **ICP Emission Spectrometry. A practical Guide**. Willey-VCH: Weinheim. 2003. 267 p.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 3. ed. Londres: CRC Press. 1998. 288 p.

OĞUZ, A. R.; YELTEKIN, A. Metal levels in the liver, muscle, gill, intestine, and gonad of Lake Van fish (*Chalcalburnus tarichi*) with abnormal gonad. **Biological Trace Element Research**, v. 159, n. 1-3, p. 219-223, 2014.

OHREL, R. L., JR.; REGISTER, K. M. **Volunteer Estuary Monitoring: A Methods Manual**. 2. ed. Washington: The Ocean Conservancy and EPA, 2006. 396 p.

OLIVEIRA, C. R.; JEREZ, D. M.; GUREVICH, E. I.; OLIVEIRA, G. J.; OLIVEIRA, J. C.; FERREIRA, K.; MACHADO, M. L.; SOUZA, G. M. C.; SAMPAIO, P. R. P.; OLIVEIRA, R. M. F.; SOUZA, R. P.; MARQUES, R. C.; MARRARA, T.; ROSA, V.; RIBEIRO, W. A. **Novo Marco do Saneamento básico no Brasil**. 1. ed. Indaiatuba: Editora Foco, 2021. 216 p.

OLIVEIRA, S. Conflitos Ambientais e Saneamento Básico no Estado do Rio de Janeiro. **Revista Rio de Janeiro**, n.16-17, p. 83-98, 2005.

ONU. Nações Unidas no Brasil. **A ONU e a água**. 2019. Disponível em: <http://www.onu.org.br/a-onu-em-acao/a-onu-em-acao/a-onu-e-a-agua/>. Acesso em: 12 mar. 2021.

OPTIMA. **User's Guide PerkinElmer Instrument**. Alemanha: Affiliates of PerkinElmer LLC, 2000. 4 p.

OTERO-ROMANÍ, J.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, P. Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 536, n. 1, p. 213-218, 2005.

PAGNANELLI, F.; MOSCARDINI, E.; GIULIANO, V.; TORO, L. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area; pollution detection and affinity series. **Environment Pollution**, v. 132, n. 2, p. 189-201, 2004.

PARRONI, L.M; MUNIZ, D.H.F; PEREIRA, C.M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Floresta. 2011. 69 p.

PEREIRA, R.S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PEREIRA, A. A. S.; MACEDO, L. R.; SILVA, A. M.; SANTOS, A. A. Avaliação da qualidade da água do Ribeirão São João, em Campo Belo Minas Gerais, sob interferência do efluente tratado do abate de bovinos e suínos. **Natureza on line**, v. 13, n. 3, p. 101-105, 2015.

PMAR. Prefeitura de Angra dos Reis. Secretaria de Planejamento. **Proposta de Regulamentação das Áreas Especiais de Interesse Social**. 2021. Disponível em: <http://www.angra.rj.gov.br/> Acesso em: 13 de maio de 2021.

POZO-MIRANDA, F. Presencia de Metales Pesados Cadmio y Plomo em el Estuario Del Río Chone – Manabí, Ecuador. **Revista Ciência**, v. 10, n. 24, p. 123-130, 2017.

QGIS. Development Team. QGIS 2.18.0 Geographic Information System. **Open Source Geospatial Foundation Project**, 2021.

QUINATTO, J.; ZAMBELLI, N. L. N.; SOUZA, D. H.; NETO, S. L. R.; CARDOSO, J. T.; SKORONSKI, E. Using the pollutant load concept to assess water quality in an urban river: the case of Carahá River (Lages, Brazil). **Revista Ambiente e Água**, v. 14, n. 1, p. 1-11, 2019.

RAJESHKUMAR, S; LI, X;. **Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China**. Toxicology Reports, v. 5, n. 1, p. 288-295, 2018.

- RANGEL, C. M. A. **O Aporte de metais pesados e hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPAs) na Baía e Guanabara através do rio Estrela- RJ.** 2006. 45 f. Dissertação (Mestrado em Dinâmicas da Terra e do Oceano) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental.** 2. Ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009. 256 p.
- ROSMAN, P. C. C. **Referência Técnica do SisBaHiA®.** 2018. Fundação Coppetec – Instituto Aberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2018.
- SAAE. **Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Angra dos Reis.** Disponível em: <http://www.saaeangra.com.br/php/comercial.php>; Acesso em: 22 out. 2021.
- SAIBU, Y., JAMWAL, A., FENG, R., PEAK, D; NIYOGI, S. Distribution and speciation of zinc in the gills of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) during acute waterborne zinc exposure: Interactions with cadmium or copper. **Comparative Biochemistry and Physiology – Part C: Toxicology and Pharmacology**, v. 206-207, p. 23-31, 2018.
- SALGADO, L. D.; MÁS-ROSA, S.; AZEVEDO, J. C. R. Concentrations of metals in liver of Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*) from an estuary in Southeast of Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 13, n. 1, p. 51-61, 2018.
- SANTANA, J. J. **Avaliação da bioacumulação de metais tóxicos em ostras, em condições simuladas do descarte da água produzida no mar.** 2018. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- SANTOS, F. C.; FILHO, W. P.; TONIOLO, G. R. Transparência associada à reflectância da água do reservatório Passo Real. In: Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR. 5 p. 2015. João Pessoa – PB. **Anais**, XVII. São José dos Campos: INPE. 2015.
- SARMIENTO, J. L.; GRUBER, N. **Ocean Biogeochemical Dynamics.** Nova Jersey: Princeton University Press, 2006. 528 p.
- SATO, O.; POLITO, P. Influence of Salinity on the Interannual Heat Storage Trends in the Atlantic Estimated from Altimeters and the Pilote Research Moored Array in the Tropical Atlantic Data. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, p. 1-11, 2008.
- SCALASSARA, L. M. **Poluição Marinha e Proteção Jurídica Internacional.** Curitiba: Editora Juruá, 2008. 190 p.
- SCUDELLER, V. V.; APRILE, F. M.; MELO, S.; SANTOS-SILVA, E. N. **Biotupé: meio físico, diversidade biológica e sociocultural do baixo rio Negro, Amazônia Central.** Manaus: Editora INPA, 2005. 246 p.
- SEMADS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. **Bacias Hidrográficas e Rios Fluminenses Síntese Informativa por Macrorregião Ambiental.** Rio de Janeiro: SEMADS, 2001. 74 p.

SIGNORINI, S. R. **A study of the circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba: part i. a survey of the circulation based on experimental field data.** Boletim do Instituto Oceanográfico, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 41-55, 1980.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. **Cadernos de Referência Ambiental**, v. 5, 2001. 100 p.

SILVA, H.A.; BATISTA, I. Produção, salubridade e comercialização dos moluscos bivalves em Portugal. **Publicações Avulsas do IPIMAR (Instituto de Investigação das Pescas e do Mar)**, n. 20, 2008. 176 p.

SILVA, L. A. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha.** 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

SILVA, S. M. R. **Bacia hidrográfica do Rio Amazonas: contribuição para o enquadramento e preservação.** 2013. 199 f. Tese (Doutor em Química) — Universidade Federal do Amazonas. 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica.** 9. Ed. São Paulo: Trilha, 2015. 1088 p.

SOUZA, A. C.; COMBI, T.; SILVA, J.; MARTINS C. C. Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 436-441. 2018.

SPERLING, M. V. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lagoas de Estabilização.** 3. Ed. Belo Horizonte: UFMG, 2017. 196 p.

SPLABOR. **Refratômetro Portátil, Abbe e de Bancada – Utilização em diversas áreas de atuação.** Disponível em: <http://www.splabor.com.br/blog/refratometro/refratometro-portatil/>. Acesso em: 28 out. 2021.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A Practical Handbook of Seawater Analysis.** 2. Ed. Ottawa: Queen's Printer, 1972. 328 p.

TANAKA, Y. **The International Law of the Sea.** 2. Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. 584 p.

TANKÉRÉ, S. P. C.; PRICE, N. B.; STATHAM, P. J. Mass balance of trace metals in the Adriatic Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 25, p. 269–286, 2000.

TAO, W.; LI, H.; PENG, X.; ZHANG, W.; LOU, Q.; GONG, J.; YE, J. Characteristics of Heavy Metals in Seawater and Sediments from Daya Bay (South China): Environmental Fates, Source Apportionment and Ecological Risks. **Sustainability**, v. 13, n. 18, p. 10237-10252, 2021.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. **Experientia Supplementum**, v. 101, p. 133-164, 2012.

TÜRKMEN, M.; TÜRKMEN, A.; TEPE, Y.; TÖRE, Y.; ATES, A. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. **Food Chemistry**, v.113, p. 233–237, 2009.

U.S.EPA. Method 1669 - **Sampling Ambient Water for Determination of Trace Metals at Epa Water Quality Criteria Level**. Office of Science and Technology Eng. And Analysis Division. Washington, DC. 1998.

VAN DER GEEST, H. G.; PAUMEN, M. L. Dynamics of metal availability and toxicity in historically polluted floodplain sediments. **Science of the Total Environment**, v. 40, p. 419-425, 2008.

VERAS, A. C. M. **Análise da contaminação por metais pesados na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Doce**.2020.151 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro , Rio de Janeiro, 2020.

VITABRASILNET. **Zinc quelado**. 2007. Disponível em: <http://www.vitabrasilnet/> . Acesso em: 14 de abril de 2021.

WARREN, L. A.; HAACK E. A. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. **Earth-Science Review**, v. 54, n. 4, p. 261-320, 2001.

WEBER, R. Sistemas costeiros e oceânicos. **Química Nova**, v. 15, p. 137-143, 1992.

WONG, C. S. C.; LI, X.; THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, v. 142, p. 1-16, 2006.

YANG, Y.; JIN, Q.; FANG, J.; LIU, F.; LI, A.; TANDON, P.; SHAN, A. Spatial distribution, ecological risk assessment, and potential sources of heavy metal (loid) in surface sediments from the Huai River within the Bengbu section, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 77, n. 3, p. 11360-11370, 2017.

YI, Y.; YANG, Z.; ZHANG, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2575-2585, 2011.

YIN, K.; LIN, Z.; KE, Z. Temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in the Pearl River Estuary and adjacent coastal waters. **Continental Shelf Research**, v. 24, n.16, p.1935-1948, 2004.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2008. 478 p.

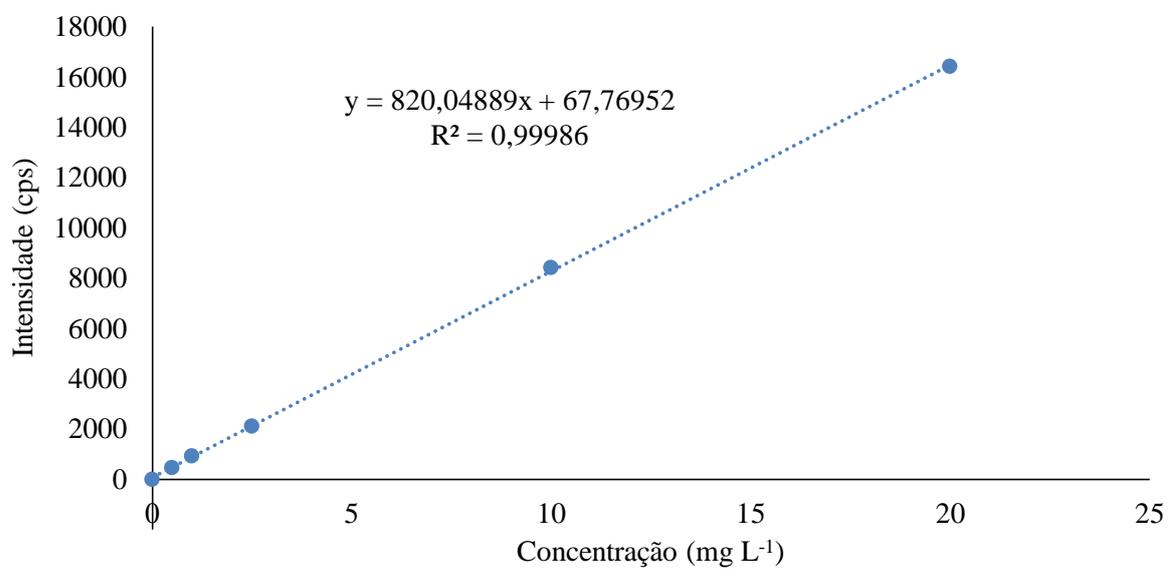
ZHAO, X., GAO, B., XU, D., GAO, L. e YIN, S. Heavy metal pollution in sediments of the largest reservoir (Three Gorges Reservoir) in China: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 26, p. 20844-20858, 2017.

ZHENG, J. L.; LUO, Z.; CHEN, Q. L.; LIU, X.; LIU, C. X.; ZHAO, Y. H.; GONG, Y. Effect of waterborne zinc exposure on metal accumulation, enzymatic activities and loss of cholinergic neurons in rat primary septal cultures. **Neuroscience**, v. 115, p. 201–211, 2011.

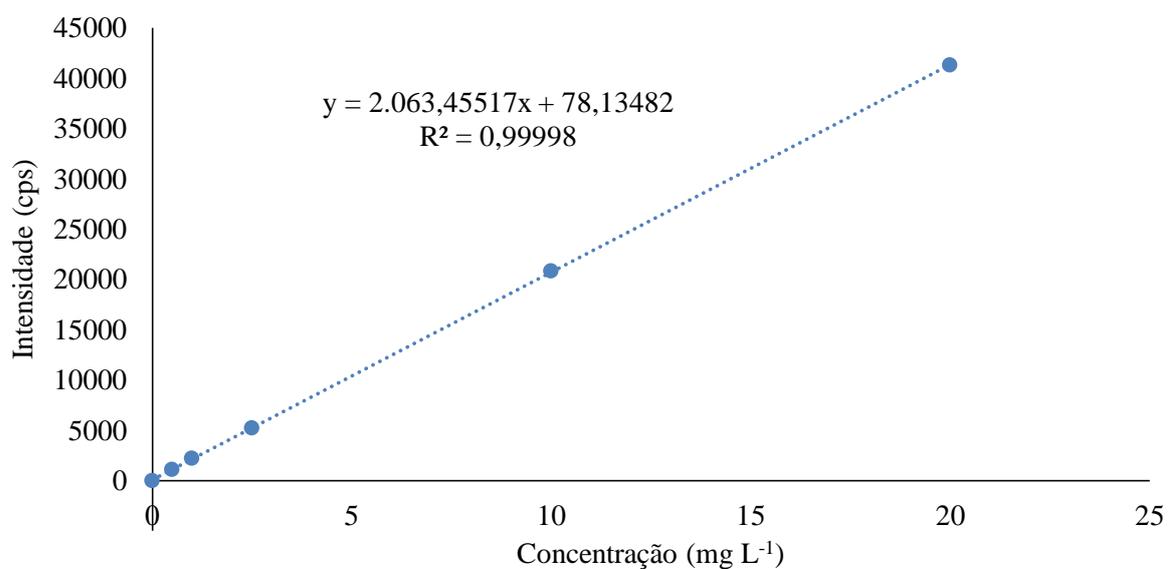
8- APÊNDICES

Apêndice A – Curvas Analíticas

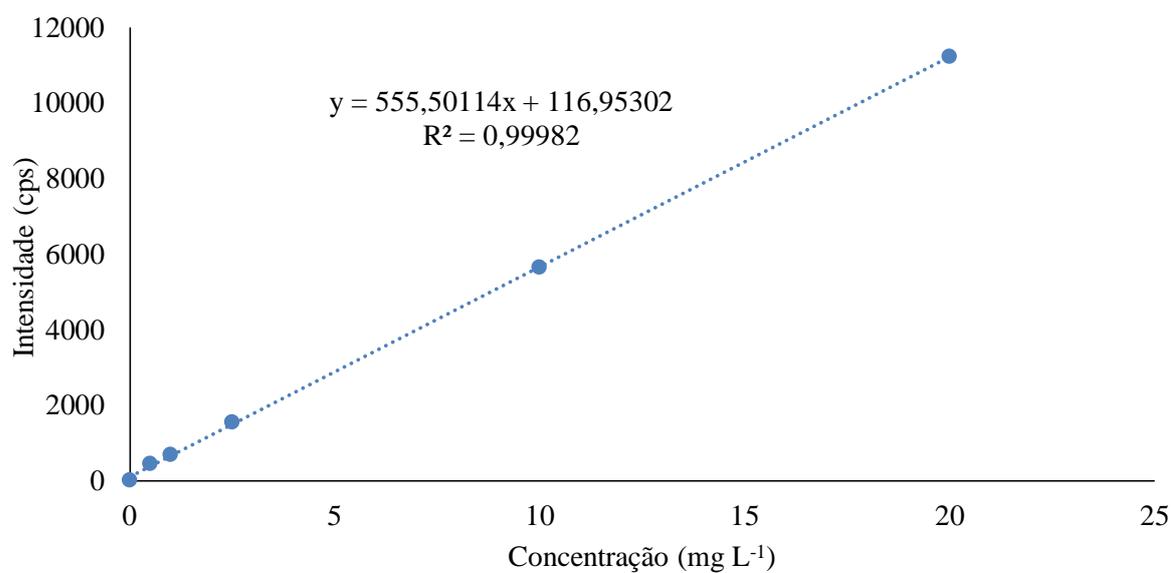
A.1 Curva analítica do cádmio



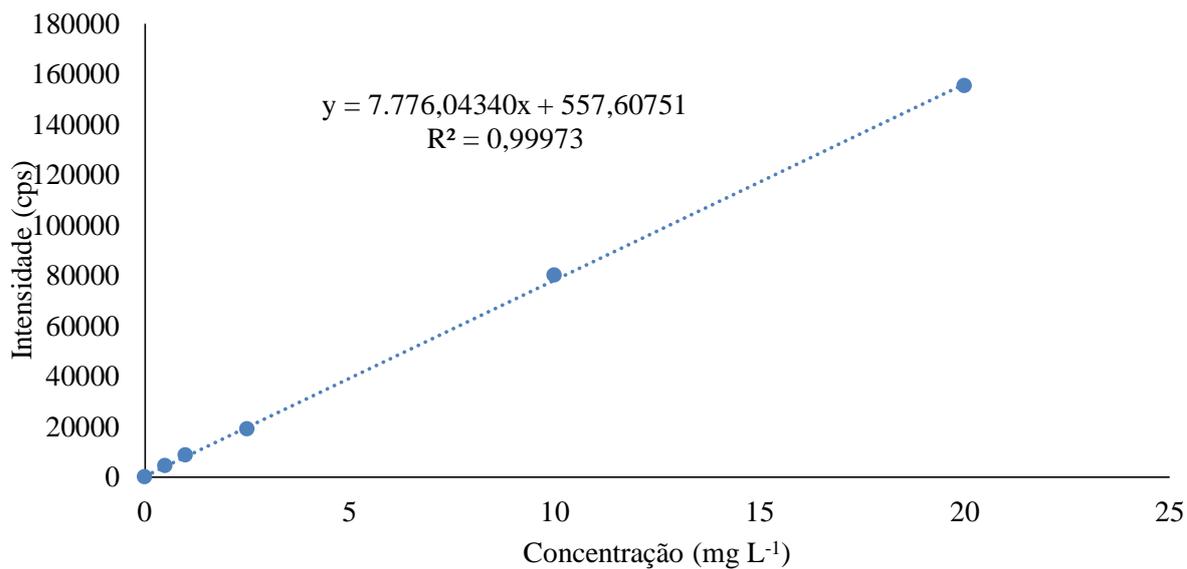
A.2 Curva analítica do chumbo



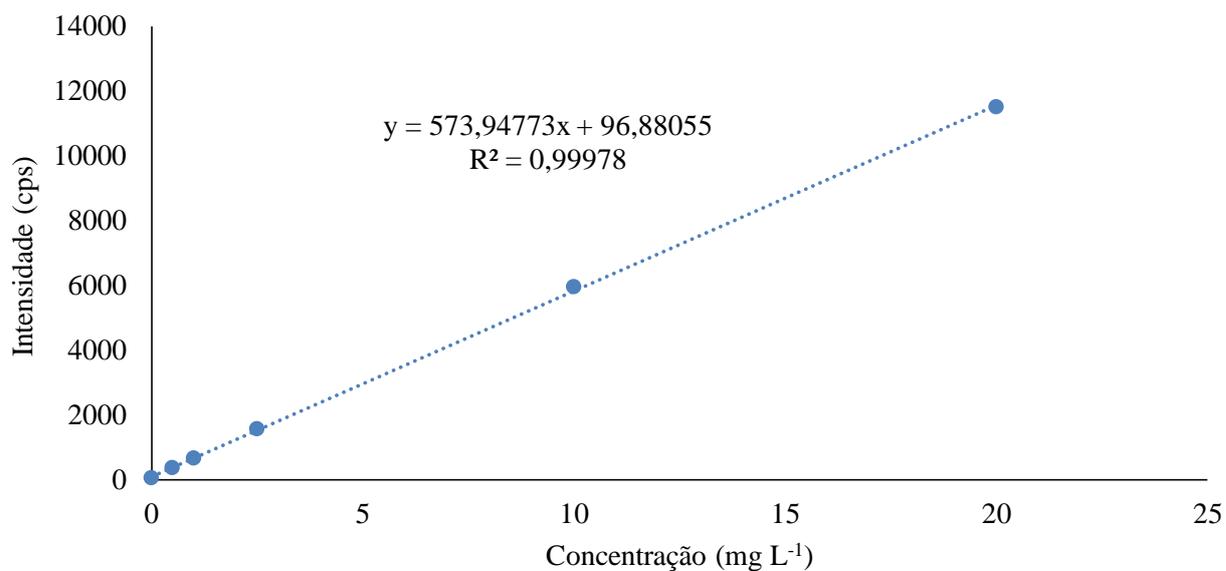
A.3 Curva analítica do cobre



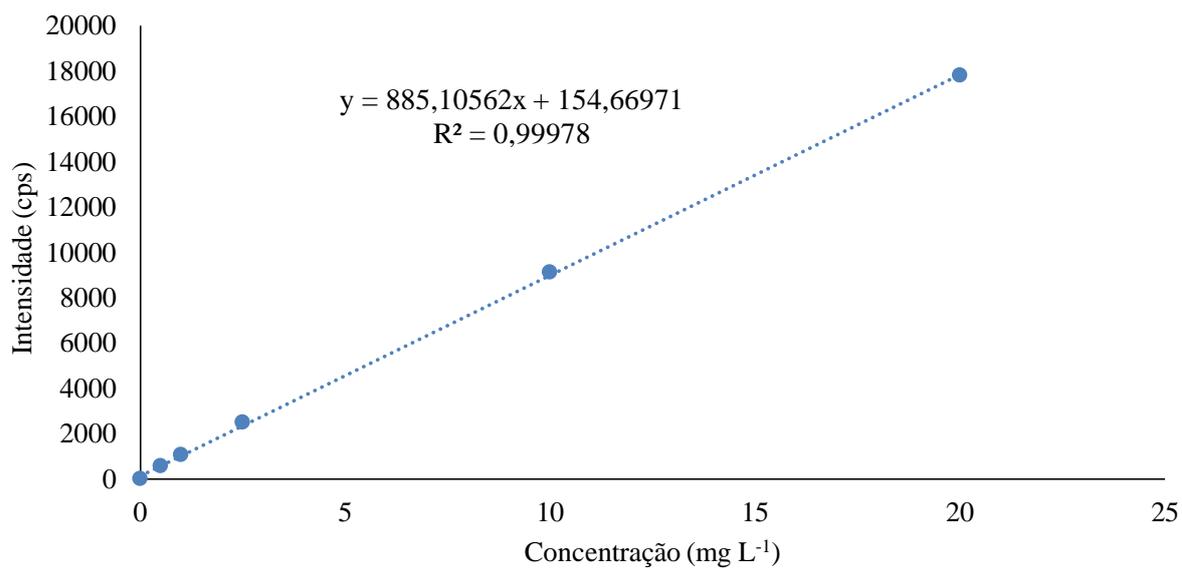
A.4 Curva analítica do manganês



A.5 Curva analítica do níquel



A.6 Curva analítica do zinco



Apêndice B – Coleta das amostras

B.1 Coleta realizada no verão



B.2 Coleta realizada no inverno



9 ANEXO

Coleta de amostras na Baía de Jacuecanga									
Data:		Maré:			Chuva na s últimas 24 h: () Sim () Não			Obs. :	
Praia	Identificação	Repetição	Salinidade	pH	Temperatura	Transparência	Oxigênio Dissolvido	Hora da coleta	Coordenadas
Jacuecanga	PA	1							
		2							
		3							
Égua	PB	1							
		2							
		3							
Monsuaba	PC	1							
		2							
		3							
Paraíso	PD	1							
		2							
		3							
Biscaia	PE	1							
		2							
		3							