

BEATRIZ BENEDETTI

**Geoquímica de metais e outros elementos em sedimentos da Baía da Babitonga  
(SC): uma caracterização ambiental**

São Paulo

2023

BEATRIZ BENEDETTI

**Geoquímica de metais e outros elementos em sedimentos da Baía da Babitonga  
(SC): uma caracterização ambiental**

Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira.

Co-orientadora: Dra. Tailisi Hoppe Trevizani.

São Paulo

2023

BENEDETTI, Beatriz. **Geoquímica de metais e outros elementos em sedimentos da Baía da Babitonga (SC):** uma caracterização ambiental. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

Versão Original

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição \_\_\_\_\_

Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição \_\_\_\_\_

Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição \_\_\_\_\_

Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, como orientador, professor, pelo excelente apoio e por todas as oportunidades oferecidas.

À Dra. Tailisi Hoppe Trevizani, sempre paciente com minhas questões e fundamental para elaboração deste trabalho.

À Prof. Dra. Bianca Sung Mi Kim, pelas muitas horas de laboratório, trabalhos pandêmicos e livros emprestados.

Ao corpo técnico do Instituto Oceanográfico, em especial ao Jasão, pela coleta das amostras e trabalhos oferecidos, e ao Alexandre e à Satie, pela leitura das amostras no EA-IRMS.

À Universidade de São Paulo, ao Instituto Oceanográfico e ao LaQIMar, pela infraestrutura e subsídio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento deste projeto, processo 131424/2021-1.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo auxílio deste projeto, processo 2021/09078- 9.

Ao Daniel e à Ana Paula da Secretaria de Pós-graduação, por sempre serem solícitos e atenciosos.

Às minhas colegas de laboratório, Caroline, Lívia, Sheila, Bruna, Jéssica, Giovanna e ao Paulo, pelos cafés à tarde, almoços e conversas sempre incríveis.

Aos meus pais e irmã por me apoiarem desde o início.

Aos meus amigos de graduação, que mesmo seguindo por caminhos diferentes sempre estiveram presentes.

## RESUMO

BENEDETTI, Beatriz. **Geoquímica de metais e outros elementos em sedimentos da Baía da Babitonga (SC):** uma caracterização ambiental. 2023. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

A Baía da Babitonga (26,1°- 26,5° S e 48,08°- 48,04° W), situada no litoral norte de Santa Catarina, possui um histórico de ações antrópicas, tendo o maior polo industrial e a maior região portuária do estado catarinense, além de modificações hidrodinâmica da região na década de 30, devido ao fechamento da conexão sul com oceano Atlântico. Tais influências podem modificar o padrão geoquímico dos sedimentos estuarinos, favorecendo ou não a acumulação de metais pesados. O presente estudo tem como objetivo analisar a distribuição espacial atual de metais pesados, a granulometria e outros parâmetros geoquímicos em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, utilizando ferramentas estatísticas para entender os processos geoquímicos que ocorrem na região. Foram coletadas 50 amostras de sedimentos superficiais com Van-veen por toda Baía, sendo realizada, para a extração dos metais, a digestão parcial e, para a análise, a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A geoquímica dos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga é controlada principalmente pela granulometria, que, por sua vez, é selecionada pela hidrodinâmica majoritariamente marinha da região. De maneira geral, a Baía da Babitonga não apresentou contaminação na maior parte de sua extensão, salvo a baía do Saguau e a região ao norte do fechamento do Canal do Linguado, que, para diversos índices de poluição, apresentaram enriquecimento moderado em metais, bem como concentrações acima dos níveis estipulados por legislação, principalmente para Cu, Ni e Zn. Tais concentrações podem estar atreladas às indústrias metalomecânica e têxtil. Ainda, foi encontrado enriquecimento moderado para As na região central da Baía, próximo à Ilha Grande e das Flores, o qual foi atribuído a uma possível fonte natural advinda da formação geológica das ilhas. Para os demais parâmetros, a disposição espacial coincidiu com estudos pretéritos e apresentaram concentrações dentro do esperado para um ambiente estuarino, quando comparados com outros estuários nacionais e internacionais.

Palavras-chave: Índices de Poluição. ICP-OES. Análise Discriminante. Análise de Componentes Principais.

## ABSTRACT

BENEDETTI, Beatriz. **Geochemistry of metals and other elements in sediments from Babitonga Bay (SC):** an environmental characterization. 2023. 100 p. Dissertation (Masters) – Oceanographic Institute, University of São Paulo, São Paulo, 2023.

The Babitonga Bay (26.1°- 26.5° S, 48.08°- 48.04° W), located on the north coast of Santa Catarina, has a history of anthropic actions, having the largest industrial center and the port region in the state of Santa Catarina, in addition to hydrodynamic changes in the region in the 1930s, due to the closure of the southern connection with the Atlantic Ocean. Such influences can modify the geochemical pattern of estuarine sediments, favoring or not the accumulation of heavy metals. The present study aims to analyze the current spatial distribution of heavy metals, granulometry and other geochemical parameters in surface sediments of Babitonga Bay, using statistical tools to understand the geochemical processes that occur in the region. Fifty samples of surface sediments were collected with Van-Veen throughout the area, with partial digestion and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) being performed for the extraction of metals. The geochemistry of surface sediments in Babitonga Bay is mainly controlled by granulometry, which, in turn, is selected by the mostly marine hydrodynamics of the region. In general, Babitonga Bay did not show contamination in most of its extension, except for Saguauçu Bay and the region to the north of the Linguado Channel closure, which, for various pollution indices, showed moderate enrichment in metals, as well concentrations above the levels stipulated by legislation, mainly for Cu, Ni and Zn. Such concentrations may be linked to the metallurgic and textile industries. Furthermore, moderate enrichment was found for As in the central region of Babitonga Bay, close to Grande and Flores Islands, which was attributed to a possible natural source arising from the geological formation of the islands. For the other parameters, the spatial arrangement coincided with past studies and presented concentrations within the expected range for an estuarine environment, when compared to other national and international estuaries.

**Keywords:** Pollution Indexes. ICP-OES. Discriminant Analysis. Principal Component Analysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Complexo estuarino da Baía da Babitonga.	22
Figura 2. Pontos de amostragem para a caracterização do complexo estuarino da Baía da Babitonga.	28
Figura 3. Fluxograma ilustrando o método SW 846 USEPA 3050B, utilizado para a digestão parcial.	29
Figura 4. Incerteza das medidas próximas ao limite de detecção (TAYLOR, 1987).	31
Figura 5. Distribuição espacial de alumínio, bário, ferro, magnésio, manganês, titânio, vanádio e porcentagem de finos na Baía da Babitonga.	47
Figura 6. Distribuição espacial de cálcio e estrôncio na Baía da Babitonga.	48
Figura 7. Distribuição espacial de cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco na Baía da Babitonga.	50
Figura 8. Distribuição espacial de arsênio, ferro e potássio na Baía da Babitonga.	51
Figura 9. Fator de Enriquecimento e Igeo de Arsênio, Cromo e Cobre na Baía da Babitonga.	56
Figura 10. Fator de Enriquecimento e Igeo de Níquel, Chumbo e Zinco na Baía da Babitonga.	57
Figura 11. Índice de Efeitos Adversos à Biota (mERM); Índice de Carga de Poluição (PLI) e Índice de Poluição nos Sedimentos (SPI) e o na Baía da Babitonga.	59
Figura 12. Distribuição espacial da porcentagem de Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Razão C/N na Baía da Babitonga.	64
Figura 13. Regressão linear entre Carbono Orgânico Total (%COT) e Nitrogênio Total (%NT)	65
Figura 14. Origem da Matéria Orgânica na Baía da Babitonga (adaptado de Lamb (2006)).	67
Figura 15. Distribuição espacial da fonte predominante de Matéria Orgânica seguindo Lamb (2006). Símbolos proporcionais a %COT da amostra.	68
Figura 16. Modelagem da distribuição das correntes na Baía da Babitonga em 19/01/2018. À esquerda os maiores fluxos diários da maré vazante e, à direita, os maiores fluxos diários da maré enchente. Retirado de Fachi e colaboradores (2018).	69
Figura 17. Análise de componentes principais dos dados geoquímicos da Baía da Babitonga.	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de t-student para diferentes graus de liberdade.	30
Tabela 2. Índices de poluição aplicados no presente estudo, sendo $C_i$ a concentração do metal $i$ na amostra superficial; e $C_{iBG}$ o valor de background do metal $i$ ; $W$ o peso atribuído para cada metal $i$ ; $ERM_i$ os valores das diretrizes químicas de qualidade de sedimentos (SQG) para cada metal $i$ (USEPA, 2004).	33
Tabela 3. Valores de background das concentrações de metais ( $C_{iBG}$ ), pesos ( $W$ ) de cada elemento para o cálculo do SPI e valores ERM para cada elemento para o cálculo do mERM. *Retirado do testemunho “T7”, de 420 cm, apresentado ao Ministério Público Federal pelo Grupo Pró-Babitonga (MPF, 2022). **Singh et al., 2002. ***Diretrizes químicas de qualidade de sedimentos (SQG) (USEPA, 2004).	34
Tabela 4. Valores de referência para efeitos adversos à biota. *CONAMA, 2012 **CCME, 2001; Macdonald, D.D. et al., 1996.	35
Tabela 5. Porcentagem de recuperação do método (%Rec), coeficiente de variação (%CV) e Material de Referência Certificado (MRC) utilizado para cada elemento.	38
Tabela 6. Limite de detecção do equipamento (LDE) e limite de quantificação do método (LQM) para 20% de incerteza e $n = 3$ .	39
Tabela 7. Mínimo, máximo, média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação das concentrações de metais da Baía da Babitonga.	40
Tabela 8. Concentração de metais pesados (média $\pm$ desvio padrão) e porcentagem de sedimentos finos da Baía da Babitonga.	42
Tabela 11. Concentração de metais em efluentes de tingimento de acordo com a classe de corante e fibra. Retirada de Peres e Abrahão (1998).	62
Tabela 13. Correlação linear entre metais pesados, granulometria e carbono orgânico dos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, com valores de $p$ e $R$ .	70
Tabela 14. Classificação dos pontos de coleta dentro das sub-regiões da Baía da Babitonga.	72
Tabela 15. ANOVA e Teste Tukey para os parâmetros Finos, Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn entre as sub-regiões classificadas da Baía da Babitonga.	74
Tabela 16. Autovalor, coeficiente de variação e loadings para a primeira (CP1) e segunda (CP2) e terceira (CP3) componentes principais da ACP.	77



## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ACP	Análise de Componentes Principais
AD	Análise Discriminante
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CP1	Primeira Componente Principal
CP2	Segunda Componente Principal
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Coefficiente de Variação
EA-IRMS	Analisador Elementar Acoplado ao Detector de Massas com Razão Isotópica
ERL	<i>Effect Range Low</i>
ES	Espírito Santo
FE	Fator de Enriquecimento
IAEA - 600	<i>Internacional Atomic Energy Agency</i>
ICP-OES	Espectrometria de Emissão ptica por Plasma Indutivamente Acoplado
IDW	<i>Inverse Distance Weighting</i>
Igeo	ndice de Geoacumulação
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
ISQG	Diretrizes Interinas de Qualidade de Sedimentos
LABs	Alquilbenzenos Lineares

LaQIMar	Laboratório de Química Inorgânica Marinha
LDE	Limite de Detecção do Equipamento
LDM	Limite de Detecção do Método
LQM	Limite de Quantificação do Método
mERM	Índice de Efeitos Adversos à Biota
MO	Matéria Orgânica
NT	Nitrogênio Total
PEL	Níveis de Provável Efeitos Adversos à Biota
PLI	Índice de Carga de Poluição
PR	Paraná
PROBIO	Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira
RJ	Rio de Janeiro
RTC	<i>Resource Technology Corporation</i>
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
SPI	Índice de Poluição nos Sedimentos
SQC	<i>Statistical Quality Control</i>
SQG	<i>Sediment Quality Guidelines and Assessment</i>
TEL	Níveis Limiares de Efeitos Adversos à Biota
USGS – 40	<i>United States Geological Survey</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
‰	partes por mil
°C	graus Celsius
%P	porcentagem do analito no material de referência certificado
%Rec	taxa de recuperação
$\delta^{13}\text{C}$	razão isotópica de carbono
$\sigma_{\text{LDE}}$	desvio padrão das medidas de detecção do equipamento
$A_{\text{A}}$	área do pico da amostra
Al	alumínio
$A_{\text{P}}$	área do pico do padrão
As	arsênio
As(V)	arsenato
$\text{As}_2\text{S}_3$	trissulfeto de arsênio
$\text{As}_4\text{S}_4$	tetrassulfeto de arsênio
Ba	bário
C	carbono
cm	centímetro
$\text{CO}_2$	gás carbônico
Ca	cálcio
$\text{CaCO}_3$	carbonato de cálcio
Cd	cádmio
Cr	cromo
Cu	cobre

Fe	ferro
Fe (II)	ferro ferroso
Fe (III)	ferro férrico
FeAsS	sulfarseniato de ferro
FeS <sub>2</sub>	dissulfeto de ferro
Ga	bilhões de anos
H	hidrogênio
HCl	ácido clorídrico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrogênio
Hg	mercúrio
K	potássio
km	quilômetro
km <sup>2</sup>	quilômetro quadrado
LDE <sub>max</sub>	limite máximo do intervalo de detecção do equipamento
LDE <sub>min</sub>	limite mínimo do intervalo de detecção do equipamento
m	metros
m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	metro cúbico por segundo
Ma	milhões de anos
mg kg <sup>-1</sup>	micrograma por quilograma
mg L <sup>-1</sup>	micrograma por litro
Mg	magnésio
mL	mililitro
mm	milímetro
Mn	manganês

$m_p$	massa do padrão utilizada
Mo	molibdênio
$n$	número amostral
N	nitrogênio
Na	sódio
Ni	níquel
nm	nanômetro
O	oxigênio
$p$	valor Pearson
P	fósforo
Pb	chumbo
pH	potencial hidrogeniônico
R	coeficiente de correlação linear de Pearson
$R_A$	razão isotópica encontrada na amostra
$R_R$	razão determinada no padrão de referência
Si	silício
Ti	titânio
$t_{LDE}$	valor de t-student
V	volume
V	vanádio
W	peso de toxicidade
Zn	zinco
$ZnFe_2O_4$	ferrita de zinco
ZnO	óxido de zinco

ZnS

sulfeto de Zinco

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO GERAL	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. Área de Estudo	22
3.1.1. Geomorfologia	23
3.1.2. Hidrografia	24
3.1.3. Parâmetros Sociais	26
3.2. Amostragem	27
3.3. Análises químicas	29
3.3.1. Metais	29
3.3.2. Matéria Orgânica e Granulometria	32
3.4. Índices de Poluição	33
3.5. Análises estatísticas	35
3.6. Elaboração de mapas de distribuição	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Controle de qualidade	38
4.2. Metais e Granulometria	39
4.3. Índices de Poluição	54
4.4. Matéria Orgânica	63
4.5. Análises Estatísticas	69
4.5.1 Análise de Correlação	69
4.5.2. Análise Discriminante e Análises de Variância	72
4.5.3. Análise de Componentes Principais	76
5. CONCLUSÃO	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

APÊNDICE A. Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT), razões C/N e isotópica de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) da Baía da Babitonga. 98

APÊNDICE B. Formação Suite Morro Inglês (adaptada de CPRM (2014)) e Fator de Enriquecimento (FE) de Arsênio da Baía da Babitonga. 100



## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos maiores, como oxigênio (O), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), titânio (Ti), hidrogênio (H) e fósforo (P), constituem 99% da composição da crosta terrestre, e o 1% restante compreende os chamados elementos traços, entre eles os metais pesados, com concentrações que normalmente não ultrapassam  $1.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  (LIBES, 2009). O termo ‘metal pesado’ tem sido utilizado por diversos estudos toxicológicos ao longo do tempo, sendo aceito internacionalmente para abordar metais e metalóides sem distinção (DUFFUS, 2002; TCHOUNWOU, *et al.*, 2012). Estão presentes neste grupo, os metais de transição, que em alguns casos são essenciais aos organismos, como cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e molibdênio (Mo), enquanto outros são potencialmente tóxicos, como chumbo (Pb), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg). Os metais pesados são introduzidos no ambiente marinho pelo escoamento de rios, transporte atmosférico, ventilação hidrotérmica, infiltrações de água subterrânea, difusão dos sedimentos e transporte do espaço sideral, geralmente como micrometeoritos (LIBES, 2009). A disponibilidade de metais pesados e sua mobilização estão intimamente relacionadas com a geoquímica do ambiente, sendo controladas por reações químicas de oxirredução (STUMM; MORGAN, 1970), complexação (LINDBERG; HARISS, 1974), dessorção (ROHATGI; CHEN, 1975), ácido-base (ALLEONI *et al.*, 2008; PLASSARD *et al.*, 2000) e dissolução (BROOKS *et al.* 1968), assim como por fenômenos físicos do ambiente, como a evaporação e a ocorrência de chuvas, que influenciam diretamente na salinidade marinha, alterando a capacidade de troca iônica com o meio (SANTORE *et al.*, 2001).

Dependendo das condições de equilíbrio ambientais dessas reações, os metais podem intercalar entre a fase dissolvida, geralmente biodisponível, e a fase particulada. A mobilidade, reatividade e biodisponibilidade de metais pesados, originam-se de mudanças no ambiente que diminuem as taxas de precipitação ou adsorção desses elementos. Cinco fatores são determinantes para isso:

- i) a redução do potencial hidrogeniônico (pH), que pode ser provocada por mudanças climáticas, chuva ácida ou despejo de rejeitos químicos industriais;
- ii) mudanças das condições redox, que podem ocorrer após dragagem de substrato anóxico ou aumento da concentração de Matéria Orgânica

(MO) dissolvida, que pode ter como fonte o esgoto doméstico, por exemplo;

iii) ação microbiana anaeróbia, que acelera a oxidação de sulfuretos metálicos, assim como promove a formação de compostos organometálicos;

iv) aumento da salinidade, que aumenta a competição pelos locais de sorção das partículas; e

v) aumento da concentração de complexantes, que reagem com metais pesados, que em situações naturais seriam adsorvidos, solubilizando-os (TAYAB, 1991).

Outros parâmetros, como a composição mineralógica do material particulado e hidrologia do sistema, também podem alterar a concentração de metais pesados dissolvidos no meio, direta ou indiretamente (MATOS *et al.*, 2001). Há uma tendência de elementos introduzidos em resíduos sólidos antrópicos serem menos estáveis comparados aos de origem natural (TAYAB, 1991), assim, mesmo em proporções relativamente pequenas, materiais antropogênicos podem aumentar a mobilização e biodisponibilidade de elementos tóxicos.

Sedimentos são partículas sólidas que sofreram o processo de intemperismo e erosão, sendo transportadas por ação fluvial, eólica, glacial ou gravitacional, tendendo a se depositar em bacias sedimentares. No ambiente marinho, os sedimentos podem ter duas origens básicas: a formação *in situ* (autóctone) de compostos dissolvidos inorgânicos (hidrogênicos) e orgânicos (biogênicos); e a formação alóctone de compostos particulados transportados do continente e da atmosfera, que, de maneira geral, são litogênicos (LIBES, 2009). Neste processo de transporte e deposição, os sedimentos adquirem características únicas, como o tamanho da partícula e sua composição química, que espelham os processos hidrodinâmicos e biogeoquímicos que os formaram, servindo como registros geológicos destes (LIBES, 2009).

Considerando os níveis naturalmente baixos de metais encontrados em água nos oceanos atuais, apesar das entradas contínuas de fontes terrestres, é visto que os sedimentos são o sumidouro permanente de vestígios de metais solúveis (TAYAB, 1991; LIMA *et al.*, 2001; JESUS *et al.*, 2004). Estudos granulométricos são essenciais para entender a distribuição de metais pesados e da MO no meio ambiente. Sedimentos finos (argila e silte) são os principais carreadores de poluentes para o substrato: por

terem volume reduzido, sua área superficial é grande, em conjunto com as características químicas e mineralógicas que os compõem, adsorvem metais e poluentes orgânicos, dissolvidos ou não, da coluna d'água. Os argilominerais possuem uma pequena carga elétrica líquida negativa em sua superfície, quando em contato com a água do mar, e essa propriedade atrai eletrostaticamente os cátions em solução, criando desde ligações fracas, com o emparelhamento de íons, até ligações covalentes. Esse processo é chamado de *scavenging*, e é uma das justificativas de poluentes orgânicos e inorgânicos estarem associados aos sedimentos finos (LIBES, 2009).

A MO apresenta diversos grupos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais, como aminas, carboxilas, fenólicos, alcoólicos, carbonilas e sulfidrilas. Tais grupos funcionais geram sítios de adsorção, por criarem estruturas negativamente carregadas, atuando via ligação iônica e/ou como agente quelante de metais no meio aquático. A quelação pode manter o metal em solução, favorecer o transporte ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado, diminuindo a toxicidade dos poluentes. Além disso, a degradação da MO tem como produto o dióxido de carbono, que, em contato com a água, gera cátions de hidrogênio, diminuindo o pH da solução e interferindo na solubilidade dos metais pesados. Avaliar e caracterizar a MO é uma importante ferramenta para entender a distribuição de metais pesados, visto que são diretamente e indiretamente relacionados (MORTENSEN, 1963; AIKEN *et al.*, 2011). Análises como a determinação de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ), determinam a origem da MO, diferenciando pontos com influência marinha ou continental (PRAHL *et al.*, 1988; MEYERS, 1997), o que permite melhor entendimento de uma região estuarina.

Estuários são corpos d'água costeiros semifechados que possuem livre conexão com o mar aberto, de tal forma que a água salgada é gradativamente diluída pela água doce provinda da drenagem continental (PRITCHARD, 1955; CAMERON, PRITCHARD, 1963), se estendendo até o limite da propagação da maré dinâmica, como complementado pela definição de Fairbridge (1980). Essa mistura entre água continental e marinha faz com que esse ambiente transicional costeiro tenha propriedades químicas, físicas e geológicas distintas e complexas, atuando como filtro, ao reciclar nutrientes e outras substâncias continentais que se encontram em concentrações elevadas, antes de transferi-los ou exportá-los para a zona marinha (CHESTER; JICKELLS, 2012; DAY JR *et al.*, 2013; MAHIQUES *et al.*, 2016).

Os estuários e seus ecossistemas circundantes protegem áreas costeiras, habitats terrestres e as comunidades humanas de inundações e tempestades, evitando a erosão causada pelo vento e ação de ondas e marés (VAIPHASA *et al.*, 2006). Ainda, possuem elevada produtividade biológica, destacando-se os manguezais, situados em estuários tropicais e subtropicais do planeta, tendo alta diversidade de peixes e avifauna, além de serem importantes sequestradores e estocadores de carbono na biomassa e no solo (ICMBIO2018). No Brasil, 80% das espécies marinhas de valor comercial, como peixes, crustáceos e moluscos, dependem dos manguezais em uma ou mais etapas dos seus ciclos de vida (MOBERG; RONNBACK, 2003).

Visto todas as propriedades que interferem na mobilidade dos metais, no ambiente estuarino, tais substâncias possuem um comportamento não-conservativo: a salinidade, pH, potencial redox, temperatura e diversas outras características químicas da água, variam amplamente ao decorrer do dia, proporcionando a adição ou remoção de diferentes elementos. A adição ocorre através da ressuspensão do sedimento pela maré, desorção das partículas em suspensão ou aporte de fontes antropogênicas. Já a remoção ocorre através da adsorção em partículas sólidas, floculação de material coloidal e de interações biológicas (LIBES, 2009).

De acordo com Miranda e colaboradores (2002), o ambiente estuarino é de grande importância econômica pela questão logística de acesso ao continente, contribuindo para a atividade portuária; e pela grande quantidade de MO gerada, que favorece a pesca e a aquicultura. Também em Miranda e colaboradores (2002), os estuários abrigam 60% das grandes cidades mundiais, representando uma das mais valiosas regiões do planeta. Entretanto, com o crescimento populacional humano, mudanças climáticas, e demandas do uso e ocupação do ambiente, os estuários enfrentam diversas pressões que acabam por degradar e/ou modificar esta região tão dinâmica e importante: mudanças naturais e artificiais da linha de costa, que proporcionam processos erosivos e de assoreamento da mesma, como a construção de diques, portos, esporões, ou abertura de canais artificiais; assim como a contaminação direta e indireta por substâncias antrópicas, como rejeitos industriais, agrícolas e domésticos, que afetam a coluna d'água e os sedimentos estuarinos (MIRANDA *et al.*, 2002).

A Baía da Babitonga (26,1°- 26,5° S e 48,08°- 48,04° W) situa-se no litoral norte de Santa Catarina, circundando as cidades de Araquari, Balneário Barra do Sul, Itapoá,

Joinville e São Francisco do Sul. É o maior ambiente estuarino do estado, abrangendo uma área de 176 km<sup>2</sup>, com profundidade média de 6 m e máxima de 28m no canal de acesso ao Porto de São Francisco do Sul (OLIVEIRA, 2006; CREMER *et al.*, 2006), além de apresentar a maior área de manguezal no limite austral de ocorrência do ecossistema na América do Sul (ICMBIO, 2018). A ação antrópica vem modificando a Baía da Babitonga desde a pré-história, quando ocupações humanas formaram os Sambaquis, há cerca de 7000 anos atrás, resultando hoje em cerca de 180 sítios arqueológicos registrados na região (BANDEIRA, 2021). Entretanto, desastres ambientais recentes modificaram ainda mais a área de estudo. A Baía da Babitonga é banhada pelos rios Palmital, Cubatão do Norte, Cachoeira e Parati, e, no início do século XX, possuía duas conexões com o Oceano Atlântico: o Canal Principal, ao norte, sendo hoje a única abertura para o oceano, e o Canal do Linguado, ao sul, que foi fechado na década de 30, o que ocasionou uma brusca mudança na hidrografia da região. Esse fato promoveu uma série de impactos nos meios abiótico, como assoreamento, alteração da desembocadura e aporte de contaminantes; socioeconômico, como a degradação da paisagem, ocupação antrópica irregular e conflitos de pesca e aquicultura; e biótico, ao modificar a estrutura das comunidades biológicas do complexo. Há atualmente uma discussão sobre uma possível reabertura do canal (ENGEL *et al.*, 2017). Além disso, em 2008, o emborcamento de um comboio marítimo da Companhia de Navegação Norsul provocou o derramamento de 116,5 mil litros de compostos petrolíferos nas águas da Baía, dos quais apenas 7,9 mil litros foram recolhidos, segundo relatório de investigação do acidente, promovido pela Marinha do Brasil (MAPA DE CONFLITOS, 2021).

Diversos estudos sobre contaminação por componentes orgânicos foram realizados antes e depois o acidente (OLIVEIRA *et al.*, 2005; ALEXANDRE *et al.*, 2006; BARROS *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2014), entretanto, trabalhos sobre disponibilidade e comportamento geoquímico de metais pesados na região estão desatualizados (FATMA, 1981, 1982, 1985; TURECK, 2002; OLIVEIRA *et al.* 2006), sendo o mais recente o de Destefani (2017), que focou no estudo de contaminantes especificamente no Canal do Linguado. Dos trabalhos sobre poluentes inorgânicos em sedimentos, nenhum abrange a Baía de Babitonga em toda a sua extensão nos últimos 15 anos, assim, a justificativa do presente estudo é entender a atual distribuição e concentração dos metais pesados nos sedimentos superficiais da região.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Caracterizar a distribuição e concentração atual de metais (Al, Arsênio (As), Bário (Ba), Ca, Cd, Cromo (Cr), Cu, Fe, K, Mg, Mn, Níquel (Ni), Pb, Ti, Vanádio (V) e Zn) e outros parâmetros geoquímicos, como COT, NT e  $\delta^{13}\text{C}$ , em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Santa Catarina com o uso de ferramentas estatísticas para entender processos geoquímicos da região.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- I) Relacionar a distribuição espacial e a concentração de metais pesados da Baía da Babitonga, com os demais parâmetros geoquímicos analisados, como conteúdo de COT e Granulometria;
- II) Relacionar os dados obtidos no presente estudo com dados de estudos pretéritos na mesma área de estudo e em outros estuários nacionais e internacionais.
- III) Classificar nível de toxicidade por metais para a biota da Baía da Babitonga utilizando índices de poluição;
- IV) Analisar as possíveis fontes de Matéria Orgânica da Baía da Babitonga com base nos dados de COT, Nitrogênio Total e  $\delta^{13}\text{C}$ , relacionando com os dados de metais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Área de Estudo

A Baía da Babitonga (Figura 1) possui características naturais únicas que favorecem o desenvolvimento humano e ecológico na região (XAVIER; MAIA, 2008). A proteção natural da Baía, que é abrigada do vento sul, característico de Santa Catarina, e da ação oceânica do Atlântico, além das profundidades menores que 30 metros, tornam o ambiente pouco turbulento, favorecendo operações portuárias de larga escala. Não obstante, os 160 km<sup>2</sup> de espelho d'água, beneficiam as atividades de pesca e turismo. Ainda, por ser uma região estuarina, é um enorme criadouro de espécies marinhas.

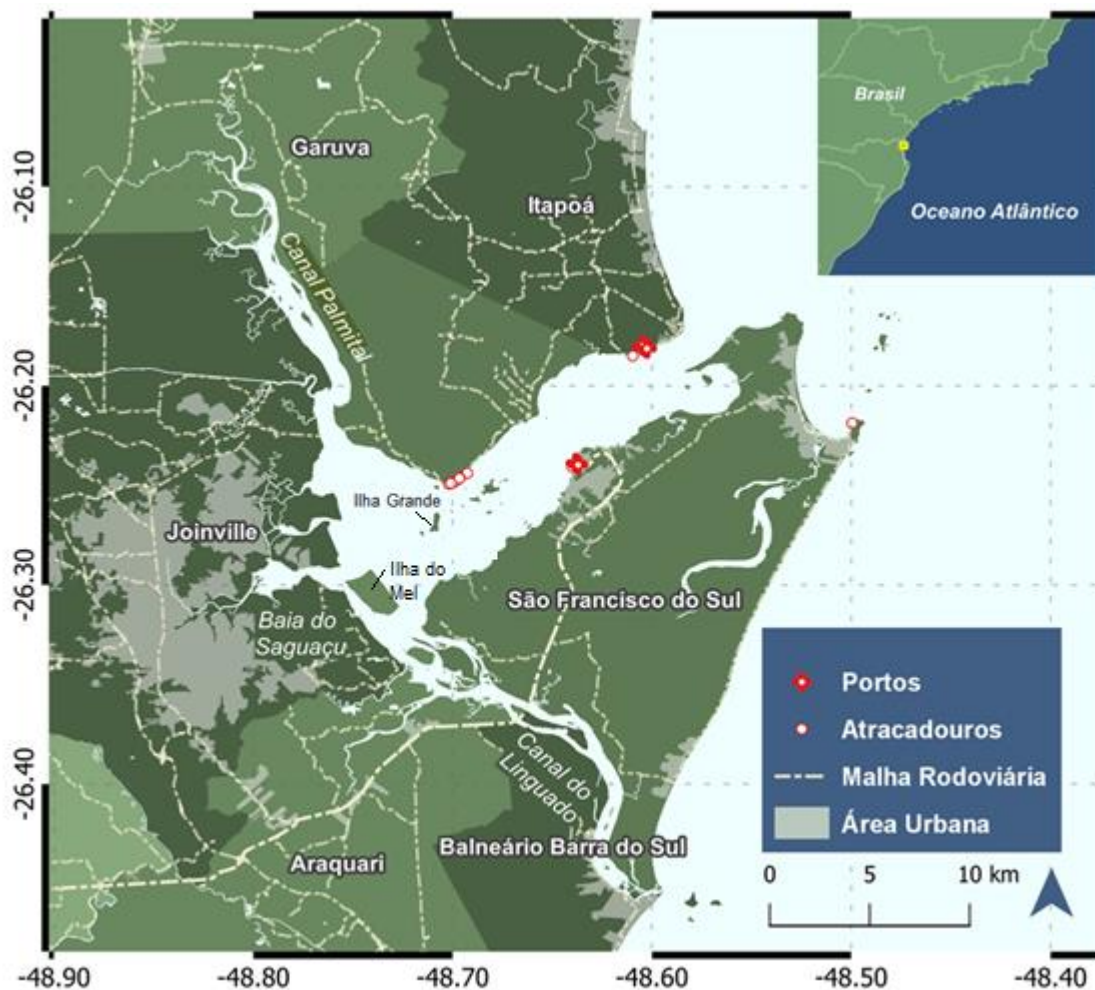


Figura 1. Complexo estuarino da Baía da Babitonga.

A Baía da Babitonga encontra-se inserida no bioma Mata Atlântica, sendo considerada um importante ponto de biodiversidade pelo Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira (PROBIO), que recomendou a criação urgente de uma Unidade de Conservação na área (PROBIO, 2003). Tal solicitação é fundamentada: a área é um importante sítio de recrutamento de tartarugas marinhas de diversas espécies (ROSA, 2016; CREMER; SARTORI, 2009); constitui um importante refúgio de aves, sendo registradas 23 espécies de aves migratórias na região (GROSE *et al.*, 2013); é local de reprodução e abrigo de espécies ameaçadas de extinção como o mero (*Epinephelus itajara*) (GERHARDINGER *et al.*, 2006), o caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) (RODRIGUES, 2000) e a toninha (*Pontoporia blainvillei*) (MMA, 2004). No caso da última, a Baía é a única região do Brasil onde uma população da espécie ocorre num ambiente estuarino protegido (RODRIGUES *et al.*, 2005), visto que em 2007 o Ministério do Meio Ambiente a definiu como uma das áreas prioritárias para a conservação da biodiversidade no Brasil, sendo ela atualmente considerada uma Reserva de Fauna (MMA/IBAMA, 2007).

Este complexo ecossistema natural e econômico se situa no coração de um dos maiores centros industriais do país. A Baía é cercada pelos municípios de Joinville, cidade com maior população do estado, além de Araquari, Balneário Barra do Sul, Garuva, Itapoá e São Francisco do Sul.

### **3.1.1. Geomorfologia**

A Baía da Babitonga se encontra no Complexo Granulítico de Santa Catarina, denominação proposta por Hartmann e colaboradores (2000), sendo a unidade tectônica mais antiga do Escudo Catarinense, com dois estágios de diferenciação manto-crosta: o primeiro no Arqueano, há 2,8 Ga, e o segundo no Paleoproterozóico, há 1,9 Ga (GUADAGNIN *et al.*, 2010). Apesar de estar envolvido na orogênese do ciclo neoproterozóico Brasileiro, o complexo não foi impactado internamente por efeitos térmicos ou por deformações, entretanto, sofreu com a intrusão de granitos brasileiros. O arcabouço geológico que sustenta os morros e serras do norte catarinense é formado em grande parte por rochas metamórficas (gnaisses, migmatitos, xistos, quartzitos), diversos tipos de granitos e sequências vulcânicas e metassedimentares de metamorfismo muito brando (HORN; DIEHL, 1994).



O sistema estuarino da Baía da Babitonga compartilha do mesmo processo de formação costeira dos estuários de Guaratuba (PR), Laranjeiras (PR) e Cananéia (SP), tendo extensos terraços do Quaternário, com presença de paleolagunas e a ocorrência de sedimentos argilosos lagunares, que indicam formação de barreiras transgressivas e regressivas na região (ANGULO; LESSA, 1997; ANGULO; SOUZA, 2004). As principais feições litorâneas encontradas são terraços, dunas, esporões, penínsulas, enseadas, baías, planícies de maré, planície de cordões regressivos, pontais, lagoas e lagunas, praias e ilhas.

Quanto à paisagem submersa da Baía, é visto que 75% das feições geomorfológicas encontram-se até 5m de profundidade, de tal forma que a Baía se caracteriza como um complexo estuarino raso (VIEIRA; HORN FILHO, 2017). As estruturas de paisagem de maior ocorrência referem-se a planície rasa, crista sobre banco e canal, que representam 78,3% da região, também associadas às proximidades da desembocadura dos principais rios, associadas à intensa deposição. A região central possui controle estrutural acentuado com a formação de ilhas rochosas e grande variabilidade de estruturas de paisagem, inclusive com a formação de inúmeros canais (VIEIRA; HORN FILHO, 2017).

No interior da Baía da Babitonga, segundo Vieira et al. (2008), os sedimentos de fundo podem ser agrupados em três classes distintas, balizado nos ambientes de deposição: caráter marinho raso, composto de areias bem selecionadas e carbonáticas; características tipicamente estuarinas, composto de material mais fino, mal selecionado e rico em matéria orgânica e; zonas de transição entre as áreas de maior influência marinha e as de influência continental.

### **3.1.2. Hidrografia**

A área de estudo possui clima temperado (mesotérmico úmido e verão quente) sendo influenciada pelas massas de ar polar e tropical Atlântica (KOEHNTOPP *et al.*, 2021). A variação da temperatura na região apresenta uma das maiores médias do estado, em torno dos 20°C, sendo que as maiores temperaturas ocorrem no verão, quando os ventos de nordeste não chegam ao fundo da Baía em função das formações de serra, podendo ocorrer temperaturas acima dos 30°C. A umidade do ar, igualmente

sob influência marítima, atinge média anual de 80% (KOEHNTOPP *et al.*, 2021). A precipitação média anual varia de 1700 a 2900 mm, tal que o verão é a estação do ano mais chuvosa (600-900 mm) e o inverno é a estação mais seca (300-400 mm) (KOEHNTOPP *et al.*, 2021). Quanto à direção dos ventos dominantes, a região é principalmente influenciada por ventos de nordeste e de leste.

De maneira geral o litoral Norte do estado de Santa Catarina encontra-se sob domínio de um regime de micromarés (amplitude  $< 2$  m), do tipo misto, predominantemente semi-diurno com desigualdades de alturas para as preamares e baixa-mares, com amplitude média de 0,84 m, máxima de 1,9 m durante os períodos de sizígia, e mínima de 0,27 m durante os períodos de quadratura (TRUCCOLO; SCHETTINI, 1999). De acordo com Silva (2011), com exceção da camada superficial (até 50 cm de profundidade), a maior frequência é de corrente de maré enchente com velocidade ligeiramente maior que a corrente de maré vazante. Truccolo e Schettini (1999) explicam que o estreitamento do canal altera as variações de amplitude e fase da maré, que por sua vez, afetam as velocidades de corrente de maré ao longo do estuário; bem como que as correntes próximas à superfície são influenciadas pelas interações estuário-plataforma, sendo impulsionadas pela dispersão da pluma de águas salobras (TRUCCOLO; SCHETTINI, 2009).

O complexo engloba as bacias hidrográficas Cubatão e Cachoeira. O Rio Cubatão do Norte é o maior rio que deságua na Baía da Babitonga, possuindo uma bacia hidrográfica de 492 km<sup>2</sup> e extensão de 85 km. Sua nascente está localizada na Serra do Mar, a uma altitude de 1300 m, tendo uma vazão média na foz do rio de 15,7 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (BARROS, 2011). Além de serem usadas como abastecimento público, as águas do Cubatão do Norte também são retiradas para uso industrial e para fins agrícolas (GONÇALVES *et al.*, 2006). A bacia do Rio Cachoeira (81,4 km<sup>2</sup>) localiza-se inteiramente na área urbanizada de Joinville e deságua na Lagoa do Saguacu. A sua altura hidráulica situa-se a 40 m de altitude, com cota média do leito do rio de cerca de 10 m. A foz é caracterizada pela circulação estuarina e abriga florestas residuais de mangue. Existem poucos dados sobre a vazão do Rio Cachoeira; no entanto, acredita-se que varie de 3 a 5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, com qualidade da água muito ruim, principalmente devido à entrada de efluentes domésticos e industriais não tratados, que levam a concentrações muito baixas de oxigênio dissolvido (MELLO *et al.*, 2017). Dois outros rios relativamente intocados deságuam na região: a bacia do canal do Palmital, que drena

uma área de 357,60 km<sup>2</sup> e o rio Parati, que drena uma área de 72,20 km<sup>2</sup>. Seus estuários recebem contribuições de vários córregos, todos influenciados pelas marés e densamente florestados com manguezais. O canal principal liga o Oceano Atlântico ao canal do Linguado e ao canal do Palmital, na área interna, que também recebe efluentes domésticos e industriais de cidades adjacentes (CREMER, 2006; BARROS *et al.*, 2010).

### **3.1.3. Parâmetros Sociais**

A Baía da Babitonga abriga uma população total de 870.846 habitantes sendo 93,06% do total residente em áreas urbanas (IBGE, 2010). No que diz respeito ao uso e ocupação do solo, cerca de 45,69% (2.383 km<sup>2</sup>) da área desta região encontra-se com usos antrópicos, com presença de áreas de cultivo, pastos e área com atividades de mineração. A infraestrutura de saneamento apresenta indicadores semelhantes à média do Estado para os serviços de abastecimento de água, esgotamento sanitário e coleta de resíduos sólidos, sendo predominante o abastecimento de água por rede (89% dos domicílios), o esgotamento sanitário por fossas (63% dos domicílios) e a coleta de resíduos por meio de serviço de limpeza ou caçamba (99% dos domicílios) (IBGE, 2010). Além disso, são verificadas aproximadamente 2,77% dos domicílios, a utilização de valas, despejo de esgoto feito diretamente em rios, lagos e outros corpos d'água, e outros tipos não identificados de esgotamento sanitário. Em 2017, a coleta de esgoto doméstico beneficiou apenas 30% da população do município de Joinville, com três estações de tratamento em operação (GERÊNCIA DE QUALIDADE E MEIO AMBIENTE, 2021). O restante de efluente doméstico e da maioria das atividades econômicas é lançado *in natura* na rede de drenagem, sendo a poluição por esgoto considerada um problema para o ecossistema da Baía da Babitonga (MARTINS *et al.*, 2014).

Gerhardinger e colaboradores (2021) identificaram diversos conflitos de interesse pelo o uso e ocupação da Baía da Babitonga, assim como analisou de que maneira esses conflitos interferem na qualidade dos serviços ecossistêmicos, avaliando o risco para o ambiente. Foram apontadas as cinco principais atividades antrópicas na região, sendo elas a pesca, o turismo, o transporte (que engloba indústrias portuárias e petrolíferas), a mineração e a maricultura.

O setor industrial desenvolve atividades metalúrgicas, mecânicas e têxteis, além de indústrias plásticas, químicas, madeireiras, mineradoras e alimentícias (FATMA, 2002). Se tratando das indústrias metalúrgicas, o maior polo industrial de Santa Catarina é a cidade de Joinville, que cria vetores de crescimento urbano e industrial que promovem mudanças no meio natural e social (ADÃO, 2016). Ainda, as cidades de São Francisco do Sul e Garuva apresentam um crescimento dessas atividades, possuindo metalúrgicas especializadas na transformação do aço plano. Além da atividade industrial, a cidade de Garuva ainda possui um projeto de implementação de uma usina termoelétrica, ainda em discussão.

Atividades portuárias também estão presentes na Baía da Babitonga, provocando diversas obras costeiras de reestruturação e reforço e dragagem do canal de acesso ao cais. O porto de São Francisco do Sul corresponde a quase metade da demanda estadual de importações e exportações, estando ainda em processo de expansão (GERHARDINGER *et al.*, 2021). Quanto à mineração, o recurso mais explorado são as reservas de areia com formação do Quaternário para a construção civil e industrial, entretanto, existem áreas visadas para a mineração com foco na exploração ouro, cromita e turfa (GERHARDINGER *et al.*, 2021). O principal cultivo de organismos marinhos é a ostreicultura, que atualmente possui quatro áreas delimitadas pelo Ministério do Meio Ambiente para esta finalidade (TURECK *et al.*, 2002).

A Baía da Babitonga tem sido historicamente contaminada por metais em sua porção interna (OLIVEIRA *et al.*, 2006; VAZ *et al.*, 2013), devido ao lançamento de efluentes não tratados dos municípios e das indústrias próximas. A contaminação por efluentes domésticos e alquilbenzenos lineares (LABs) também foi documentada próximo aos principais centros urbanos (BARROS *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2014). A expansão das atividades portuárias ao longo do estuário também é um fator relevante, pois a dragagem é necessária para a manutenção dos canais de navegação, causando a ressuspensão de sedimentos contaminados, disponibilizando contaminantes para áreas adjacentes (ROBERTS, 2012).

### **3.2. Amostragem**

Em fevereiro de 2021, foram coletadas 50 amostras de sedimentos superficiais com amostrador Van Veen distribuídas pela Baía da Babitonga, a fim de representar

toda a área de estudo (Figura 2). Após coleta, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, e transportadas ao Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP). Em laboratório, as amostras foram secas em estufa e em seguida homogeneizadas para as futuras análises químicas.

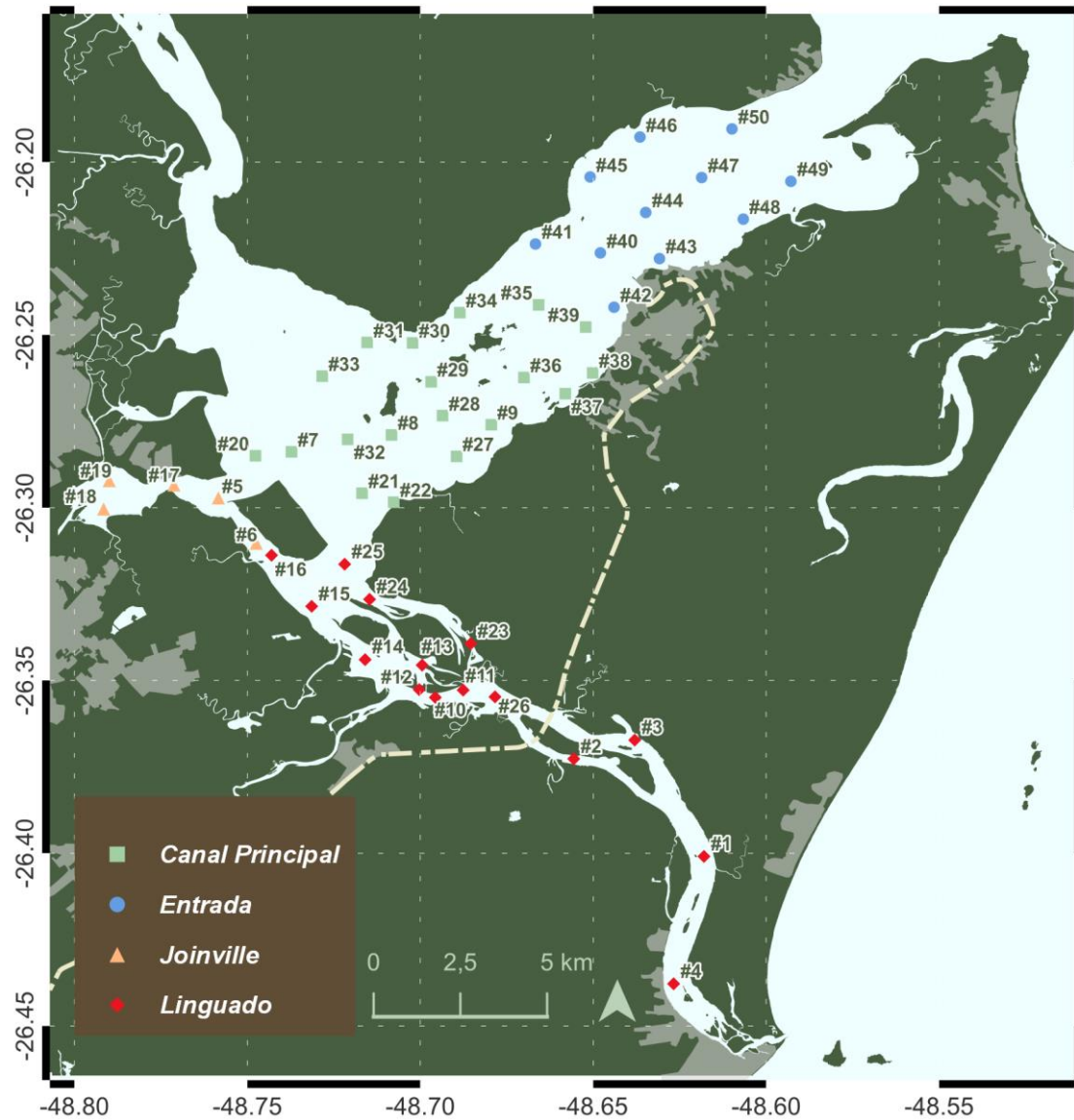


Figura 2. Pontos de amostragem para a caracterização do complexo estuarino da Baía da Babiçonga.

### 3.3. Análises químicas

#### 3.3.1. Metais

Para a extração de metais das amostras foi realizado o procedimento de digestão parcial seguindo o método SW 846 USEPA 3050B (USEPA, 1996) demonstrado na Figura 3.

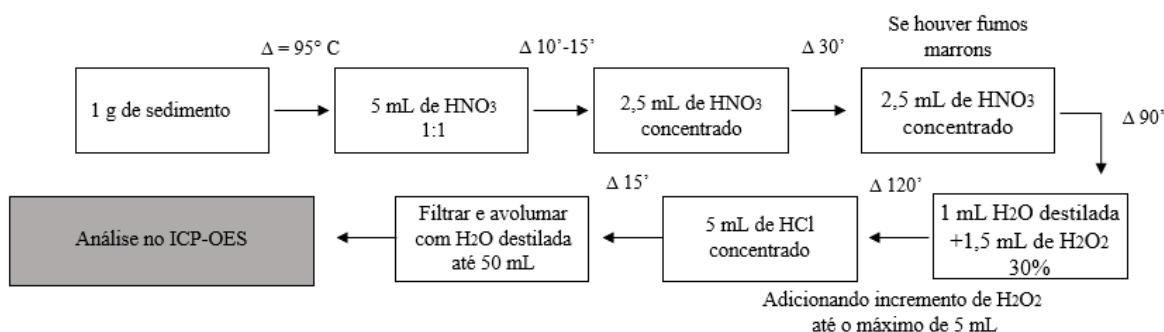


Figura 3. Fluxograma ilustrando o método SW 846 USEPA 3050B, utilizado para a digestão parcial.

Após digestão, as amostras foram analisadas por espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a determinação das concentrações de Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn (6010C USEPA, 2007). A fim de calibrar o equipamento, conferir a linearidade da leitura, com tolerância de 25% de incerteza, e definir sua faixa de operação, foram feitas soluções padrão multielementar com concentrações de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,00 e 10,00 mg kg<sup>-1</sup>, com utilização de água Milli-Q para o branco da calibração. Visto que a concentração de elementos maiores, Al, Ba, Ca, K, Fe, Mg, Mn, Sr e Ti, comumente ultrapassa a faixa de operação em mais de uma ordem de grandeza em sedimentos marinhos, para a análise de tais elementos, as amostras foram diluídas em 100 vezes, enquanto que, para leitura dos demais, não foi necessária a diluição.

Foram preparadas 7 soluções de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> utilizando o padrão multielementar para se calcular o limite de detecção do equipamento (LDE), que consiste na menor quantidade de analito que pode ser detectado em uma amostra, de maneira que a medida quantificada ultrapasse o sinal de ruído do equipamento, e, com isso, a incerteza atrelada a ela (TAYLOR, 1987). Para isso, seguindo a metodologia de Taylor (1987), as 7 soluções foram analisadas no ICP-OES, sendo calculado a média e o

desvio padrão das medidas. A partir de tais resultados, foi estimado o intervalo do LDE, sendo o valor mínimo do intervalo,  $LDE_{min}$ , calculado pela equação 1a, e o valor máximo do intervalo,  $LDE_{max}$ , calculado pela equação 1b, tal que  $\sigma_{LDE}$  é desvio padrão das medidas e  $t_{LDE}$  o valor de t-student para 6 graus de liberdade para um intervalo de confiança de 99%, como expresso na Tabela 1.

$$LDE_{min} = \sigma_{LDE} \times t_{LDE} \quad (1a)$$

$$LDE_{max} = \sigma_{LDE} \times t_{LDE} \times 10 \quad (1b)$$

Tabela 1. Valores de t-student para diferentes graus de liberdade.

Número de réplicas	Graus de liberdade (n-1)	t (n-1, 0.99)
7	6	3,143
8	7	2,998
9	8	2,896
10	9	2,821
11	10	2,764

Calculado o intervalo do LDE, a média das medidas das réplicas deve estar dentro do intervalo, caso o contrário, o ruído do equipamento é maior que a medida quantificada pelo mesmo. A partir do LDE, foi calculado o limite de detecção do método (LDM) e o limite de quantificação do método (LQM) para 20% de incerteza, pela equação 2, sendo  $m$  a massa de sedimento em gramas da amostra analisada e  $V$  o volume final da amostra após digestão parcial em mL.

$$LQM = \frac{LDE_{min} \times V \times 5}{m} \quad (2)$$

Na figura 4, a incerteza relativa de um valor medido, expressa em porcentagem, é plotada em relação à concentração do analito, expressa como múltiplos,  $N$ , do desvio padrão. À medida que o nível de concentração aumenta além do ponto LQM, a incerteza relativa diminui, de modo que os dados semiquantitativos podem ser obtidos. Em algum nível mais alto, a incerteza relativa terá diminuído a um ponto em que os dados atinjam significância quantitativa. Assim, mesmo que algum analito possuir um LQM relativamente maior que os demais, a quantificação deste elemento possui menor

incerteza devido às altas concentrações, como é o caso do Ca em amostras de sedimentos marinhos, por exemplo.

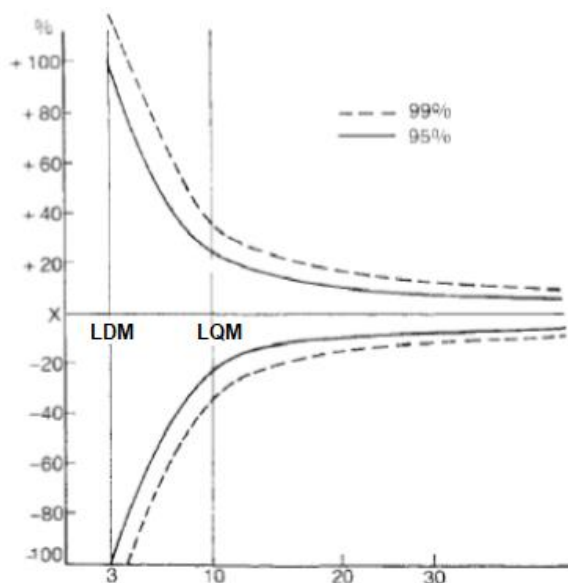


Figura 4. Incerteza das medidas próximas ao limite de detecção (TAYLOR, 1987).

Além disso, para considerar a veracidade e precisão do método, o mesmo procedimento de digestão e análise por ICP-OES, foi realizado com um branco e com os materiais de referência certificados Fluka, *Resource Technology Corporation* (RTC) e *Sigma Statistical Quality Control* (SQC), adotando uma incerteza de 25% para a taxa de recuperação (%Rec) e de 10% para o coeficiente de variação (%CV). Todas as soluções foram lidas no ICP-OES utilizando os comprimentos de onda (nm) recomendados pelo equipamento, sendo: 396,152 (Al); 188,980 (As); 455,403 (Ba); 396,847 (Ca); 214,439 (Cd); 267,716 (Cr); 327,395 (Cu); 238,204 (Fe); 766,491 (K); 279,553 (Mg); 257,610 (Mn); 231,604 (Ni); 220,353 (Pb); 361,383 (Sr); 336,122 (Ti); 292,401 (V) e 213,857 (Zn), respeitando a seletividade para cada elemento.

Foi realizada a correção da contribuição interelementar entre Fe e Cd. Por tais elementos terem uma sobreposição de bandas de emissão, de maneira que a distância entre os picos de cada comprimento de onda é menor que a resolução do instrumento, os resultados obtidos podem proporcionar um falso positivo para concentração de Cd (USEPA, 1994).



### 3.3.2. Matéria Orgânica e Granulometria

Para a determinação de COT seguiu-se o método de Carver (1971), sendo pesado 1 g de amostra e feita a lixiviação ácida com HCl 10%, de modo que o carbono inorgânico, na forma de  $\text{CaCO}_3$ , fosse consumido por completo. Após este procedimento, foi acrescentada água seguida pela homogeneização e centrifugação das amostras, sendo descartado o sobrenadante. O último processo foi executado repetidas vezes até a neutralização do caráter ácido. Por fim, as amostras foram secas em estufa, encapsuladas em envoltórios de estanho e levadas ao analisador elementar acoplado ao detector de massas com razão isotópica (EA-IRMS) onde foi determinado o teor de COT, bem como a concentração de  $\delta^{13}\text{C}$  da porção orgânica presente (HOBSON; WELCH, 1992). Para a determinação de NT foram também encapsuladas amostras entre 5 e 10 mg para a análise no EA-IRMS, entretanto, sem o pré-tratamento ácido descrito anteriormente.

Os resultados obtidos pela análise de  $\delta^{13}\text{C}$  no EA-IRMS, foram expressos em partes por mil (‰), pela equação 4 (HOBSON; WELCH, 1992):

$$\delta X = \left( \frac{R_A}{R_R} - 1 \right) \times 1000 \quad (4)$$

Onde  $R_A$  é a razão isotópica encontrada na amostra e  $R_R$  a razão determinada no padrão de referência, no caso, o  $\text{CO}_2$ . Já os valores obtidos pelas análises de COT e NT, foram dados em porcentagem (%) pela equação 5:

$$\% X = \left( \frac{\%P \times m_P}{A_P} \right) \times A_A \quad (5)$$

Sendo  $m_P$  a massa do padrão utilizada,  $A_P$ , a área do pico do padrão e  $A_A$ , a área do pico da amostra. O  $\%P$  é determinado pelo material padrão utilizado, o Solo LECO (502 – 309 – LECO Corporation), cujo teor de carbono é 13,77% e de nitrogênio 0,81%. Quanto ao controle de qualidade do método, foram utilizados os materiais de referência certificados USGS - 40 (*United States Geological Survey*) e o IAEA - 600 (*Internacional Atomic Energy Agency*) durante as análises no EA- IRMS.

Para as análises de granulometria, foram pesados 5 g de sedimento seco e, em chapa aquecedora, acrescentado aos poucos peróxido de hidrogênio 10% para a queima total da matéria orgânica. Após esse procedimento, as amostras foram submetidas à lixiviação ácida com HCl 10%, e em seguida foram levadas ao equipamento *Malvern Mastersizer*, que se baseia na técnica de espalhamento de luz e ao *Sedigraph*, que é baseado na sedimentação gravitacional de partículas (FRANÇA; COUTO, 2007).

### 3.4. Índices de Poluição

Para avaliar a contaminação das amostras, foram escolhidos diversos índices de poluição em sedimentos, sendo eles o Fator de Enriquecimento (FE), Índice de Geoacumulação (Igeo), Índice de Poluição nos Sedimentos (SPI), Índice de Carga de Poluição (PLI) e o Índice de Efeitos Adversos à Biota (mERM)(Tabela 2). O uso de diferentes índices pode relatar tendências de concentração elementar e, mesmo que apresentem as mesmas tendências em relação à distribuição espacial, nem todos concordam com a magnitude da contaminação (KIM *et al.*, 2019).

Tabela 2. Índices de poluição aplicados no presente estudo, sendo  $C_i$  a concentração do metal  $i$  na amostra superficial; e  $C_{iBG}$  o valor de background do metal  $i$ ;  $W$  o peso atribuído para cada metal  $i$ ;  $ERM_i$  os valores das diretrizes químicas de qualidade de sedimentos (SQG) para cada metal  $i$  (USEPA, 2004).

Índices de Poluição	Fator de Enriquecimento (FE)	Índice de Geoacumulação (Igeo)	Índice de Poluição em Sedimentos (SPI)	Índice de Carga de Poluição (PLI)	Efeitos Adversos à Biota (mERM)
	$FE = \frac{(C_i)}{(C_i)_{BG}}$	$Igeo = \log_2 \left( \frac{FE}{1,5} \right)$	$SPI = \frac{\sum FE_i \times W}{\sum W}$	$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}$ onde, $CF_n = \frac{C_i}{C_{iBG}}$	$mERM = \frac{\sum (ERM_i)}{n}$
<b>Sem contaminação</b>	$FE < 2$	$Igeo < 0$	$0 < SPI < 2$	$0 < PLI < 1$	$mERM \leq 0,1$
<b>Moderado</b>	$2 < FE < 5$	$0 < Igeo < 2$	$2 < SPI < 5$	$1 < PLI < 2$	$0,1 < mERM < 0,5$
<b>Significativo</b>	$5 < FE < 20$	$2 < Igeo < 4$	$5 < SPI < 10$	$2 < PLI < 3$	$0,5 < mERM < 1,5$
<b>Forte</b>	$20 < FE < 40$	$4 < Igeo < 5$	$10 < SPI < 20$	$3 < PLI$	$1,5 < mERM$
<b>Bibliografia</b>	ZOLLER <i>et al.</i> , 1974; SUTHERLAND, 2000	MÜLLER, 1986	SINGH <i>et al.</i> , 2002	TOMLINSON <i>et al.</i> , 1980	LONG <i>et al.</i> , 1995, , 1998, LONG, 2000

Foram utilizados os elementos As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para o cálculo dos índices de poluição, visto que esses são os elementos que apresentam maior toxicidade aos organismos neste estudo e o Al como metal normalizador (SZEFER *et al.*, 1998). O uso de um metal normalizador é necessário para eliminar o efeito da granulometria na concentração dos metais, utilizando elementos conservativos, como alumínio, ferro, titânio ou substâncias que apresentem grande afinidade com os contaminantes, como por exemplo, matéria orgânica (normalização geoquímica) (DASKALAKIS; O'CONNOR, 1995; BAPTISTA NETO *et al.*, 2000; BAPTISTA NETO *et al.*, 2006).

Os valores de *background*, isto é, amostras geoquímicas que representam a variação natural do material que está sendo estudado em uma área específica que não são influenciados por processos externos, como processos de formação química (diagenética) ou contaminação antropogênica (FILZMOSEER *et al.*, 2005), foram obtidos da base do testemunho “T7”, apresentado para o Ministério Público Federal pelo Grupo Pró-Babitonga (MPF, 2022) (Tabela 3). O testemunho foi coletado na Baía da Babitonga no mesmo dia que as amostras superficiais do presente estudo. Ainda, para o cálculo do SPI, os pesos de toxicidade de cada metal (W) foram obtidos de Singh e colaboradores (2002) e, para o cálculo do mERM, os valores retirados da *Sediment Quality Guidelines and Assessment* (SQG) (USEPA, 2004), sendo classificados como *effect range-low* (ERL), que caracteriza o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos para biota (Tabela 3).

Tabela 3. Valores de background das concentrações de metais (C<sub>iBG</sub>), pesos (W) de cada elemento para o cálculo do SPI e valores ERM para cada elemento para o cálculo do mERM. \*Retirado do testemunho “T7”, de 420 cm, apresentado ao Ministério Público Federal pelo Grupo Pró-Babitonga (MPF, 2022). \*\*Singh *et al.*, 2002. \*\*\*Diretrizes químicas de qualidade de sedimentos (SQG) (USEPA, 2004).

	C <sub>iBG</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )*	W**	ERM (mg kg <sup>-1</sup> )***
<b>Al</b>	13089,50	-	-
<b>As</b>	4,01	-	70,00
<b>Cr</b>	15,80	1	370,00
<b>Cu</b>	4,07	2	270,00
<b>Ni</b>	6,25	2	51,30
<b>Pb</b>	18,04	5	218,00
<b>Zn</b>	26,91	1	410,00

Além disso, as concentrações de metais encontradas no presente estudo foram comparadas com os níveis estabelecidos pela resolução 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dita as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional, estipulando o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota (CONAMA, 2012), bem como comparadas com a SQG, desenvolvidas pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), que estipulam níveis de efeitos de limiar abaixo dos quais não são esperados efeitos biológicos adversos (TEL), cujo termo foi atualizado para diretrizes interinas de qualidade de sedimentos (ISQG) e; níveis de efeito provável para a biota (PEL) (CCME, 2001; MACDONALD *et al.*, 1996) (Tabela 4). Além de comparar com a legislação, foi feito um levantamento bibliográfico com estudos pretéritos na Baía da Babitonga e em outros estuários brasileiros, como os sistemas estuarinos Baía do Araçá (SP), Baía de Guanabara (RJ), Baía de Guaratuba (PR), Itajaí (SC), Laranjeiras (PR), Paranaguá (PR), Piraquê-Açú (ES) e Santos - São Vicente (SP), bem como um estudo situado no estuário do Rio da Prata, próximo a Montevideo (Uruguai).

Tabela 4. Valores de referência para efeitos adversos à biota. \*CONAMA, 2012 \*\*CCME, 2001; Macdonald, D.D. et al., 1996.

	CONAMA 454/2012*		SQG**	
	Nível 1 (mg kg <sup>-1</sup> )	Nível 2 (mg kg <sup>-1</sup> )	ISQG/TEL (mg kg <sup>-1</sup> )	PEL (mg kg <sup>-1</sup> )
<b>As</b>	19,00	70,00	7,2	41,6
<b>Cr</b>	81,00	370,00	52,3	160
<b>Cu</b>	34,00	270,00	18,7	108
<b>Ni</b>	46,70	218,00	15,9	42,8
<b>Pb</b>	20,90	51,60	30,2	112
<b>Zn</b>	100,00	1000,00	124	271

### 3.5. Análises estatísticas

Os resultados foram avaliados utilizando os softwares Microsoft Excel<sup>®</sup> e Past 4.08 (HAMMER *et al.*, 2021) para a análise descritiva dos dados, como cálculo da média, desvio padrão, máximo e mínimo; bivariada, como a correlação linear de Pearson; e

multivariadas, como a análise discriminante (AD) e a análise de componentes principais (ACP).

A AD é uma técnica da estatística multivariada que estuda a separação de objetos de uma população em duas ou mais classes. Para isso são utilizadas características capazes de alocar objetos em diferentes grupos previamente definidos. No caso deste estudo, as características foram as concentrações dos elementos Al, As, Ca, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V e Zn, bem como o conjunto de dados de porcentagem de sedimentos finos (%Finos) e porcentagem de COT das amostras de sedimento. Os grupos previamente definidos foram estipulados por localização geográfica das amostras, sendo eles Linguado, onde estão os pontos distribuídos no Canal do Linguado; Joinville, onde se encontram os pontos distribuídos na Baía do Saguauçu; Entrada, onde estão distribuídos os pontos da entrada de água do mar advinda do Oceano Atlântico para Baía, e; Canal Principal, onde os demais pontos estão localizados.

Definindo a função discriminante, é possível, a posteriori, agrupar dentro desses grupos, novos pontos amostrais com base nas características escolhidas, podendo, assim, com base na geoquímica, saber de qual região da Baía da Babitonga a nova amostra se aloca. Dentro da AD há também o cálculo do erro de classificação, que ocorre quando a amostra previamente classificada em um grupo  $x$  se aloca, pela AD, em um grupo  $y$ . Há chances menores de erro quanto maior o número amostral da análise.

O intervalo de confiança seguido para as análises estatísticas foi de 95%. Foi conferida a presença de valores atípicos (*outliers*), através do teste de Grubbs, bem como a normalidade dos dados com o teste de Shapiro-Wilk. Pelo conjunto de dados ter apresentado alta correlação linear entre as variáveis ( $R > 0,8$ ;  $p < 0,05$ ), para evitar o efeito da colinearidade, foram selecionados os elementos Al, As, Ca, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr e Zn, bem como o conjunto de dados de %Finos e COT para a execução da estatística multivariada.

A AD e a ACP foram feitas sem a presença de outliers, com dados padronizados para atingir a normalidade. Dos 12 parâmetros analisados, 8 apresentaram normalidade após transformação, tal que os demais apresentaram valores próximos a  $p = 0,05$ . Após executada a AD, os grupos formados foram examinados pela Análise de Variância (ANOVA) em conjunto com o Teste de Tukey para definir se possuíam ou não diferenças significativas entre si.

### **3.6. Elaboração de mapas de distribuição**

Para elaboração dos mapas de distribuição dos elementos analisados foi utilizado o *Quantum Geographical Information System* (QGIS), utilizando o arquivo base disponível no Portal de Dados Abertos do estado de Santa Catarina (2022), onde foram adquiridos os dados de malha rodoviária, atracadouros, portos, limites municipais e área urbanizada da região de estudo. Para os dados de metais foi feita a interpolação *Inverse Distance Weighting* (IDW), como em Campos (2011), que estudou a distribuição granulométrica da Baía da Babitonga. O presente estudo utiliza uma distância para coeficiente igual a 2, com extensão da região de amostragem, com 1000 linhas e 1621 colunas, com tamanho de pixel de 0,000461. Para a plotagem das concentrações de metais, foram selecionados os valores de mínimo e máximo de cada elemento, dividindo tal intervalo em 5 classes de mesmo tamanho, ficando a classe de menor concentração a cor cinza escura, e de maiores concentrações, o vermelho escuro, de maneira gradual.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Controle de qualidade

A exatidão e precisão do método, a porcentagem de recuperação e o coeficiente de variação dos materiais de referência ficaram dentro da incerteza estabelecida, salvo o Ti, que excedeu os 10% do coeficiente de variação (Tabela 5). Apesar da margem de erro de 10% para a precisão das análises químicas, os elementos contaminantes, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, ficaram com dentro de um erro menor que 3%.

Tabela 5. Porcentagem de recuperação do método (%Rec), coeficiente de variação (%CV) e Material de Referência Certificado (MRC) utilizado para cada elemento.

	<b>%Rec</b>	<b>%CV</b>	<b>MRC</b>
<b>Al</b>	106,05	7,38	Fluka
<b>As</b>	98,02	1,98	Fluka
<b>Ba</b>	120,21	8,58	Fluka
<b>Ca</b>	94,26	6,57	Sigma CQC
<b>Cd</b>	93,10	4,18	RTC
<b>Cr</b>	81,01	2,66	Fluka
<b>Cu</b>	94,02	2,51	RTC
<b>Fe</b>	98,27	8,20	Fluka
<b>K</b>	100,92	9,12	Fluka
<b>Mg</b>	106,45	7,44	Fluka
<b>Mn</b>	118,15	4,57	Fluka
<b>Ni</b>	93,45	2,21	RTC
<b>Pb</b>	94,76	2,88	RTC
<b>Sr</b>	100,94	9,55	Fluka
<b>Ti</b>	94,33	10,48	Fluka
<b>V</b>	86,56	8,44	Fluka
<b>Zn</b>	92,49	2,47	RTC

De maneira geral, o LQM para os metais estudados ficou abaixo das concentrações obtidas nas amostras ambientais (Tabela 6), com exceção do As, para os pontos #1, #14, #23, #30, #45 #46, #48 e #50, que ficaram abaixo do LQM. O ponto #39 de Ca excedeu o limite máximo de erro permitido acima da curva de calibração, desta maneira, o valor deste ponto foi substituído pelo valor máximo obtido em Ca, de 57532,50 mg kg<sup>-1</sup>, do ponto #34.

Tabela 6. Limite de detecção do equipamento (LDE) e limite de quantificação do método (LQM) para 20% de incerteza e n = 3.

	<b>LDE (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>LQM (20%) (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Al</b>	0,0073 - 0,0731	1,83
<b>As</b>	0,0131 - 0,1312	3,28
<b>Ba</b>	0,0014 - 0,0143	0,36
<b>Ca</b>	0,1043 - 1,0436	26,09
<b>Cd</b>	0,0017 - 0,0169	0,42
<b>Cr</b>	0,0013 - 0,0131	0,33
<b>Cu</b>	0,0034 - 0,0337	0,84
<b>Fe</b>	0,0020 - 0,0197	0,49
<b>K</b>	0,0082 - 0,0816	2,04
<b>Mg</b>	0,0084 - 0,0842	2,10
<b>Mn</b>	0,0021 - 0,0213	0,53
<b>Ni</b>	0,0033 - 0,0336	0,84
<b>Pb</b>	0,0064 - 0,0638	1,60
<b>Sr</b>	0,0026 - 0,0262	0,66
<b>Ti</b>	0,0015 - 0,0147	0,37
<b>V</b>	0,0015 - 0,0148	0,37
<b>Zn</b>	0,01489 - 0,1489	3,72

Quanto às análises de COT e NT, os valores de recuperação do método, utilizando USGS40 como MRC, foram 101,19% para COT e 108,71% para NT.

#### 4.2. Metais e Granulometria

Os resultados obtidos para concentração de metais pesados estão apresentados na Tabela 7, tendo sua apresentação na íntegra apresentada na Tabela 8, em conjunto com dados de granulometria. De maneira geral, os metais apresentaram concentrações variadas, correspondendo ao que é esperado em um ambiente tão dinâmico como um estuário: o encontro da água oceânica com a continental promove cenários de precipitação e dissolução de metais na água e no sedimento, visto que as massas de água envolvidas no processo possuem propriedades químicas diferentes, como pH, potencial redox, oxigênio dissolvido, salinidade, entre outros (TAYAB, 1991). Além disso, a hidrodinâmica da região, isto é, a ação conjunta da corrente de maré, vazão dos rios, e



circulação promovida pelo vento, além de ser responsável pelo intemperismo da linha de costa e moldar a batimetria da área, também é responsável por selecionar e transportar os sedimentos pela Baía (MARTIN; SUGUIO, 1978).

Tabela 7. Mínimo, máximo, média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação das concentrações de metais da Baía da Babitonga.

	Mínimo (mg* kg <sup>-1</sup> )	Máximo (mg* kg <sup>-1</sup> )	Média (mg* kg <sup>-1</sup> )	DP (mg* kg <sup>-1</sup> )	CV (%)
<b>Al</b>	2526,72	51546,4	20173,47	11430,58	56,66
<b>As</b>	2,27	16,6	7,21	3,39	47,04
<b>Ba</b>	8,69	78,63	29,93	17,4	58,12
<b>Ca</b>	1445,37	57532,5	10289,85	12574,05	122,2
<b>Cr</b>	3,34	67,37	25,75	15,37	59,68
<b>Cu</b>	1,35	27,89	7,9	6,07	76,88
<b>Fe</b>	2352,01	72110,7	29077,05	17613,9	60,58
<b>K</b>	466,66	10855,3	3816,02	2285,7	59,9
<b>Mg</b>	761,63	6227,8	3620,1	1470,07	40,61
<b>Mn</b>	22,07	698,62	267,08	165,4	61,93
<b>Ni</b>	1,15	22,41	9,31	5,25	56,4
<b>Pb</b>	1,69	20,63	8,54	4,66	54,49
<b>Sr</b>	13,88	1219,93	125,19	191,33	152,83
<b>Ti</b>	89,41	779,78	396,83	183,32	46,19
<b>V</b>	4,35	46,25	23	11,34	49,32
<b>Zn</b>	6,63	280,3	63,43	53,52	84,39

As amostras coletadas tiveram desde sedimentos arenosos com 2% de sedimentos finos, até sedimentos compostos de 99% de lama. Uma alta porcentagem de argila indica um intenso intemperismo do material, já que os minerais formados pelas reações do intemperismo químico estão principalmente nesta fração granulométrica, enquanto que uma alta porcentagem de silte ou de areia indica que há uma quantidade significativa de minerais primários a serem quimicamente intemperizados (TOLEDO, 2016). Os minerais primários, ou seja, herdados da rocha que deu origem ao sedimento, ainda não atacados pelo intemperismo químico, podem até diminuir de tamanho pela ação da fragmentação do intemperismo físico, mas dificilmente chegam a grãos menores que a fração silte (TOLEDO, 2016). No caso das amostras deste trabalho, dentro da porcentagem de finos, a fração de silte é a mais abundante para todos os pontos, possuindo o dobro ou o triplo do que é encontrado de argila.

Apenas doze elementos químicos de toda a Tabela Periódica dão conta de 99,7% da composição das rochas da crosta terrestre, que são os materiais de origem dos

sedimentos. São eles: O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, H, P e Mn (CHANG; GOLDSBY, 2013). Visto isso, é natural que tais elementos sejam, também, os mais abundantes nos sedimentos estuarinos, como acontece no presente estudo. O oxigênio e o Si formam a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) composto químico estável formado a baixa temperatura e pressão, fazendo com que os minerais com tal composição, como o quartzo e a muscovita, sejam mais resistentes às ações intempéricas, e, com isso, mais abundantes (GOMES *et al.*, 2018). Já as altas concentrações de Al e Fe estão atreladas aos oxidróxidos de Fe, Al e aos argilominerais (filossilicatos), também chamados de minerais secundários, formados durante os processos de intemperismo químico sobre as rochas originais, geralmente formando partículas de dimensões menores que a areia (TOLEDO, 2016), como pode ser observado neste trabalho. Comumente, o Si é substituído pelo Al, já que o Al e o Si possuem raio atômico semelhante. Desta maneira, o Al está intimamente relacionado aos sedimentos advindos do continente e, ainda, aos sedimentos finos. Quanto ao Fe e ao Mg, sua alta concentração no presente estudo pode estar relacionada com os minerais advindos do manto terrestre, rico em piroxênios magnesianos e olivinas. Ainda, o Fe e o Mn possuem características químicas parecidas por apresentarem, além do raio iônico semelhante, diversos estados de oxidação, podendo formar ligações de Lewis com outros metais de transição.

O CV dos metais, salvo para Ca, Sr, Cu e Zn, ficou entre 40 e 70%, tal como a porcentagem de finos, que apresentou o CV de 65,69%. O fato do CV de Ca, Sr, Cu e Zn destoar dos demais pode indicar que tais metais possuem outras interferências em sua disposição no ambiente, além da hidrodinâmica e distribuição de sedimentos finos.

Tabela 8. Concentração de metais pesados (média ± desvio padrão) e porcentagem de sedimentos finos da Baía da Babitonga.

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	%Finos
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	
#1	5727,08 ± 0,016	<LQM	8,69 ± 0,000	3141,66 ± 0,006	9,21 ± 0,002	3,10 ± 0,001	8604,71 ± 0,009	1203,17 ± 0,013	1922,86 ± 0,000	57,54 ± 0,000	3,27 ± 0,002	3,63 ± 0,004	25,49 ± 0,000	131,62 ± 0,001	8,36 ± 0,002	23,23 ± 0,004	9,25
#2	16240,10 ± 0,029	5,78 ± 0,019	12,29 ± 0,000	6041,54 ± 0,022	26,50 ± 0,005	9,49 ± 0,003	22070,90 ± 0,027	5186,44 ± 0,009	6167,84 ± 0,021	364,96 ± 0,000	9,33 ± 0,002	9,33 ± 0,007	125,56 ± 0,000	240,09 ± 0,001	33,87 ± 0,008	40,43 ± 0,010	74,00
#3	21848,80 ± 0,027	7,08 ± 0,007	16,04 ± 0,000	6563,78 ± 0,018	26,41 ± 0,004	10,40 ± 0,002	25123,90 ± 0,028	5068,86 ± 0,012	5647,26 ± 0,014	338,61 ± 0,001	10,63 ± 0,003	10,74 ± 0,007	115,87 ± 0,000	296,51 ± 0,001	32,94 ± 0,007	45,68 ± 0,008	75,20
#4	28419,80 ± 0,047	10,84 ± 0,028	36,80 ± 0,000	10097,20 ± 0,016	30,79 ± 0,006	12,61 ± 0,003	37177,30 ± 0,055	4573,97 ± 0,003	5528,81 ± 0,003	382,45 ± 0,000	13,18 ± 0,007	11,31 ± 0,016	104,52 ± 0,000	542,37 ± 0,000	41,15 ± 0,014	61,28 ± 0,019	86,41
#5	33069,10 ± 0,157	8,28 ± 0,011	53,52 ± 0,000	29751,30 ± 0,018	51,00 ± 0,004	19,68 ± 0,005	40901,70 ± 0,169	5021,40 ± 0,009	5483,47 ± 0,009	368,36 ± 0,002	16,81 ± 0,002	16,16 ± 0,004	194,47 ± 0,001	540,01 ± 0,003	37,25 ± 0,008	160,33 ± 0,010	90,25
#6	20169,80 ± 0,045	6,52 ± 0,016	26,92 ± 5,670	25547,30 ± 0,058	30,08 ± 0,006	7,00 ± 0,002	33465,90 ± 0,040	5322,93 ± 0,010	3720,72 ± 0,007	154,31 ± 0,000	8,97 ± 0,005	9,46 ± 0,002	152,38 ± 0,000	338,67 ± 0,000	22,84 ± 0,006	63,91 ± 0,015	53,87
#7	24572,60 ± 0,048	8,25 ± 0,011	34,42 ± 0,000	4364,91 ± 0,014	38,29 ± 0,010	12,65 ± 0,006	37887,40 ± 0,083	5169,58 ± 0,016	4957,92 ± 0,015	422,19 ± 0,002	13,06 ± 0,005	12,17 ± 0,002	77,75 ± 0,000	416,37 ± 0,002	30,00 ± 0,010	103,42 ± 0,013	68,06
#8	17513,10 ± 0,026	14,66 ± 0,016	15,74 ± 0,000	2991,08 ± 0,006	27,92 ± 0,004	4,95 ± 0,000	68695,10 ± 0,154	9726,74 ± 0,018	4681,67 ± 0,008	359,55 ± 0,001	8,12 ± 0,004	8,35 ± 0,006	46,61 ± 0,000	370,21 ± 0,000	22,16 ± 0,002	65,27 ± 0,012	28,58
#9	15976,30 ± 0,079	6,61 ± 0,024	22,04 ± 0,000	7777,94 ± 0,017	19,20 ± 0,007	4,89 ± 0,003	26773,40 ± 0,104	3154,58 ± 0,008	3167,15 ± 0,007	235,73 ± 0,001	7,37 ± 0,004	7,28 ± 0,004	66,68 ± 0,000	310,40 ± 0,000	16,67 ± 0,005	45,11 ± 0,014	24,69
#10	41582,60 ± 0,011	9,18 ± 0,017	48,86 ± 0,000	9202,44 ± 0,093	47,34 ± 0,010	15,42 ± 0,004	41522,10 ± 0,041	5262,38 ± 0,011	5677,95 ± 0,011	614,18 ± 0,002	18,21 ± 0,005	15,21 ± 0,010	112,91 ± 0,000	668,86 ± 0,001	39,84 ± 0,011	121,17 ± 0,022	93,28
#11	41597,10 ± 0,168	8,90 ± 0,009	49,23 ± 0,000	3958,94 ± 0,010	43,02 ± 0,006	12,67 ± 0,004	37071,90 ± 0,160	5002,47 ± 0,005	4917,99 ± 0,015	262,97 ± 0,001	15,78 ± 0,003	13,99 ± 0,009	89,22 ± 0,000	600,60 ± 0,003	36,98 ± 0,009	89,34 ± 0,017	96,68
#12	11121,80 ± 0,024	4,40 ± 0,017	16,93 ± 0,000	5272,96 ± 0,009	13,74 ± 0,007	3,49 ± 0,002	18352,90 ± 0,028	2238,52 ± 0,018	1815,93 ± 0,003	98,16 ± 0,001	4,47 ± 0,003	4,78 ± 0,002	94,20 ± 0,000	231,62 ± 0,001	11,99 ± 0,005	28,50 ± 0,013	14,94

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	%Finos
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	
#13	29455,90 ± 0,002	5,80 ± 0,013	35,02 ± 0,000	4299,95 ± 0,011	34,85 ± 0,003	10,20 ± 0,001	26446,20 ± 0,010	3661,17 ± 0,006	4044,15 ± 0,011	186,87 ± 0,000	12,88 ± 0,002	12,08 ± 0,012	84,66 ± 0,000	471,62 ± 0,001	29,99 ± 0,003	75,06 ± 0,010	74,24
#14	6535,70 ± 0,024	<LQM	9,01 ± 0,000	2212,10 ± 0,005	9,70 ± 0,003	3,12 ± 0,001	8061,46 ± 0,018	1115,80 ± 0,012	1780,49 ± 0,003	71,60 ± 0,000	3,09 ± 0,002	3,79 ± 0,006	24,19 ± 0,000	141,61 ± 0,000	8,63 ± 0,003	20,88 ± 0,007	15,47
#15	6406,19 ± 0,023	3,78 ± 0,008	11,20 ± 0,000	6849,66 ± 0,015	9,45 ± 4.16E+00	3,10 ± 0,001	12399,60 ± 0,025	1076,39 ± 0,008	2233,77 ± 0,004	98,51 ± 0,000	3,50 ± 0,001	4,23 ± 0,006	50,11 ± 0,000	144,96 ± 0,001	10,18 ± 0,001	22,57 ± 0,004	96,70
#16	10121,00 ± 0,013	6,59 ± 0,012	9,24 ± 0,000	1567,58 ± 0,004	17,12 ± 0,001	2,85 ± 0,001	23883,50 ± 0,047	4445,87 ± 0,010	1835,80 ± 0,003	70,01 ± 0,000	4,12 ± 0,001	4,99 ± 0,009	23,99 ± 0,000	182,94 ± 0,000	12,46 ± 0,002	31,89 ± 0,003	20,80
#17	51546,40 ± 0,178	9,07 ± 0,008	78,63 ± 0,000	5518,25 ± 0,007	67,37 ± 0,014	27,89 ± 0,005	54628,30 ± 0,170	5481,00 ± 0,004	6227,80 ± 0,007	698,62 ± 0,001	22,41 ± 0,007	20,63 ± 0,006	121,96 ± 0,000	770,31 ± 0,001	46,25 ± 0,008	224,31 ± 0,040	99,74
#18	32190,70 ± 0,075	10,91 ± 0,007	53,90 ± 0,000	10144,10 ± 0,005	53,58 ± 0,009	19,46 ± 0,007	54390,50 ± 0,137	6640,83 ± 0,007	4761,91 ± 0,008	250,11 ± 0,000	15,90 ± 0,003	15,40 ± 0,012	128,42 ± 0,000	581,51 ± 0,002	35,42 ± 0,006	178,00 ± 0,031	77,68
#19	40448,40 ± 0,186	9,02 ± 0,016	65,72 ± 0,000	4407,77 ± 0,006	63,98 ± 0,002	27,78 ± 0,013	53441,10 ± 0,209	4501,73 ± 0,020	4525,00 ± 0,006	269,18 ± 0,001	20,03 ± 0,006	20,13 ± 0,003	85,81 ± 0,000	703,81 ± 0,003	41,27 ± 0,019	280,30 ± 0,018	88,77
#20	14601,50 ± 0,035	4,20 ± 0,008	20,07 ± 0,000	1809,37 ± 0,005	20,61 ± 0,004	5,77 ± 0,001	17445,70 ± 0,029	1958,64 ± 0,013	1891,12 ± 0,005	138,28 ± 0,001	7,33 ± 0,002	7,67 ± 0,003	30,12 ± 0,000	312,42 ± 0,001	16,92 ± 0,003	51,05 ± 0,010	34,49
#21	13466,70 ± 0,028	4,06 ± 0,013	17,51 ± 0,000	2614,41 ± 0,010	18,01 ± 0,007	5,37 ± 0,002	16768,50 ± 0,034	2382,69 ± 0,006	2079,61 ± 0,007	138,31 ± 0,001	6,17 ± 0,004	6,43 ± 0,004	32,34 ± 0,000	269,30 ± 0,001	15,29 ± 0,007	41,09 ± 0,019	34,52
#22	10601,60 ± 0,040	-	14,57 ± 0,000	2441,89 ± 0,006	13,26 ± 0,002	4,17 ± 0,002	13280,70 ± 0,034	1661,92 ± 0,008	2847,26 ± 0,008	124,13 ± 0,001	4,81 ± 0,003	5,61 ± 0,008	25,84 ± 0,000	233,48 ± 0,001	11,60 ± 0,003	33,88 ± 0,008	23,15
#23	3640,98 ± 0,006	<LQM	9,79 ± 0,000	1637,52 ± 0,002	4,61 ± 0,000	1,52 ± 0,001	3721,86 ± 0,007	711,23 ± 0,008	998,30 ± 0,002	26,72 ± 0,000	1,55 ± 0,000	2,11 ± 0,002	13,88 ± 0,000	89,41 ± 0,000	4,35 ± 0,002	9,51 ± 0,001	10,23
#24	11209,50 ± 0,028	3,60 ± 0,009	15,12 ± 0,000	2535,13 ± 0,009	12,67 ± 0,005	4,12 ± 0,001	12041,70 ± 0,029	1699,76 ± 0,015	2799,56 ± 0,007	104,96 ± 0,001	4,55 ± 0,001	5,18 ± 0,001	31,01 ± 0,000	241,93 ± 0,001	11,28 ± 0,003	29,14 ± 0,010	20,98
#25	8801,68 ± 0,013	-	9,98 ± 0,000	1445,37 ± 0,003	15,70 ± 0,003	3,07 ± 0,001	11439,90 ± 0,031	1669,62 ± 0,003	2491,04 ± 0,005	80,61 ± 0,000	4,31 ± 0,002	4,11 ± 0,003	24,96 ± 0,000	193,10 ± 0,001	9,68 ± 0,002	26,88 ± 0,007	15,71

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	%Finos
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	
#26	35480,60 ± 0,065	10,98 ± 0,006	42,08 ± 0,000	5034,91 ± 0,007	51,93 ± 0,017	16,67 ± 0,010	48523,40 ± 0,077	5677,17 ± 0,011	4910,47 ± 0,005	519,08 ± 0,000	18,59 ± 0,010	18,10 ± 0,004	70,74 ± 0,000	414,21 ± 0,001	41,74 ± 0,016	136,55 ± 0,044	91,98
#27	33005,70 ± 0,017	9,74 ± 0,003	37,31 ± 0,000	3908,66 ± 0,012	40,01 ± 0,008	11,97 ± 0,002	34736,20 ± 0,014	4633,80 ± 0,011	4992,84 ± 0,015	404,03 ± 0,001	15,47 ± 0,005	13,60 ± 0,003	65,43 ± 0,000	534,36 ± 0,001	35,99 ± 0,005	90,57 ± 0,020	74,10
#28	36770,10 ± 0,074	10,17 ± 0,006	42,16 ± 0,000	6355,45 ± 0,009	42,65 ± 0,015	12,93 ± 0,003	40646,20 ± 0,071	5398,02 ± 0,011	5629,43 ± 0,009	479,73 ± 0,002	16,45 ± 0,007	14,03 ± 0,004	92,16 ± 0,000	580,37 ± 0,002	38,02 ± 0,009	96,16 ± 0,035	94,25
#29	18845,50 ± 0,039	14,09 ± 0,024	21,05 ± 0,000	9987,88 ± 0,005	32,50 ± 0,007	4,76 ± 0,002	68619,00 ± 0,110	8410,20 ± 0,016	5041,63 ± 0,004	439,49 ± 0,001	11,25 ± 0,003	9,36 ± 0,009	104,53 ± 0,000	444,93 ± 0,001	24,92 ± 0,005	58,38 ± 0,013	26,90
#30	4408,54 ± 0,008	<LQM	50,34 ± 0,000	27472,90 ± 0,050	5,09 ± 0,002	1,35 ± 0,001	6332,23 ± 0,009	871,34 ± 0,006	2168,55 ± 0,005	70,69 ± 0,000	1,86 ± 0,003	2,00 ± 0,002	117,27 ± 0,000	107,15 ± 0,000	5,82 ± 0,002	13,70 ± 0,006	2,00
#31	17499,80 ± 0,027	5,65 ± 0,005	78,24 ± 0,000	3753,87 ± 0,003	27,92 ± 0,005	5,81 ± 0,001	23903,80 ± 0,047	2009,50 ± 0,011	2908,49 ± 0,001	230,84 ± 0,000	12,09 ± 0,004	7,51 ± 0,011	46,33 ± 0,000	636,09 ± 0,000	22,28 ± 0,001	51,61 ± 0,006	16,51
#32	14947,60 ± 0,031	5,53 ± 0,006	19,15 ± 0,000	14334,40 ± 0,028	16,58 ± 0,001	4,23 ± 0,001	29293,80 ± 0,064	3275,01 ± 0,013	2709,26 ± 0,005	230,37 ± 0,000	5,83 ± 0,002	6,07 ± 0,004	94,02 ± 0,000	342,56 ± 0,001	14,98 ± 0,001	39,23 ± 0,002	17,05
#33	23324,30 ± 0,149	10,30 ± 0,020	36,12 ± 0,001	11576,80 ± 0,052	31,25 ± 0,010	5,46 ± 0,001	55185,70 ± 0,342	6314,10 ± 0,022	4590,71 ± 0,019	299,35 ± 0,002	12,69 ± 0,002	8,58 ± 0,008	96,03 ± 0,001	779,78 ± 0,005	23,01 ± 0,005	51,61 ± 0,016	20,12
#34	17499,10 ± 0,024	8,86 ± 0,016	22,74 ± 0,000	57532,50 ± 0,195	21,15 ± 0,007	5,70 ± 0,003	28867,70 ± 0,043	3272,50 ± 0,023	3289,02 ± 0,010	320,86 ± 0,001	7,89 ± 0,003	6,82 ± 0,001	514,89 ± 0,001	441,92 ± 0,001	18,63 ± 0,006	43,95 ± 0,017	31,32
#35	12061,80 ± 0,048	4,04 ± 0,017	22,62 ± 0,000	36040,20 ± 0,100	12,14 ± 0,004	3,82 ± 0,001	14441,00 ± 0,053	1879,69 ± 0,024	2388,41 ± 0,016	511,22 ± 0,001	5,81 ± 0,000	4,63 ± 0,011	299,38 ± 0,001	271,88 ± 0,001	11,38 ± 0,004	30,45 ± 0,014	19,64
#36	23070,70 ± 0,056	6,15 ± 0,014	26,67 ± 0,000	3165,06 ± 0,007	27,35 ± 0,003	8,81 ± 0,002	22464,00 ± 0,061	3138,77 ± 0,032	3081,82 ± 0,006	221,05 ± 0,001	10,67 ± 0,001	9,41 ± 0,003	44,54 ± 0,000	431,98 ± 0,002	25,07 ± 0,004	60,37 ± 0,008	51,58
#37	34988,10 ± 0,151	16,60 ± 0,025	34,14 ± 0,000	3073,05 ± 0,010	41,56 ± 0,011	10,31 ± 0,003	72110,70 ± 0,265	10855,30 ± 0,050	5281,17 ± 0,015	453,93 ± 0,001	14,33 ± 0,001	13,35 ± 0,011	67,03 ± 0,000	570,36 ± 0,002	35,50 ± 0,008	91,42 ± 0,019	77,32
#38	21916,98 ± 0,062	12,71 ± 0,012	20,33 ± 0,739	2252,64 ± 0,002	30,42 ± 0,007	6,52 ± 0,002	49844,27 ± 0,113	7346,71 ± 0,023	4025,87 ± 0,003	245,95 ± 0,979	9,13 ± 0,002	8,84 ± 0,001	42,12 ± 3,930	402,05 ± 0,000	23,74 ± 0,006	63,43 ± 0,017	42,71

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	%Finos
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	
#39	18465,90 ± 0,028	6,82 ± 0,014	32,53 ± 4,390	>57532,5	16,98 ± 0,002	5,47 ± 0,001	31918,80 ± 0,040	3309,42 ± 0,004	5235,01 ± 0,009	598,00 ± 0,002	7,05 ± 0,002	6,27 ± 0,018	1219,93 ± 0,003	331,47 ± 0,001	16,83 ± 0,002	54,22 ± 0,007	58,72
#40	20905,60 ± 0,018	6,05 ± 0,011	30,18 ± 0,000	36739,50 ± 0,042	22,34 ± 0,002	6,19 ± 0,002	30023,60 ± 0,031	3233,58 ± 0,009	4330,91 ± 0,008	359,61 ± 0,001	9,57 ± 0,003	6,74 ± 0,011	346,35 ± 0,000	454,84 ± 0,002	22,00 ± 0,001	49,21 ± 0,003	66,70
#41	20774,66 ± 0,053	5,90 ± 0,016	27,05 ± 0,000	11625,88 ± 0,010	21,37 ± 0,004	5,89 ± 0,003	36894,53 ± 0,096	3944,25 ± 0,028	4015,19 ± 0,007	355,89 ± 0,000	8,05 ± 0,004	6,82 ± 0,009	116,75 ± 0,000	469,18 ± 0,000	18,55 ± 0,004	57,37 ± 0,015	93,80
#42	27877,30 ± 0,027	7,03 ± 0,022	39,04 ± 0,000	10377,80 ± 0,002	27,40 ± 0,011	8,58 ± 0,003	28369,70 ± 0,032	4082,80 ± 0,028	3728,88 ± 0,012	284,91 ± 0,001	11,09 ± 0,009	8,91 ± 0,010	99,61 ± 0,000	598,47 ± 0,002	27,29 ± 0,009	60,68 ± 0,022	52,22
#43	27318,96 ± 0,045	9,01 ± 0,031	36,90 ± 0,000	51430,46 ± 0,493	24,64 ± 0,005	7,58 ± 0,002	30935,46 ± 0,021	4146,37 ± 0,009	4235,69 ± 0,013	324,09 ± 0,000	10,31 ± 0,002	8,44 ± 0,008	541,33 ± 0,000	570,29 ± 0,001	25,57 ± 0,007	57,44 ± 0,011	50,37
#44	21178,44 ± 0,017	7,19 ± 0,012	29,61 ± 0,000	12089,04 ± 0,002	25,80 ± 0,006	6,58 ± 0,001	28566,24 ± 0,006	3396,25 ± 0,020	3857,06 ± 0,008	339,18 ± 0,001	10,73 ± 0,003	7,68 ± 0,008	105,06 ± 0,000	527,91 ± 0,002	23,92 ± 0,005	51,89 ± 0,010	39,71
#45	12360,90 ± 0,014	<LQM	49,29 ± 0,001	2794,61 ± 0,003	11,62 ± 0,003	5,22 ± 0,001	15148,20 ± 0,025	4008,48 ± 0,004	2290,39 ± 0,001	161,43 ± 0,000	6,16 ± 0,002	5,36 ± 0,003	28,51 ± 0,000	587,36 ± 0,001	20,16 ± 0,005	34,91 ± 0,008	46,09
#46	5966,68 ± 0,020	<LQM	10,38 ± 0,065	2567,35 ± 0,011	6,38 ± 0,002	2,53 ± 0,001	5760,14 ± 0,014	991,38 ± 0,006	1486,03 ± 0,005	41,09 ± 0,000	2,44 ± 0,002	2,96 ± 0,007	19,82 ± 0,000	169,96 ± 0,001	6,74 ± 0,002	12,06 ± 0,005	11,28
#47	18874,30 ± 0,028	5,17 ± 0,017	26,96 ± 0,000	6499,00 ± 0,026	20,38 ± 0,010	5,75 ± 0,001	19656,40 ± 0,034	2729,37 ± 0,030	2916,90 ± 0,010	256,13 ± 0,001	8,04 ± 0,003	7,10 ± 0,003	66,15 ± 0,000	427,64 ± 0,002	20,48 ± 0,009	42,29 ± 0,019	44,57
#48	2526,72 ± 0,008	<LQM	41,35 ± 0,000	8810,00 ± 0,024	3,34 ± 0,001	1,46 ± 0,000	2352,01 ± 0,006	466,66 ± 0,003	761,63 ± 0,001	22,07 ± 0,000	1,15 ± 0,001	1,69 ± 0,004	48,85 ± 0,000	109,39 ± 0,000	35,91 ± 0,000	6,63 ± 0,001	4,28
#49	12778,40 ± 0,002	4,52 ± 0,018	17,25 ± 0,000	3322,04 ± 0,005	12,80 ± 0,002	3,82 ± 0,000	12733,90 ± 0,010	2014,51 ± 0,005	2015,55 ± 0,004	124,85 ± 0,000	5,11 ± 0,001	4,64 ± 0,003	37,47 ± 0,000	352,03 ± 0,001	13,67 ± 0,001	25,04 ± 0,004	25,85
#50	8962,22 ± 0,032	<LQM	11,73 ± 0,000	11264,50 ± 0,012	9,58 ± 0,003	2,74 ± 0,000	10929,30 ± 0,042	1458,00 ± 0,017	2908,77 ± 0,012	143,19 ± 0,000	3,80 ± 0,002	3,53 ± 0,006	92,22 ± 0,000	261,75 ± 0,001	10,35 ± 0,003	19,95 ± 0,007	13,02

A Figura 5 mostra a distribuição espacial de Al, Ba, Mg, Mn, Ti e V. Anteriormente foi abordado que Al é atrelado aos sedimentos finos advindos da crosta continental, e, no caso de Ti e V não é diferente: todos estão associados aos sedimentos finos terrígenos, estando presentes em minerais resistentes ao intemperismo, sendo não contaminantes e raramente introduzidos no meio ambiente por atividades antrópicas (LORING; RANTALA, 1992; NESBITT; MARKOVICS, 1997; WANG *et al.*, 2008; WEI *et al.*, 2003). Dessa forma, é esperado que as distribuições destes elementos coincidam com a distribuição dos sedimentos finos, que é o que ocorre, reiterando o que foi visto previamente pela análise descritiva dos dados.

Tais metais possuem maiores concentrações na região da baía do Saguçu, perto de Joinville, e na região próxima ao fechamento do canal do Linguado (Figura 5). A distribuição espacial de sedimentos corrobora com estudos pretéritos na região (CAMPOS, 2011). Vieira e colaboradores (2008) descrevem que o tamanho do grão na Baía da Babitonga está atrelado à hidrodinâmica e a profundidade do corpo d'água. As áreas com regime hidrodinâmico mais restrito, localizadas no interior do complexo estuarino, possuem maiores taxas de sedimentação de finos, como por exemplo, a baía do Saguçu e a porção norte do fechamento do Canal do Linguado. Vieira e colaboradores (2008) apontam tais regiões como principais para o acúmulo de poluentes. As maiores profundidades estão no Canal Principal (VIEIRA *et al.*, 2008), onde se encontram sedimentos arenosos, bem como os maiores fluxos de corrente de maré (SILVA, 2011).

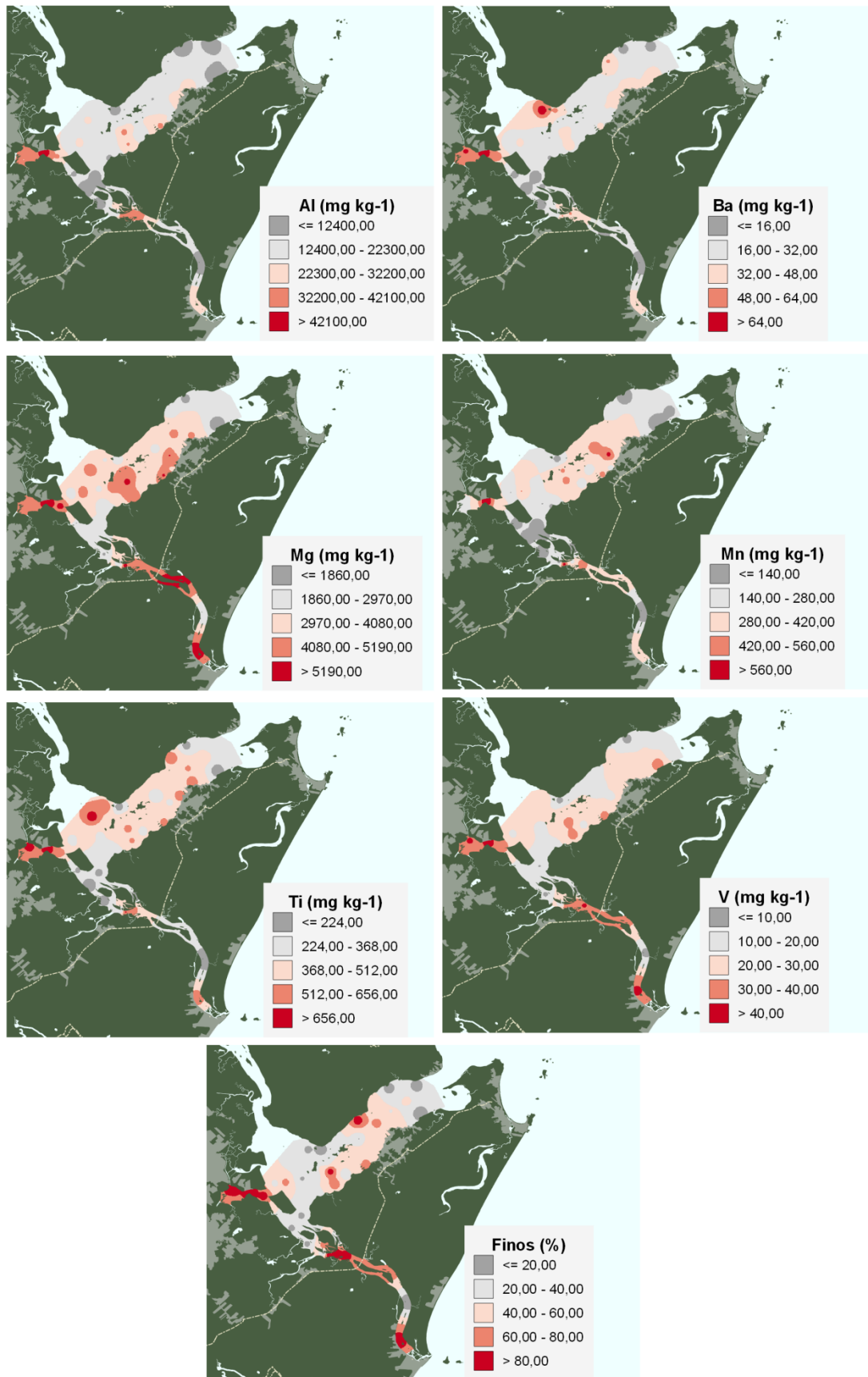


Figura 5. Distribuição espacial de alumínio, bário, ferro, magnésio, manganês, titânio, vanádio e porcentagem de finos na Baía da Babitonga.



Cálcio e Sr apresentaram distribuição espacial semelhante entre si, apresentando maiores concentrações nas proximidades do porto de São Francisco do Sul (Figura 6), mas comparado com o restante dos metais, sua distribuição foi divergente, confirmando o que a análise descritiva dos dados apontou com o CV: Ca e Sr não estão associados aos sedimentos finos. O semelhante comportamento químico de Ca e Sr é justificado: por ambos terem a mesma configuração eletrônica na camada de valência, isto é, com 2 elétrons livres, e serem altamente solúveis em água, além de abundantes na água do mar. Quando observadas as amostras com maiores concentrações de Ca e Sr, #34, #39 e #43, situadas nas proximidades do porto de São Francisco do Sul, foi visto fragmentos desgastados de conchas em abundância e sedimentos areno-lamosos. Dado o alto grau de fragmentação das conchas, pode-se inferir que sua origem não é da fauna local e/ou atual (COSTA *et al.*, 2019). Comparando com a paisagem marinha reconhecida por Vieira e Horn Filho (2017), tais elementos estariam relacionados à estrutura de bancos submersos, estrutura comum em zonas de inframaré, predominantemente formadas por areia, fragmentos de conchas e pelotas de argila (MIRANDA *et al.*, 2002). Há diversos estudos descrevendo sambaquis na região (BANDEIRA *et al.* 2018; OLIVEIRA, ; HORN FILHO, 2001), e, se tratando de uma área que passou por processos de transgressão e regressão nos últimos milhares de anos (MARTIN; SUGUIO, 1978), tais bancos carbonáticos podem ser sambaquis submersos (BROCHIER, 2009), como também foi encontrado na região de Cananéia, datado em 8.000 anos de idade, assinalando a última regressão marinha pleistocênica (CALIPPO, 2004).

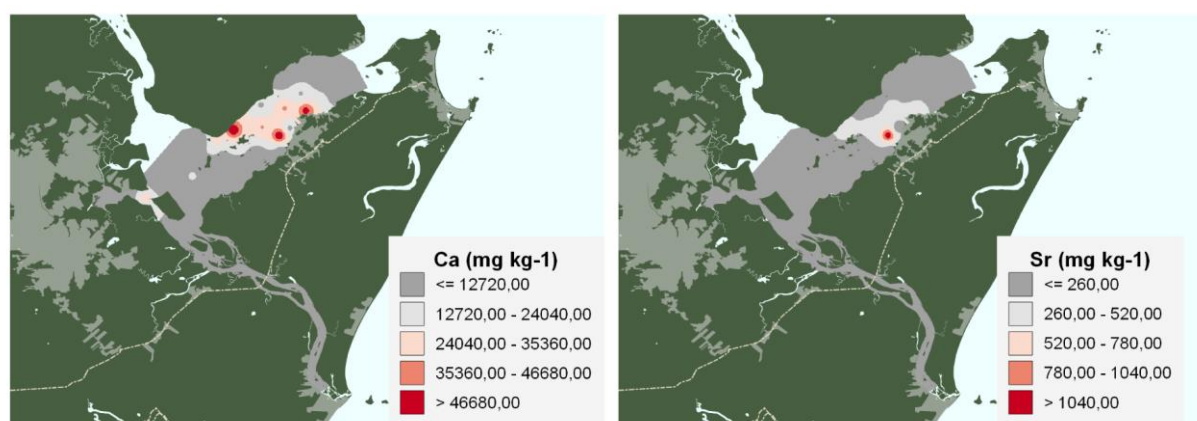


Figura 6. Distribuição espacial de cálcio e estrôncio na Baía da Babilonga.

Os metais que podem apresentar toxicidade aos seres vivos, isto é, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, também tiveram distribuição espacial relacionada com os sedimentos finos (Figuras 7 e 8). Entretanto, diferente do Al, Fe, Mg, Mn, Ti e V, tais elementos, de maneira geral, não estão atrelados à composição mineralógica do sedimento, mas sim à fração adsorvida superficialmente pelo grão ou à fração coprecipitada pelos oxihidróxidos de Fe e Mn. Por conta disso, a mobilidade de tais elementos é alta: As e Cr são elementos que mudam seu estado de oxidação com a mudança do potencial redox do ambiente, afetando sua especiação, mobilidade, solubilidade e toxicidade; Pb, Cu, Zn e Ni, apesar de não mudarem seu estado de oxidação, podem sofrer indiretamente com a mudança do potencial redox do ambiente pela forte associação com óxidos de Fe e Mn, que, em ambiente de redução, se tornam mais solúveis, liberando os metais a eles adsorvidos (KABATA-PENDIAS; ADRIANO, 1995).

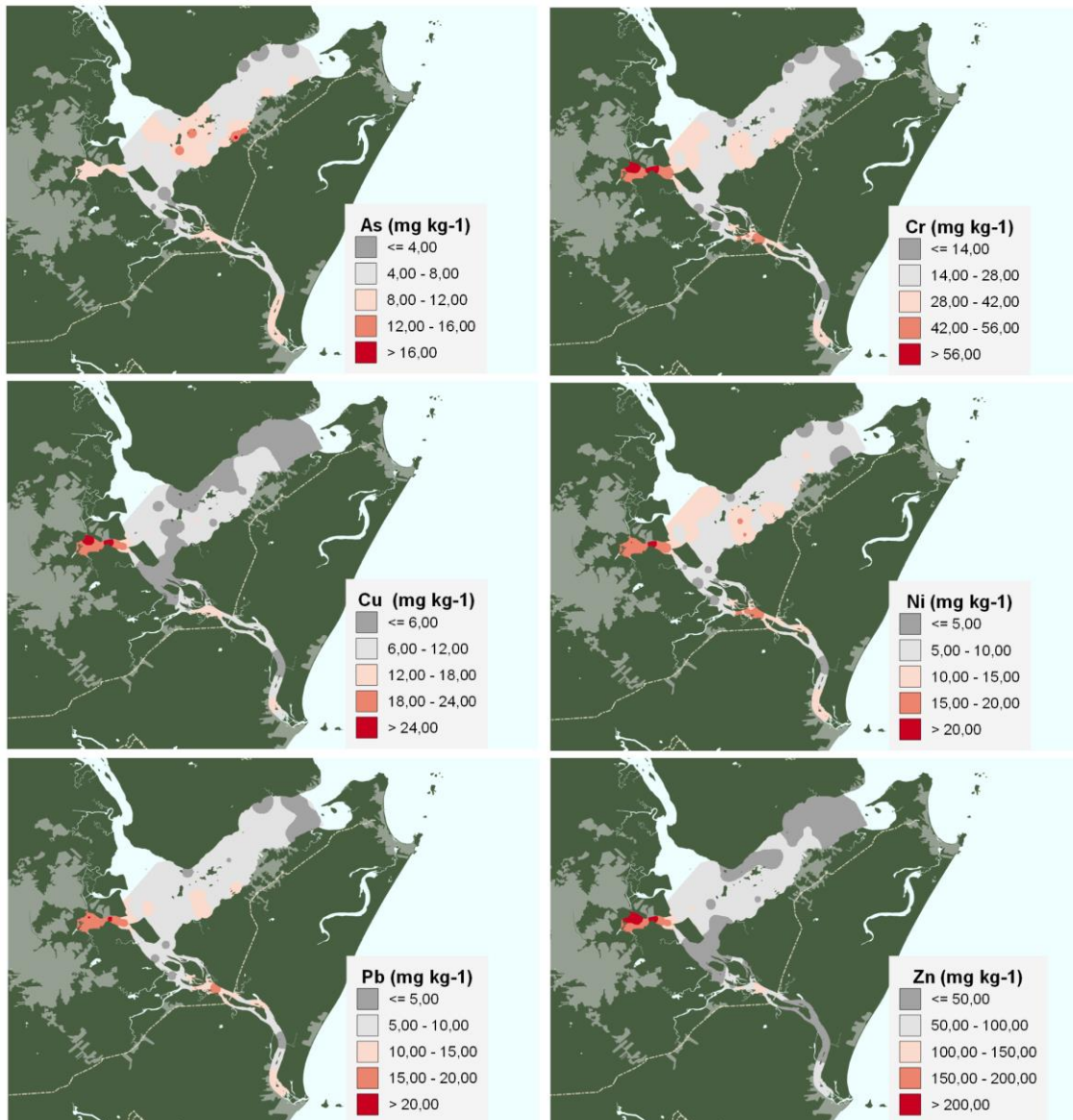


Figura 7. Distribuição espacial de cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco na Baía da Babitonga.

Ainda se tratando de elementos que apresentam toxicidade aos seres vivos, a configuração do As destoa dos demais elementos menores, se assemelhando com a distribuição de Fe e K (Figura 8). Apesar de Fe e K serem elementos abundantes na crosta terrestre estando também associados aos sedimentos finos, seu comportamento geoquímico em conjunto com o do As possui características próprias na Baía da Babitonga, o que será melhor explicado na seção 4.5.

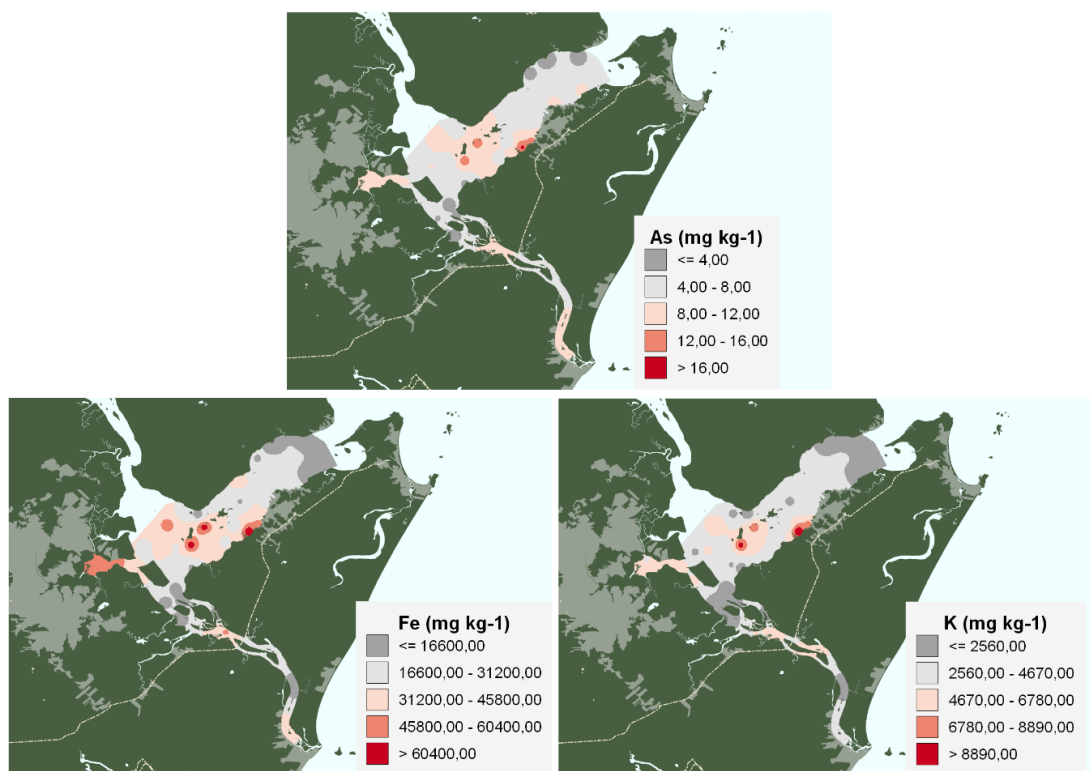


Figura 8. Distribuição espacial de arsênio, ferro e potássio na Baía da Babiçonga.

Ainda se tratando da toxicidade de tais elementos, ao comparar os resultados obtidos com o CONAMA 454/2012 e SQG (Tabela 9) nota-se que os pontos que apresentam valores acima do recomendado por tais diretrizes, estão, em sua maioria, na região próxima a Joinville, sendo eles os pontos #5, #17, #18, #19 e #26. O CONAMA aponta que Ni e Zn ultrapassam o Nível 1, enquanto que o SQG, por possuir concentrações de referência menores que as empregadas pelo CONAMA, aponta, para todos os metais pesados, com exceção do Pb, limiar efeito para biota nos pontos próximos a Joinville, principalmente. Dos elementos menores, o As é o que possui maior divergência entre as legislações, apresentando 19 pontos que ultrapassam as concentrações mínimas para o efeito à biota no SQG, enquanto que no CONAMA, nenhum. As concentrações de Zn no ponto #19 ultrapassam os níveis de PEL, apontando que tal região possui provável efeito à biota. Estudos pretéritos na região apresentaram Ni e Zn com concentrações acima do Nível 1 na Resolução CONAMA 454/12 na região de Itapoá, próximo ao ponto #50 do presente estudo (MELO *et al.*, 2021). Comparando com estudo de Destefani (2017), os metais na Baía da Babiçonga obtiveram um aumento para As e Cr e um decréscimo para Cu, Ni, Pb e Zn. Vale

ressaltar, porém, que o estudo de Destefani (2017) se restringe ao Canal do Linguado, entretanto, a autora afirma que a baía do Saguauçu era também a região com maiores concentrações de metais na época. Outros autores também afirmam sobre as maiores concentrações na região de Joinville, principalmente por Ni e Zn (DEMORI, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2006; FATMA, 1985).

Tabela 9. Quantidade e especificação dos pontos amostrais que apresentaram concentrações maiores que o estipulado pelas diretrizes do CONAMA 454/2012 e SQG.

	CONAMA 454/2012		SQG	
	Nível 1	Nível 2	TEL/ISQG	PEL
As	-	-	(19) #4, #5, #7, #8, #10, #11, #17, #18, #19, #26, #27, #28, #29, #33, #34, #37, #38, #43, #48	-
Cr	-	-	(4) #5, #17, #18, #19	-
Cu	-	-	(4) #5, #17, #18, #19	-
Ni	(1) #17	-	(7) #5, #10, #17, #18, #19, #26, #28	-
Pb	-	-	-	-
Zn	(7) #5, #7, #10, #17, #18, #19, #26	-	(4) #5, #17, #18, #26	(1) #19

O emprego do SQG e do CONAMA 454/2012 reflete que a região de Joinville possui um enriquecimento de metais pesados na Baía da Babitonga, entretanto, como a concentração de metais-traço nos sedimentos é fortemente influenciada pelo tamanho das partículas, pois diferentes frações granulométricas dos sedimentos possuem características físicas diferentes, tais como área superficial e capacidade troca iônica, é necessária normalização destes valores para uma melhor avaliação, que será apresentada na seção 4.3.

Foram levantados dados de diferentes estuários brasileiros, situados na Baía do Araçá (SP), Baía de Guanabara (RJ), Baía de Guaratuba (PR), Itajaí (SC), Baía das Laranjeiras (PR), Baía de Paranaguá (PR), estuário do rio Piraquê-Açú (ES) e Santos - São Vicente (SP), bem como um estudo situado no estuário do Rio da Prata, próximo a Montevideo (Uruguai) (Tabela 10).

Tabela 10. Concentração de metais nos estuários brasileiros e internacionais (média ± desvio padrão).

Local	n	As (mg kg <sup>-1</sup> )	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	Referência Bibliográfica
<b>Baía da Babitonga (SC)</b>	<b>50</b>	<b>7,21 ± 3</b>	<b>25,75 ± 15</b>	<b>7,9 ± 6</b>	<b>9,31 ± 5</b>	<b>8,54 ± 5</b>	<b>63,43 ± 54</b>	<b>Presente Estudo</b>
Baía do Araçá (SP)	37	6,49 ± 4	19,83 ± 11	5,47 ± 3	8,14 ± 5	8,27 ± 6	36,8 ± 17	KIM <i>et al.</i> , 2018
Baía de Guanabara (RJ)	12			47,7 ± 29		34,5 ± 13	137 ± 68	MONTE <i>et al.</i> , 2017
Baía de Guaratuba (PR)	14			12,18 ± 5		5,93 ± 0,81	8,64 ± 7	RODRIGUES, 2013
Itajaí (SC)	11		27,5 ± 3	16,35 ± 3		5,59 ± 3	49 ± 11	BELLOTTO <i>et al.</i> , 2009
Baía das Laranjeiras (PR)	10	6,62 ± 6	25,5 ± 17	4,88 ± 3	8,97 ± 7	6,21 ± 4	27,9 ± 17	MARTINS <i>et al.</i> , 2012
Baía de Paranaguá (PR)	135	5,2	18,87	5,67	6,94	7,56	30,37	ANGELI <i>et al.</i> , 2020
Estuário Piraquê-Açú (ES)	94	53,34 ± 13	80,34 ± 19	12,24 ± 7	19,78 ± 4	16,73 ± 4	65,42 ± 16	COSTA <i>et al.</i> , 2016
Rio da Prata (Uruguai)	18	6,17 ± 3	33,54 ± 8	31,21 ± 8	12 ± 5	20,23 ± 5	75,77 ± 26	MUNIZ <i>et al.</i> , 2019
Santos - São Vicente (SP)	180	7,73 ± 3	18,21 ± 10	8,87 ± 6	7,41 ± 4	11,41 ± 8	47,68 ± 28	KIM <i>et al.</i> , 2016

O estuário de Piraquê-Açú destoa dos demais para As, Cr e Ni. Para o As todos os estuários obtiveram valores médios semelhantes, isto é, menores que  $8 \text{ mg kg}^{-1}$ , entretanto Piraquê-Açú apresentou valores médios 7 vezes maiores que os encontrados na Babitonga. Apesar das altas concentrações, os autores afirmam que a origem do As no estuário é natural, advinda da formação Barreiras, visto também a alta correlação entre o As e os óxidos de Fe e Mn (COSTA *et al.*, 2016). Os demais estuários também afirmam fontes naturais para o metalóide. Os autores afirmam também que as altas concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no estuário de Piraquê-Açú são reflexo do intenso desmatamento que ocorreu na região, provocando aumento no intemperismo, lixiviação e erosão desses elementos (COSTA *et al.*, 2016).

A concentração de Cu não se diferencia da maioria dos estuários brasileiros. Para Pb e o Cu, os valores encontrados na Baía da Babitonga ficaram distantes apenas dos estuários da Baía de Guanabara e do Rio da Prata. As principais fontes de metais na Baía de Guanabara, de acordo com Monte e colaboradores (2017), são um antigo aterro sanitário da região, que era o maior aterro de lixo da América Latina, fechado em 2012, bem como uma indústria de refinamento de petróleo. Para o Rio da Prata, os autores atribuem as concentrações de metais à pouca cobertura vegetal e urbanização da cidade de Montevideo, além do despejo de efluentes vindos de indústrias de couro e de refinamento de petróleo (MUNIZ *et al.*, 2019). Para o Zn, a Baía da Babitonga ficou entre os estuários com maiores concentrações, em conjunto com o Rio da Prata e o estuário de Piraquê-Açú. Com exceção do último, as regiões possuem indústrias que trabalham com pigmentos, além de se situarem em regiões urbanas.

### **4.3. Índices de Poluição**

Quando calculado o FE de As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, a Baía da Babitonga apresentou para todos os elementos valores menores que 3, com exceção do Zn no ponto #19, que obteve FE de 3,37 (Figura 9 e 10). Para As, Cu e Zn, foram observados valores de FE acima de 2, apontando enriquecimento moderado para Cu no ponto #19, e Zn na região da Baía do Saguacu, em Joinville ( #5, #7, #17, #18 e #19). Já o As apresentou FE acima de 2 para os pontos #8, #16 e #29, sendo os dois últimos próximos ao arquipélago na região central da Baía, entre a Ilha Grande e a Ilha das Flores.

Os resultados para o Igeo convergem com os resultados do FE, apresentando para Cr, Ni e Pb valores menores que 0, e, para As, Cu e Zn, valores acima de 0 e menores que 2, apontando enriquecimento moderado (Figura 9 e 10). Entretanto, quando comparado com o FE, o Igeo possui mais pontos com enriquecimento. Para o As, mais pontos ao redor da Ilha Grande e das Flores ( #8, #29 e #34), bem como pontos nas proximidades do porto de São Francisco do Sul (#37 e #38), e entre a Ilha do Mel e a Baía do Saguçu (#15 e #16). Para o Cu, a diferença de localidades entre FE e Igeo é maior, apresentando 12 pontos com enriquecimento, situados na região da Baía do Saguçu, próximo a Joinville (#5, #7, #15, #17, #18, #19 e #20), e pontos próximos ao deságue de pequenos rios (#1, #2, #3, #14 e #48). Já para o Zn foram reportados 16 pontos com enriquecimento, também na região próxima a Joinville (#5, #6, #7, #15, #16, #17, #18, #19, #20 e #26), entre outros locais próximos à desembocadura de pequenos rios (#1, #14 e #22), e próximos à Ilha Grande e à desembocadura do canal do Palmital (#29 e #30).



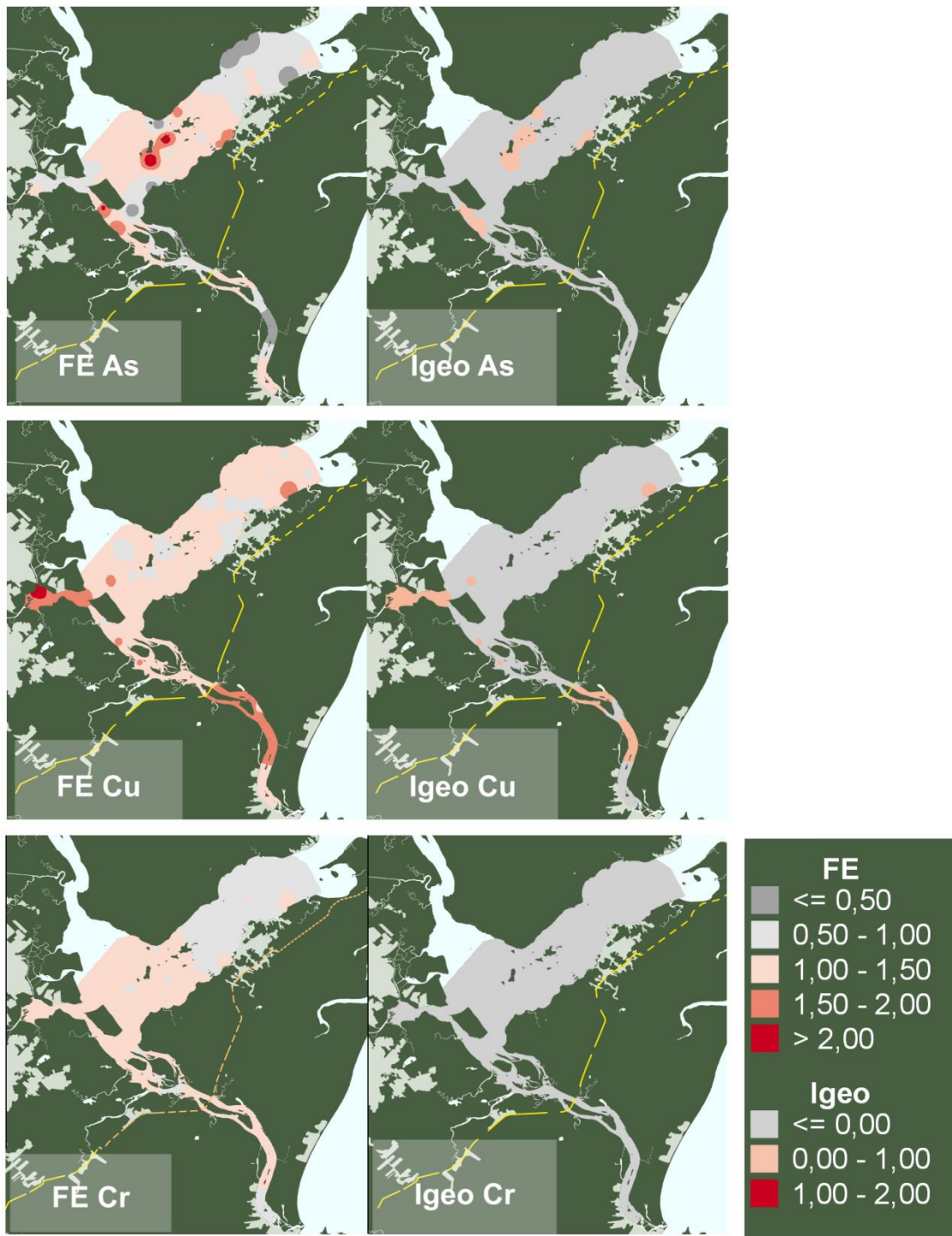


Figura 9. Fator de Enriquecimento e Igeo de Arsênio, Cromo e Cobre na Baía da Babitonga.

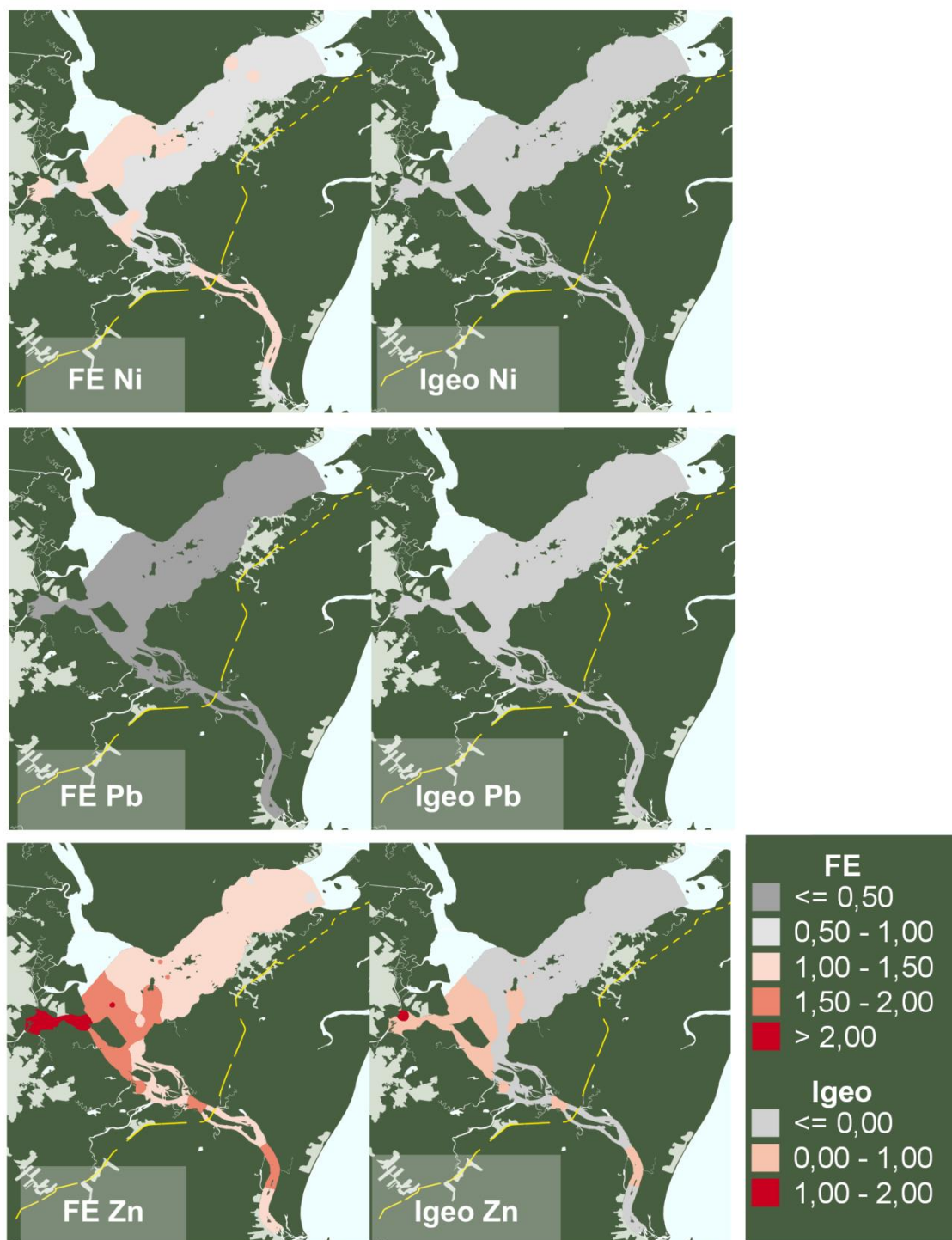


Figura 10. Fator de Enriquecimento e Igeo de Níquel, Chumbo e Zinco na Baía da Bábítonga.

Comparando Igeo, FE com as diretrizes CONAMA e SQG, é visto que, no caso do Ni e Cr, apesar do CONAMA e SQG darem a região de Joinville como possível local de ocorrência de efeitos adversos à biota, pelos índices Igeo e FE, tal região não está enriquecida por estes metais, assim, a alta concentração desses elementos nesse local é

um efeito da alta porcentagem de sedimentos finos. Já para As, Cu e Zn, as diretrizes e índices coincidem nas localidades, apontando a região de Joinville como moderadamente enriquecida e com possíveis efeitos adversos à biota para Zn e Cu, e as proximidades da Ilha Grande e das Flores para o As.

Na seção 4.2, foi visto que Cu e Zn eram diferenciados dos demais quando visto o CV, e a confirmação de enriquecimento pelos índices de poluição e pela legislação inferem que estes metais estão enriquecidos na Baía da Babitonga, não pelo efeito da granulometria, mas sim de aportes externos. Arsênio, possui distribuição e enriquecimento numa configuração diferente dos outros metais, o que indica que é influenciada por processos diferentes tanto de Cu e Zn, quanto de Cr, Ni e Pb.

Empregando o mERM, todos os pontos ficaram abaixo de 0,3, sendo que 19 pontos apresentaram valores acima de 0,1, indicando provável efeito à biota nessas localidades (#4, #5, #7, #8, #10, #11, #13, #17, #18, #19, #26, #27, #28, #29, #33, #37, #38, #42 e #43) (Figura 11). Apesar do mERM juntar a influência de todos os metais, é visto que 10 dos 19 pontos indicados pelo mERM, foram os mesmos que apontaram enriquecimento em As, Cu e Zn pelos demais índices. Entretanto, os outros 9 pontos, apesar de não terem enriquecimento pelos metais individualmente, ao somar todas as concentrações, podem apresentar toxicidade aos organismos. Além da região de Joinville e da região próxima ao arquipélago na região central da Baía, o mERM indicou a região próxima ao fechamento do canal do Linguado como tendo possível efeito adverso à biota.

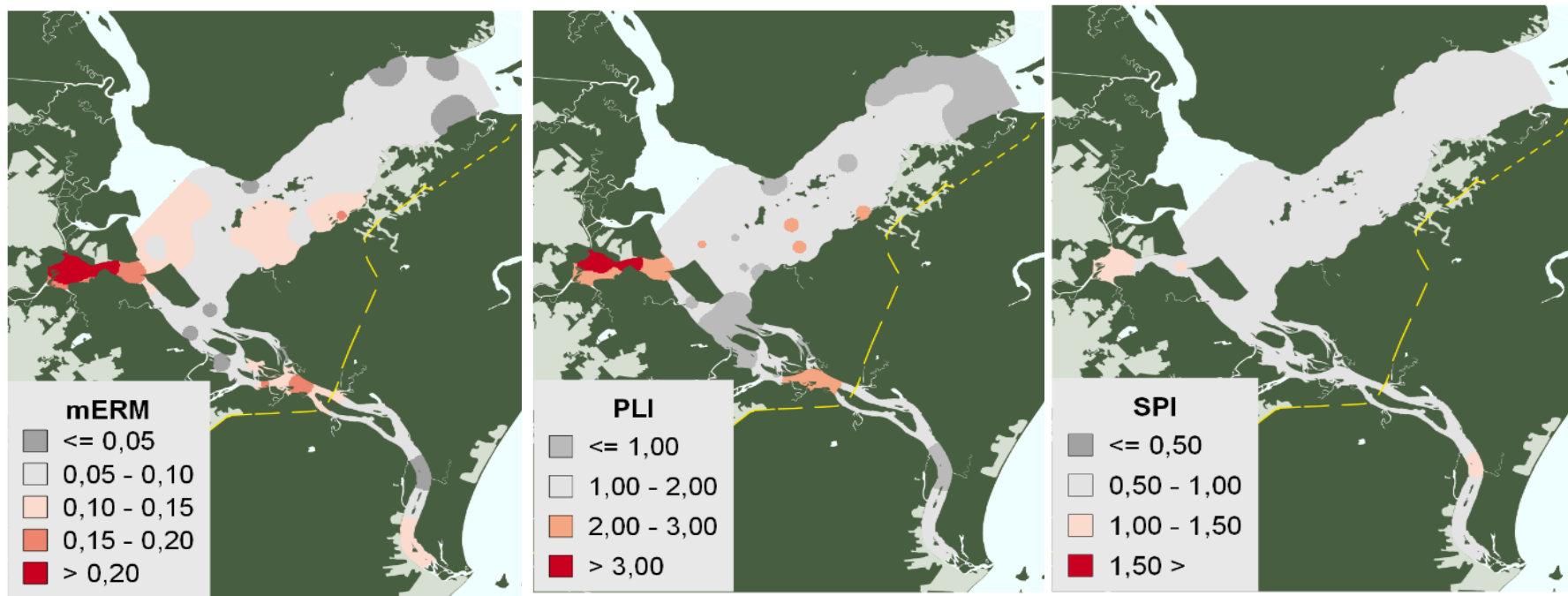


Figura 11. Índice de Efeitos Adversos à Biota (mERM); Índice de Carga de Poluição (PLI) e Índice de Poluição nos Sedimentos (SPI) e o na Baía da Babitonga.

Já o PLI foi o índice que apontou mais localidades com enriquecimento: dos 50 pontos amostrados, 21 indicaram enriquecimento moderado, 9 com enriquecimento significativo e 2 com enriquecimento forte (Figura 11). Diferente do cálculo do FE, o PLI não compara os metais com um normalizador, como o Al, mas sim com o valor de *background* do próprio metal. Então, o fato de 32 pontos dos 50, pelo PLI, estarem enriquecidos, é indício que todos os metais tóxicos tiveram um aumento de concentração, quando comparados com as respectivas concentrações em um período pretérito à industrialização de Joinville, ou seja, aos níveis considerados naturais. Tal resultado é esperado pois, se tratando do Antropoceno, houve um aporte maior de metais por ação humana aos ambientes costeiros nos últimos séculos (BAPTISTA FILHO *et al.*, 2020). Todavia, quando consideramos os pontos com enriquecimento significativo e forte, o PLI se relaciona com o mERM, indicando maior enriquecimento na baía do Saguacu, próxima a Joinville, e nas proximidades do fechamento do canal do Linguado. No caso da região próxima ao fechamento do canal do Linguado, é visto que há um acúmulo de sedimentos finos, que naturalmente acumulam maiores níveis de metais, e, visto que o mERM e o PLI não utilizam a normalização geoquímica para seu cálculo, tal região ganha atenção sobre seu possível efeito adverso à biota.

Para o SPI, a Baía não apresentou enriquecimento, o que diverge dos demais índices aplicados (Figura 11). O SPI, apesar de utilizar o FE para o cálculo, também emprega pesos de acordo com a toxicidade dos elementos. No caso deste estudo, dos metais que apresentam toxicidade, os que possuem maior enriquecimento e maior influência para o mERM e PLI foram As, Cu e Zn, entretanto, o SPI não leva em consideração as concentrações de As, e emprega pesos pequenos para Cu e Zn. Tal informação justifica o resultado divergente entre SPI e os demais índices.

Visto a importância e influência de As, Cu e Zn na Baía da Babitonga, é importante identificar possíveis fontes e processos que englobam estes elementos na região. O As apresentou enriquecimento fora das localidades de Joinville, diferente de Cu e Zn, e teve variação divergente aos demais metais, como Cr, Ni e Pb, que seguiram, por sua vez, o comportamento dos metais presentes nos sedimentos finos, como Al, V e Ti. Essa configuração indica que provavelmente o As não têm as mesmas fontes que os

demais. Análises estatísticas apresentadas na seção 4.5 confeccionarão as particularidades atribuídas ao As.

Em áreas urbanizadas, metais pesados podem estar associados ao desgaste de lonas, freios automotores, ou ao desgaste de pneus e compostos de ferro, acumulando-se nas ruas, valas e bueiros, sendo escoados para os cursos de água. O fato de todos os metais, com exceção do Pb, apontarem, de acordo com o SQG, limiar efeito adverso à biota na região de Joinville, mesmo que outras regiões da área de estudo tenham a mesma porcentagem de sedimentos finos, demonstra a influência urbana na região. Ainda, em estudos anteriores sobre a toxicidade da água da Baía da Babitonga, reiteram o enriquecimento por metais na área de estudo. Vaz e colaboradores (2013) mediram a toxicidade dos metais contidos na água da Baía da Babitonga utilizando peixes, concluindo que, apesar da água conter todos os metais em concentrações consideráveis, Cu e Zn se sobressaíram, sendo o último a principal variável para a toxicidade da Baía, com toxicidade é aproximadamente 17 vezes maior que a do Cu a uma salinidade de 35. Já o estudo de Araújo (2015) analisou metais pesados em ostras, encontrando níveis superiores aos recomendados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para Pb e Zn.

Ao focar na região de Joinville, a baía do Saguazu é o local de deságue do rio Cachoeira, que atravessa a região central do município. Devido à precariedade no tratamento de efluentes industriais além da baixa taxa de esgotamento sanitário ao longo de seu percurso, o rio recebe contribuição de efluentes domésticos e industriais, principalmente dos setores metalomecânico, têxtil e plástico, além de oficinas mecânicas, postos de combustíveis e atividades de pintura encontradas na bacia do Rio Cachoeira (SANTA CATARINA, 2022). O estudo de Franço e colaboradores (2014) identificou concentrações maiores que o nível 1 e nível 2 da resolução CONAMA 454/2012 para os metais Cu, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos superficiais do rio Cachoeira. Na região, indústrias de tingimento de tecidos, cerâmica, vidro, fotografia, fabricação de aço inoxidável, galvanoplastia e produção de ligas metálicas, são atividades presentes e possíveis fontes de metais. As emissões por uso como agente antiaderente em pinturas e na agricultura, excreção de animais, incineração de resíduos urbanos e lançamento de esgoto são menos relevantes, no entanto, possíveis de ocorrer na bacia do rio Cachoeira. No caso da excreção de animais, o estudo de Mattias (2006) relata que os dejetos de animais possuem altas concentrações de Cu e Zn como reflexo

do tipo de alimentação oferecida, a qual normalmente contém quantidades maiores destes nutrientes do que o necessário. Entretanto, é mais cabível à região, devido ao seu alto grau de industrialização, que as principais atividades que colaboram com despejo de metais pesados no ambiente são das indústrias têxtil e metalomecânica.

A indústria têxtil está classificada como uma das indústrias mais poluidoras quando o assunto é metais pesados. Isto porque em seus processos são encontrados metais como As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Sn (CAVALCANTE *et al.*, 2017). A presença dos metais pesados nos efluentes têxteis pode ser atribuída tanto às moléculas de corantes quanto aos produtos auxiliares envolvidos no processo de tingimento ou acabamento. Além disso, deve-se também considerar que a matéria-prima, como fibras, fios e tecidos, pode conter resíduos de metais (PERES; ABRAHÃO, 1998). Estudos demonstram que Cu é o metal com maior concentração após tratamento de efluentes da indústria têxtil (CAVALCANTE *et al.*, 2017; HASSEMER, 2006). A Tabela 11 mostra a concentração de metais em efluentes de tingimento (PERES; ABRAHÃO, 1998).

Tabela 9. Concentração de metais em efluentes de tingimento de acordo com a classe de corante e fibra. Retirada de Peres e Abrahão (1998).

Classe de Corante	Fibra	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Cu (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )
Ácidos	Poliamida	0,08	1,43	0,21	1,39
	Lã	0,11	0,07	0,22	3,43
Ácidos pré-metalizados	Poliamida	0,85	0,48	0,12	1,78
Básicos	Lã	0,21	0,05	0,10	3,10
	Acrílico	0,03	0,09	0,12	1,06
	Poliéster	0,05	0,05	0,26	1,78
Diretos	Algodão	0,07	12,05	0,42	0,87
	Viscose	2,71	8,52	1,95	1,32
Reativos	Algodão	0,12	0,23	0,54	0,65
Azóicos	Algodão	0,05	0,06	0,16	2,02
Ao enxofre	Algodão	0,08	0,08	0,28	0,54
À tina	Algodão	0,07	0,37	0,42	0,83
Dispersos	Poliéster	0,04	3,93	0,15	0,66
	Poliamida	0,10	0,16	0,18	1,53
	Triacetato	0,14	0,08	0,15	1,00

Já na indústria metalomecânica, como destaque de aplicação do Zn, o uso em ligas metálicas, tais como latão (Zn-Cu) e ferro galvanizado (Fe-Zn). Além destas ligas,

o Zn ainda é largamente aplicado na galvanoplastia e na indústria de plásticos, sob forma de sulfeto de zinco (SMITH *et al.*, 1995). Bruno e colaboradores (2017) estudaram o resíduo de uma indústria de fundição do polo industrial de Joinville, e relataram um percentual elevado de Zn. Quando se utiliza sucata galvanizada no processo de fundição, são observadas, nos vapores gerados do processo, altas concentrações de Zn, graças a sua baixa solubilidade no ferro fundido e na escória, assim como maior pressão de vapor nas temperaturas usadas no processo de fusão (BRUNO *et al.* 2017). Encontra-se zinco nesse tipo de resíduo nas formas de ZnO e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e em quantidades que variam de 8 a 40% (OUSTADAKIS *et al.*, 2010; KUKURUGYA *et al.*, 2015). No Brasil, a maior utilização das chapas galvanizadas é destinada aos setores automobilístico e da construção civil (BNDES, 1998). Já o Cu apresenta largo uso na indústria por suas características de condutibilidade de calor, formando fios e cabos elétricos que são utilizados nos setores de construção civil e eletroeletrônico (BNDES, 1997).

A utilização de metais pesados nos principais setores industriais da cidade de Joinville, em conjunto com despejo de efluentes sem tratamento no rio Cachoeira, causa maior contaminação na baía do Saguau, que, em conjunto com seu alto teor de sedimentos finos, acumula poluentes. Ainda, devido ao fechamento do canal do Linguado em 1935, houve uma redução significativa da circulação da água dentro da Baía da Babitonga, promovendo maior deposição de finos na baía do Saguau (FATMA, 2002), o que pode ter agravado a poluição na região.

#### **4.4. Matéria Orgânica**

Entender a distribuição e origem de COT é de fundamental importância para o entendimento da MO, visto que, em termos de massa, ele é seu constituinte mais abundante. Ainda, o Nitrogênio Total (NT) é um importante índice de qualidade da MO, inferindo sobre sua labilidade (PASSOS *et al.*, 2007). A Tabela 12 relata os resultados de COT, NT, bem como a razão entre tais elementos (C/N) e a razão isotópica de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) da Baía da Babitonga. A apresentação dos dados de MO na íntegra está disponível no Apêndice A. A área de estudo apresentou teores de COT entre 0,09% a 3,78% no sedimento, mostrando valores típicos para uma região estuarina: o estuário da bacia do Pina (PE) possui COT de 0,69 a 3,42% (Costa, B.V.M., 2018), e, no estuário



de Santos (SP), valores entre 0,09 e 2,25% (SIQUEIRA *et al.* 2006). Rullkötter (2006) determina que regiões costeiras possuem valores de COT entre 0,3 a 1%, entretanto, quando encontrados valores acima de 2%, a região é rica em COT, como por exemplo em áreas de manguezais e áreas de produtividade. Tal informação valida os dados encontrados na Baía da Babitonga, que possui uma das maiores áreas de manguezais do estado de Santa Catarina.

Tabela 12. Média, desvio padrão (DP), máximo, mínimo e coeficiente de variação (CV) dos parâmetros da porcentagem de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) e razões C/N e isotópica de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) da Baía da Babitonga.

	COT(%)	NT(%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
<b>Média</b>	1,08	0,11	9,16	-24,82
<b>DP</b>	0,97	0,08	3,28	0,95
<b>Máximo</b>	3,78	0,4	17,77	-23,07
<b>Mínimo</b>	0,09	0,02	1,87	-29,63
<b>CV (%)</b>	89,48	75,01	35,87	-3,82

Quando observada a distribuição espacial do COT na Baía da Babitonga, é visto que as maiores concentrações se encontram na Baía do Saguauçu e ao lado sul do fechamento do Canal do Linguado (Figura 12), correspondendo em parte à distribuição dos sedimentos finos, já que os últimos possuem maior enriquecimento ao norte do fechamento do Canal do Linguado, em contraponto (Figura 5). Entretanto, comumente tais parâmetros estão fortemente relacionados, visto que a grande área superficial dos argilominerais cria sítios de adsorção da MO (SOLLINS *et al.*, 1996).

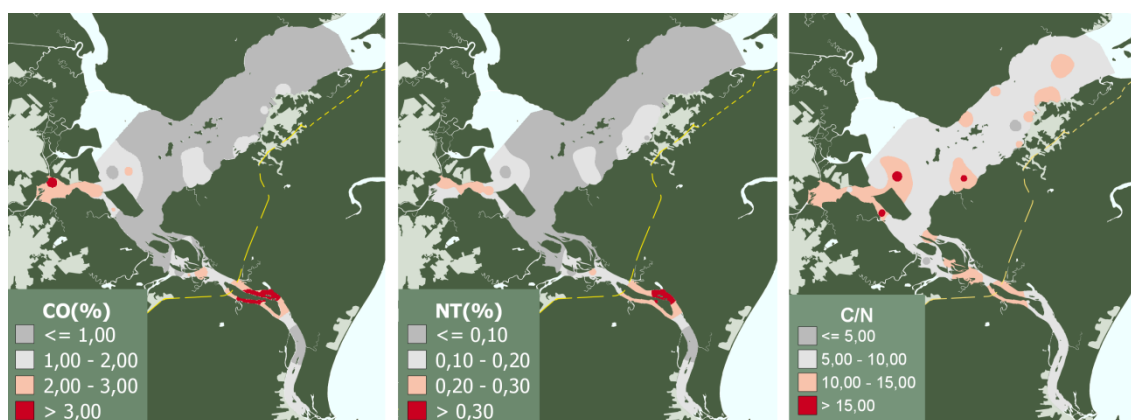


Figura 12. Distribuição espacial da porcentagem de Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e Razão C/N na Baía da Babitonga.

As maiores concentrações na baía do Saguau são esperadas, visto que o rio Cachoeira deságua na região carregando efluentes não tratados do município de Joinville. Além disso, a baía do Saguau está envolvida por manguezais, que são fontes importantes de MO aos sedimentos estuarinos. Entretanto, o fato dos maiores níveis de COT se alocarem ao sul do fechamento do canal do Linguado, demonstra que há uma fonte externa de MO naquela região. Comparando com o estudo de Martins e colaboradores (2014), que analisaram alquilbenzenos lineares nos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, a distribuição espacial das moléculas orgânicas corresponde à encontrada para o COT no presente estudo, tendo as maiores concentrações na Baía do Saguau. Os autores afirmam que a alta concentração de LABs está atrelada ao esgoto advindo do município de Joinville.

Quanto ao NT, foi realizada uma regressão linear entre NT e COT, apresentando  $p < 0,01$  e  $R^2 = 0,85$ , logo, o nitrogênio da região está majoritariamente na forma orgânica (Figura 13). Observando a distribuição espacial do NT (Figura 12) é visto que o parâmetro também apresentou maiores concentrações ao sul do fechamento do Canal do Linguado. Isto reforça a hipótese de que a MO naquela região possui características distintas das demais.

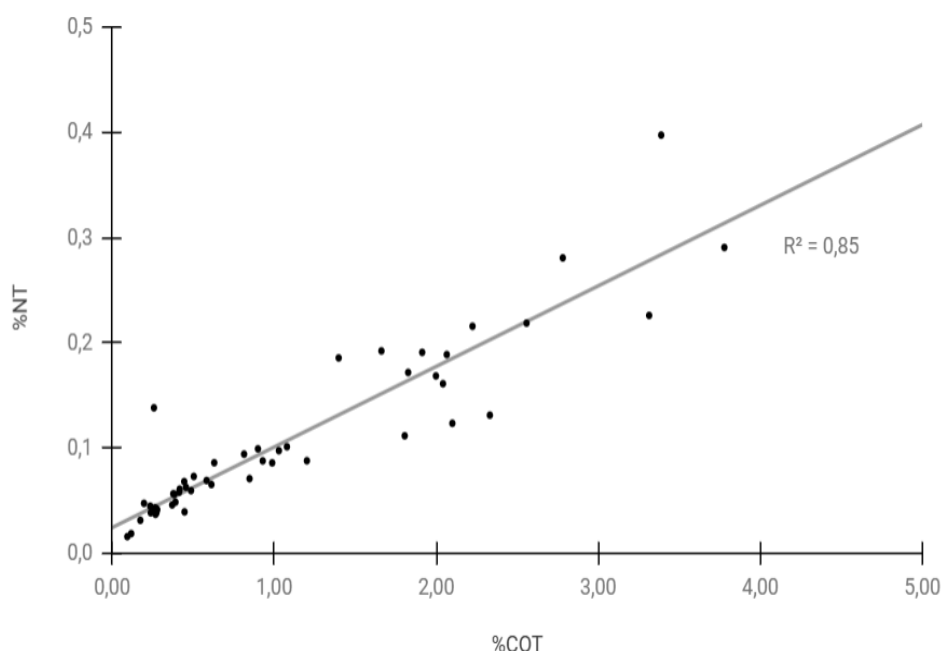


Figura 13. Regressão linear entre Carbono Orgânico Total (%COT) e Nitrogênio Total (%NT)

A razão carbono/nitrogênio (C/N) (Figura 12) é um parâmetro que utiliza os valores de COT e NT e nos permite entender o estado de decomposição e a estabilidade

da matéria orgânica nos sedimentos preservada (FRY; SHERR, 1984). Ou seja, quanto maior for a proporção C/N, maior será a estabilidade da matéria orgânica. Além disso, a razão C/N é muito utilizada para caracterizar a origem da matéria orgânica, devido as diferenças composicionais entre material marinho e terrígeno (MEYERS, 1994). Outro parâmetro utilizado para identificar as possíveis fontes da MO é a razão isotópica entre o  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ), que apresentou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-28$  e  $-23\%$  no presente estudo.

Os elementos existem em formas estáveis e não estáveis (radioativas). Variações isotópicas são frequentemente transmitidas com pouca mudança entre os processos ambientais, assim, mesmo que haja uma mistura de moléculas, a composição isotópica é preservada (FRY; SHERR, 1984). Diferentes fontes possuem composições isotópicas diferentes, e seus valores isotópicos refletem diretamente as quantidades dos dois materiais de origem. No caso do sistema costeiro, por ser uma região que engloba diversas fontes, os valores isotópicos das amostras não podem ser considerados valores de origem, mas sim, intermediários entre as fontes envolvidas (FRY; SHERR, 1984).

Para saber as possíveis origens da matéria orgânica na Baía da Babitonga, os dados amostrais da C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  foram aplicados ao diagrama descrito por Lamb (2006) (Figura 14). Dos pontos amostrados, 48% estiveram no intervalo de fontes marinhas do diagrama (algas marinhas, Carbono Orgânico Particulado (COP) marinho e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) marinho), 18% no intervalo de fontes terrestres (algas continentais, COP continental, COD continental e plantas terrestres C3), enquanto que os 28% restantes se localizaram nas intersecções das fontes marinhas e terrígenas, caracterizando fontes mistas (Figura 15). Três pontos ficaram fora do intervalo de classificação, sendo eles os pontos #11, #24 e #39.

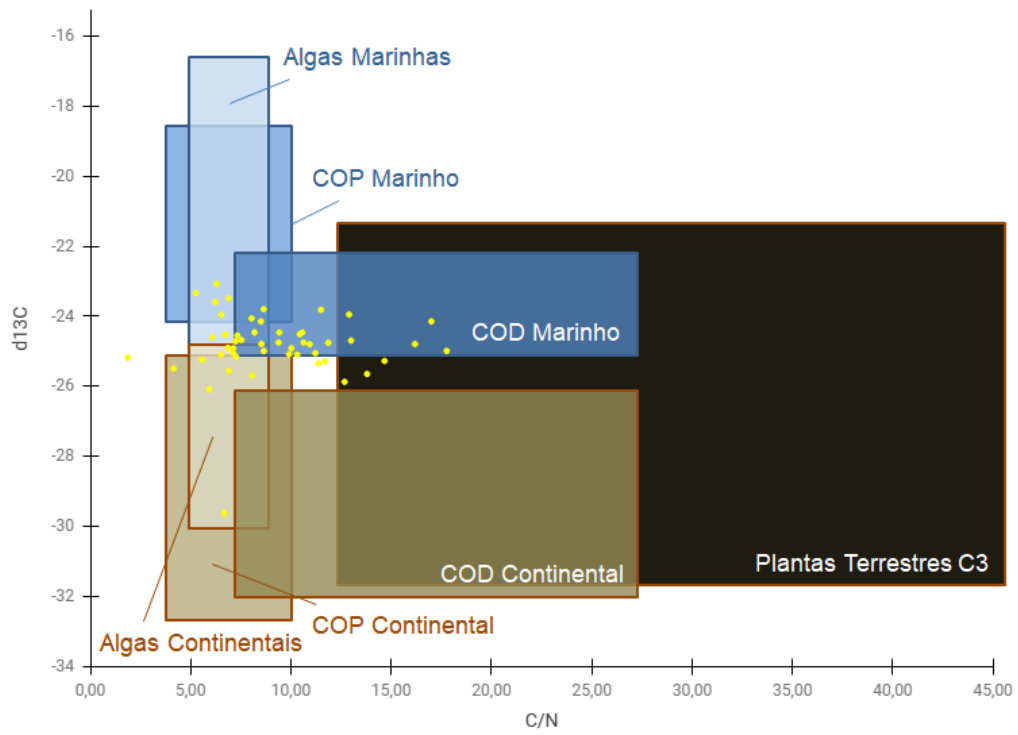


Figura 14. Origem da Matéria Orgânica na Baía da Babitonga (adaptado de Lamb (2006)).

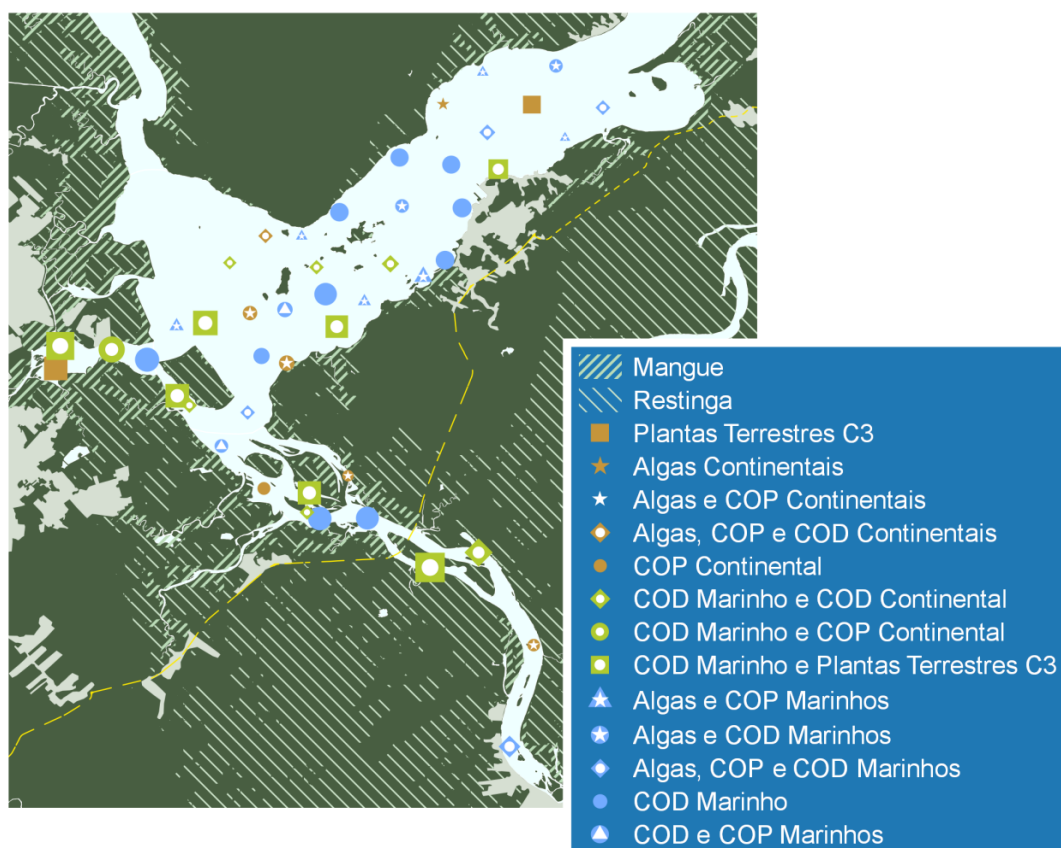


Figura 15. Distribuição espacial da fonte predominante de Matéria Orgânica seguindo Lamb (2006). Símbolos proporcionais a %COT da amostra.

Dessa forma, a origem da MO da Baía da Babitonga é majoritariamente marinha no quesito espacial. Tal disposição pode ser explicada devido à hidrodinâmica da Baía, visto que os locais com maior teor de MO estão nos locais com menores velocidades de correntes e com isso, menor taxa da renovação da água (FACHI *et al.*, 2018) (Figura 16), o que contribui para que o deságue continental permaneça nos locais de desembocadura, no caso por exemplo da baía do Saguçu e no local próximo ao fechamento do Canal do Linguado. Em contrapartida, o Canal Principal possui maior taxa de renovação da água e maior fluxo de correntes de maré, o que promove maior aporte de MO marinha. O estudo de Souza-Conceição e colaboradores (2013) relata que a Baía da Babitonga possui salinidade na água superficial de 23 a 36, o que confirma a influência marinha discutida no presente estudo.

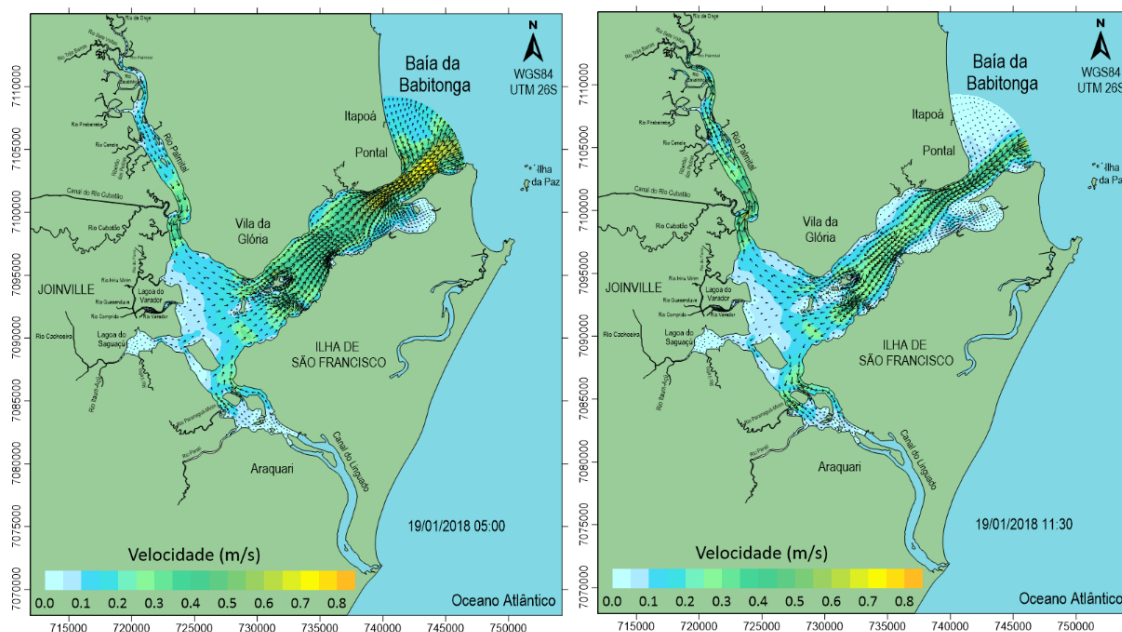


Figura 16. Modelagem da distribuição das correntes na Baía da Babitonga em 19/01/2018. À esquerda os maiores fluxos diários da maré vazante e, à direita, os maiores fluxos diários da maré enchente. Retirado de Fachi e colaboradores (2018).

A maior influência marinha na Baía da Babitonga repercute de duas maneiras na geoquímica da região: a constante entrada de correntes de maré e o pH básico da água do mar, não permitem que os metais se distribuam de maneira igualitária pelos sedimentos superficiais da Baía, devido à seleção granulométrica promovida pela hidrodinâmica e pela precipitação dos metais quando entram em contato com a água do mar; por outro lado, é promovida a concentração de sedimentos finos nas regiões mais rasas, que tendem a acumular poluentes, sem que haja uma renovação da água no local, afetando a qualidade ambiental dessas regiões.

## 4.5. Análises Estatísticas

### 4.5.1 Análise de Correlação

A correlação linear assinalou que todos os metais se relacionam significativamente entre si ( $R > 0,6$ ;  $p < 0,05$ ), bem como com a porcentagem de sedimentos finos e COT ( $R > 0,7$ ;  $p < 0,05$ ) salvo Ca e Sr, que, apesar de terem alta correlação entre si, destoaram dos demais parâmetros geoquímicos ( $R < 0,2$ ;  $p > 0,05$ ) (Tabela 13). Tais resultados embasam e reiteram o que foi discutido na seção 4.2.

Tabela 10. Correlação linear entre metais pesados, granulometria e carbono orgânico dos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, com valores de p e R.

	Al	As	Ba	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn	Finos	COT
<b>Al</b>		4,43E-06	2,22E-08	8,95E-01	9,24E-26	4,66E-18	5,70E-10	3,61E-07	1,39E-13	3,41E-10	1,92E-32	5,06E-27	5,34E-01	2,23E-15	8,65E-17	1,72E-14	3,46E-18	9,06E-10
<b>As</b>	0,604		8,82E-03	7,30E-01	1,28E-06	2,19E-03	1,14E-17	1,62E-16	3,25E-07	2,30E-05	3,03E-06	7,15E-06	6,88E-01	8,33E-05	8,81E-08	9,12E-04	1,08E-03	2,00E-02
<b>Ba</b>	0,684	0,370		4,61E-01	3,01E-08	9,58E-09	1,96E-03	5,67E-02	6,74E-04	5,06E-04	2,08E-09	1,43E-07	5,12E-01	2,52E-10	4,86E-08	1,15E-08	3,86E-05	2,03E-03
<b>Ca</b>	0,019	0,051	0,104		6,27E-01	7,07E-01	8,47E-01	7,40E-01	2,80E-01	2,18E-02	8,71E-01	5,73E-01	3,37E-16	6,00E-01	6,96E-01	7,99E-01	8,28E-01	7,04E-01
<b>Cr</b>	0,944	0,629	0,680	-0,069		2,37E-24	4,71E-12	3,90E-08	2,29E-12	4,31E-08	4,14E-34	3,58E-40	9,42E-01	7,18E-12	3,65E-16	1,11E-22	6,07E-14	6,88E-11
<b>Cu</b>	0,883	0,428	0,697	-0,053	0,936		3,14E-06	4,52E-04	8,03E-09	2,84E-06	3,04E-20	1,48E-26	9,38E-01	1,94E-08	4,30E-14	4,36E-30	7,48E-14	9,55E-13
<b>Fe</b>	0,735	0,890	0,420	0,027	0,787	0,596		6,44E-24	3,91E-11	2,64E-08	1,07E-10	4,04E-10	5,23E-01	7,50E-09	1,52E-07	1,16E-07	4,27E-06	1,16E-03
<b>K</b>	0,638	0,876	0,266	-0,047	0,676	0,469	0,934		2,39E-10	2,13E-06	2,71E-07	2,67E-07	9,11E-01	4,93E-06	1,08E-06	2,14E-04	1,57E-05	5,05E-04
<b>Mg</b>	0,818	0,655	0,456	0,153	0,794	0,699	0,765	0,745		3,18E-14	2,98E-14	7,36E-13	6,88E-02	1,99E-08	3,79E-12	9,47E-07	8,25E-14	4,96E-10
<b>Mn</b>	0,741	0,565	0,466	0,318	0,674	0,598	0,682	0,604	0,829		2,92E-10	2,49E-08	1,74E-03	3,54E-07	1,12E-07	2,46E-05	8,84E-09	2,46E-04
<b>Ni</b>	0,970	0,612	0,718	-0,023	0,974	0,905	0,754	0,643	0,830	0,743		1,28E-33	8,09E-01	8,56E-16	2,51E-18	1,88E-16	8,99E-16	3,71E-10
<b>Pb</b>	0,950	0,593	0,654	-0,080	0,985	0,948	0,739	0,643	0,804	0,683	0,973		9,53E-01	1,26E-10	6,04E-18	5,71E-21	1,46E-16	1,13E-12
<b>Sr</b>	0,088	0,059	0,093	0,860	-0,010	0,011	0,091	0,016	0,254	0,424	0,034	-0,008		5,32E-01	9,92E-01	8,49E-01	3,31E-01	9,44E-01
<b>Ti</b>	0,848	0,532	0,744	0,074	0,783	0,686	0,700	0,586	0,686	0,638	0,854	0,752	0,089		2,27E-09	4,51E-08	5,94E-08	6,58E-04
<b>V</b>	0,868	0,678	0,672	-0,055	0,859	0,827	0,653	0,617	0,789	0,659	0,886	0,882	0,001	0,717		4,68E-10	9,44E-15	1,31E-11
<b>Zn</b>	0,834	0,459	0,694	-0,036	0,925	0,963	0,658	0,492	0,620	0,549	0,863	0,912	0,027	0,673	0,737		1,02E-09	1,68E-08
<b>Finos</b>	0,885	0,453	0,538	0,031	0,824	0,823	0,589	0,560	0,822	0,698	0,854	0,865	0,138	0,669	0,838	0,727		1,06E-13
<b>COT</b>	0,729	0,331	0,418	-0,054	0,759	0,801	0,438	0,466	0,736	0,488	0,740	0,800	-0,010	0,457	0,777	0,689	0,820	

Ao focar nos resultados da regressão linear, comparando os valores adquiridos entre os metais comumente adsorvidos aos argilominerais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), é visto que todos possuem  $R^2 > 0,75$ , o que pode confirmar tal comportamento geoquímico, principalmente quando observamos a interação entre tais elementos e metais presentes nos argilominerais (Al, Fe, Ti e V), em que  $R^2 > 0,60$  para maioria dos valores. Entretanto, Cu e Zn, apesar de atingirem  $R^2 = 0,92$  entre si, com os demais elementos traços possuíram  $R^2 < 0,85$ , e com metais presentes nos argilominerais,  $R^2 < 0,50$ , apesar de apresentarem p-valores significativos. Isso reitera que Cu e Zn possuem interferências externas em seu processo geoquímico, como visto na seção 4.3.

Enfim, detalhando as relações geoquímicas do As, é visto que o semimetal possui p-valor significativo para todos os parâmetros, exceto para Ca e Sr. Ainda, seus resultados de regressão linear não seguiram o padrão dos demais elementos traços, possuindo para Cr, Cu, Ni Pb e Zn ( $R^2 < 0,40$ ). Isso demonstra que o As possui um comportamento geoquímico diferente dos demais, o que pode ser justificado pelo fato de ser um semimetal, enquanto os demais são metais de transição, e poder ter fontes diferentes. O As apresentou as maiores correlações com Fe ( $R^2 = 0,79$ ) e K ( $R^2 = 0,77$ ). Além disso, a correlação linear entre K e Fe ( $R^2 = 0,93$ ;  $p < 0,05$ ) também destoa das demais correlações do K. Os mapas de distribuição espacial reforçam a possível interação entre As, Fe e K, apresentando disposição geográfica semelhante para tais elementos (Figura 9).

Quando observamos o fator de enriquecimento do As (Figura 10), foi visto que o metal apresentou valores maiores que 2 nas proximidades do arquipélago presente na região central da Baía da Babitonga, próximo à Ilha Grande e à Ilha das Flores. Ao investigar a geomorfologia da área de estudo, é visto que o arquipélago faz parte da formação Terreno Paranaguá suíte Morro Inglês, constituída por granitos Ediacaranos ( $588 \pm 6$  Ma) formados por K-feldspatos, plagioclásio, hornblendas e biotitas, sendo estes minerais enriquecidos com Fe, Mg e K (Apêndice B). Desta maneira, é possível que o K e o Fe dessa região estejam associados principalmente com o Terreno Paranaguá. Quanto ao As, além da possibilidade de estar atrelado aos compostos ferrosos do Terreno Paranaguá, deve-se considerar também processos de adsorção do As pelos compostos de Fe em ambiente aquático, devido a documentada afinidade do As por compostos ferrosos (DE GIETER *et al.*, 2005).



Em ambientes óxicos, o Fe (II) se oxida a Fe (III), e este se associa com As (V) formando um precipitado. O estudo de Camacho e colaboradores (2007) avaliou que a porção mais central da Baía da Babitonga possui maiores concentrações de oxigênio dissolvido na água, bem como pH básico, o que favorece a oxidação do Fe (II) e, conseqüentemente, a precipitação do As dissolvido em água. Os resultados de MO apresentados na seção 4.4 podem confirmar uma maior mistura de águas nesta região do arquipélago, visto que tal área dispõe de pontos cuja origem da MO é mista, apresentando uma possível interface entre influência marinha e continental. Apesar dos diversos usos antrópicos do semimetal, a contribuição natural do As para o ambiente marinho e estuarino não deve ser desprezada. As maiores quantidades de arsênio mineral geralmente ocorrem em minérios metálicos, podendo participar como um composto menor, por exemplo, em pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), ou como composto maior, por exemplo em arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) e realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) (DE GIETER *et al.*, 2005). Naturalmente, o As em ambientes aquáticos se origina do intemperismo de minerais primários e secundários, tal que o minério mais abundante no ambiente é a arsenopirita (TOMKINS *et al.*, 2006).

Na área de estudo, o As não está relacionado estatisticamente ou espacialmente com os metais advindos da região industrial de Joinville, como visto na seção 4.3. Entretanto, vale ressaltar que no âmbito industrial, o As é utilizado na fabricação de vidro, cerâmicas e pigmentos. Ainda, no passado, o arseniato de cobre cromado era utilizado como conservante de estruturas de madeira ao longo da costa, entretanto nos tempos atuais tal aplicação é restrita na maioria dos países (GOODELL *et al.*, 2007).

#### 4.5.2. Análise Discriminante e Análises de Variância

Após a classificação pelo posicionamento geográfico, foi realizada a AD para conferir se a pré-classificação estava de acordo com o conjunto amostral, apresentando 80% de acerto pela matriz de classificação. A Tabela 14 apresenta a relação entre os pontos de coleta e suas respectivas classificações.

Tabela 11. Classificação dos pontos de coleta dentro das sub-regiões da Baía da Babitonga.

LATITUDE	LONGITUDE	AMOSTRA	LOCAL
-48,6179270	-26,4009120	#01	LINGUADO
-48,6555930	-26,3726690	#02	LINGUADO

-48,6379580	-26,3672340	#03	LINGUADO
-48,6267070	-26,4377830	#04	LINGUADO
-48,7583750	-26,2971360	#05	JOINVILLE
-48,7474140	-26,3102490	#06	JOINVILLE
-48,7372110	-26,2838010	#07	CANAL PRINCIPAL
-48,7082920	-26,2789150	#08	CANAL PRINCIPAL
-48,6794270	-26,2759520	#09	CANAL PRINCIPAL
-48,6956390	-26,3548880	#10	LINGUADO
-48,6875760	-26,3527690	#11	LINGUADO
-48,7002730	-26,3526290	#12	LINGUADO
-48,6994280	-26,3455430	#13	LINGUADO
-48,7159350	-26,3439470	#14	LINGUADO
-48,7313790	-26,3285200	#15	LINGUADO
-48,7429970	-26,3137380	#16	LINGUADO
-48,7712280	-26,2934100	#17	JOINVILLE
-48,7915550	-26,3003580	#18	JOINVILLE
-48,7899180	-26,2921400	#19	JOINVILLE
-48,7476480	-26,2849410	#20	CANAL PRINCIPAL
-48,7168090	-26,2957920	#21	CANAL PRINCIPAL
-48,7076580	-26,2983800	#22	CANAL PRINCIPAL
-48,6853949	-26,3393214	#23	LINGUADO
-48,7146467	-26,3264945	#24	LINGUADO
-48,7218423	-26,3163268	#25	LINGUADO
-48,6783557	-26,3547295	#26	LINGUADO
-48,6894621	-26,2851197	#27	CANAL PRINCIPAL
-48,6935291	-26,2733094	#28	CANAL PRINCIPAL
-48,6968141	-26,2635328	#29	CANAL PRINCIPAL
-48,7022108	-26,2522701	#30	CANAL PRINCIPAL
-48,7153440	-26,2521340	#31	CANAL PRINCIPAL
-48,7209820	-26,2801922	#32	CANAL PRINCIPAL
-48,7283340	-26,2618903	#33	CANAL PRINCIPAL
-48,6885235	-26,2435103	#34	CANAL PRINCIPAL
-48,6657611	-26,2412546	#35	CANAL PRINCIPAL
-48,6699870	-26,2622814	#36	CANAL PRINCIPAL
-48,6580477	-26,2669660	#37	CANAL PRINCIPAL
-48,6501208	-26,2609517	#38	CANAL PRINCIPAL
-48,6521340	-26,2476824	#39	CANAL PRINCIPAL
-48,6478917	-26,2262134	#40	ENTRADA
-48,6666609	-26,2236423	#41	ENTRADA
-48,6439420	-26,2419459	#42	ENTRADA
-48,6308021	-26,2278676	#43	ENTRADA
-48,6347789	-26,2145147	#44	ENTRADA

-48,6508485	-26,2042302	#45	ENTRADA
-48,6364335	-26,1926717	#46	ENTRADA
-48,6186009	-26,2044037	#47	ENTRADA
-48,6065560	-26,2164484	#48	ENTRADA
-48,5927905	-26,2054986	#49	ENTRADA
-48,6098409	-26,1903252	#50	ENTRADA

Tal análise evidencia que, possuindo um conjunto de dados de metais da região, é possível classificá-lo dentro dos quatro grupos elencados com chance de 80% de acerto, constatando então que cada grupo possui uma assinatura geoquímica característica. Ao realizar a ANOVA entre os grupos, é visto que, de maneira geral, as regiões possuem diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) e, com o teste de Tukey a posteriori, é visto que a região de Joinville é a que se diferencia das demais.

Para porcentagem de finos e Al, Joinville se diferencia da Entrada, o que já é esperado, pois ambas variáveis se encontram nos argilominerais que, como dito na seção 4.2, se distribuem na Baía pela profundidade e hidrodinâmica, e o local com maior fluxo e maior taxa de renovação da água na área de estudo é a saída para o Oceano Atlântico (Fachi, J. et al, 2018), onde estão localizados os pontos do grupo Entrada (Tabela 15).

Para Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, Joinville se diferencia de todos os outros grupos, possuindo maiores concentrações de metais pesados, o que reafirma o que foi visto na seção 4.3, onde os índices de poluição apontaram a região de Joinville como moderadamente enriquecida. Ainda, em conjunto do teste anterior, que utilizou Finos e Al como parâmetros, tal diferenciação não se atribui em completo pelos teores de sedimentos finos, ao contrário os metais traço apontariam também que Joinville se diferenciaria apenas da Entrada (Tabela 15). Já para o As, as regiões não se diferenciam significativamente ( $p > 0,05$ ), o que evidencia o diferente comportamento geoquímico do As, que se relaciona principalmente pela formação geológica da área de estudo, como visto na seção 4.5.1 (Tabela 15).

Tabela 12. ANOVA e Teste Tukey para os parâmetros Finos, Al, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn entre as sub-regiões classificadas da Baía da Babitonga.

Finos $p = 0,077$	CANAL			
	LINGUADO	JOINVILLE	PRINCIPAL	ENTRADA
LINGUADO		0,2488	0,9988	0,6273

<b>JOINVILLE</b>	2,665		0,2488	<b>0,04708</b>
<b>CANAL</b>				
<b>PRINCIPAL</b>	0,2134	2,665		0,495
<b>ENTRADA</b>	1,703	3,805	2,005	
<hr/>				
Al p =0,02199	<b>LINGUADO</b>	<b>JOINVILLE</b>	<b>CANAL</b> <b>PRINCIPAL</b>	<b>ENTRADA</b>
<b>LINGUADO</b>		0,05012	0,7231	0,8626
<b>JOINVILLE</b>	3,768		0,1864	<b>0,01923</b>
<b>CANAL</b>				
<b>PRINCIPAL</b>	1,48	2,893		0,3327
<b>ENTRADA</b>	1,105	4,311	2,412	
<hr/>				
As p =0,05528	<b>LINGUADO</b>	<b>JOINVILLE</b>	<b>CANAL</b> <b>PRINCIPAL</b>	<b>ENTRADA</b>
LINGUADO		0,7078	0,2481	0,7472
JOINVILLE	1,517		0,9914	0,2981
CANAL PRINCIPAL	2,671	0,409		0,06509
ENTRADA	1,422	2,513	3,618	
<hr/>				
Cr p =0,00022	<b>LINGUADO</b>	<b>JOINVILLE</b>	<b>CANAL</b> <b>PRINCIPAL</b>	<b>ENTRADA</b>
<b>LINGUADO</b>		<b>0,001655</b>	0,8608	0,4741
<b>JOINVILLE</b>	5,532		<b>0,004673</b>	<b>0,0001256</b>
<b>CANAL</b>				
<b>PRINCIPAL</b>	1,111	5,036		0,1359
<b>ENTRADA</b>	2,054	6,684	3,12E+00	
<hr/>				
Cu p = 0,0000088	<b>LINGUADO</b>	<b>JOINVILLE</b>	<b>CANAL</b> <b>PRINCIPAL</b>	<b>ENTRADA</b>
<b>LINGUADO</b>		<b>0,0005244</b>	1	0,6503
<b>JOINVILLE</b>	6,056		<b>0,000252</b>	<b>9,01E-05</b>
<b>CANAL</b>				
<b>PRINCIPAL</b>	0,04789	6,381		0,5795
<b>ENTRADA</b>	1,651	6,826	1,812	
<hr/>				
Ni p = 0,01033	<b>LINGUADO</b>	<b>JOINVILLE</b>	<b>CANAL</b> <b>PRINCIPAL</b>	<b>ENTRADA</b>
<b>LINGUADO</b>		<b>0,03393</b>	0,716	0,7516
<b>JOINVILLE</b>	3,996		0,1363	<b>0,008015</b>
<b>CANAL</b>				
<b>PRINCIPAL</b>	1,497	3,122		0,223
<b>ENTRADA</b>	1,411	4,768	2,754	
<hr/>				

Pb p = 0,00127	LINGUADO	JOINVILLE	CANAL PRINCIPAL	ENTRADA
LINGUADO		<b>0,01047</b>	0,9804	0,4106
JOINVILLE	4,632		<b>0,01341</b>	<b>0,0005991</b>
CANAL PRINCIPAL	0,544	4,503		0,205
ENTRADA	2,208	5,996	2,82	

Zn p = 0,00000335	LINGUADO	JOINVILLE	CANAL PRINCIPAL	ENTRADA
LINGUADO		<b>1,15E-05</b>	0,8496	0,7868
JOINVILLE	7,692		<b>2,96E-05</b>	<b>5,09E-06</b>
CANAL PRINCIPAL	1,145	7,3		0,3494
ENTRADA	1,321	8,034	2,366	

#### 4.5.3. Análise de Componentes Principais

A fim de integrar as variáveis do presente estudo e interpretar a distribuição espacial de metais na Baía da Babitonga, a ACP explicou, com a primeira e segunda componentes, 74,08% da variância dos dados (Tabela 16, Figura 17). Para a primeira componente principal (CP1), todos os parâmetros responderam positivamente, com valores próximos a 1, com exceção do Ca, que apresentou o menor valor, com 0,17. Assim, a CP1 pode explicar a quantidade total de metais ou, como visto na seção 4.2. a influência litogênica na região. Vale ressaltar que tal componente explica mais de 60% dos dados obtidos no presente estudo, reforçando que a distribuição de argilominerais é determinante para a distribuição dos demais parâmetros geoquímicos da Baía da Babitonga.

Já para a segunda componente principal (CP2), Ca, Cr, Sr e COT obtiveram valores positivos. Ca e Sr são frequentemente relacionados ao aporte marinho visto que a água do mar possui abundância em carbonatos que possuem afinidade eletrônica com elementos da família 2A. Ainda, o fato do COT estar relacionado à CP2 reforça que tal componente retrata o aporte marinho à Baía da Babitonga, já que, como visto na seção 4.4., a MO possui na maioria dos pontos origem marinha. Já o Cr pode estar relacionado à MO, visto que seu íon metálico comumente forma complexos organometálicos principalmente quando em contato com substâncias húmicas, presentes em manguezais, ou ainda, o COD (SPARKS, 2003). Tais substâncias possuem grupos funcionais que

atuam como agentes redutores do Cr (VI), ou como agentes quelantes em reações de complexação com o Cr (III) (SPARKS, 2003).

Tabela 13. Autovalor, coeficiente de variação e loadings para a primeira (CP1) e segunda (CP2) e terceira (CP3) componentes principais da ACP.

	<b>Autovalor</b>	<b>% variância</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Ca</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Finos</b>	<b>COT</b>
<b>PC1</b>	6,88	62,55	0,95	0,70	0,17	0,95	0,73	0,96	0,96	0,60	0,52	0,91	0,82
<b>PC2</b>	1,27	11,53	-0,06	-0,10	0,81	0,01	-0,12	-0,03	-0,02	0,64	-0,39	-0,11	0,03
<b>PC3</b>	1,03	9,41	-0,05	0,38	0,47	-0,13	0,21	-0,05	-0,15	-0,12	0,65	-0,12	-0,36

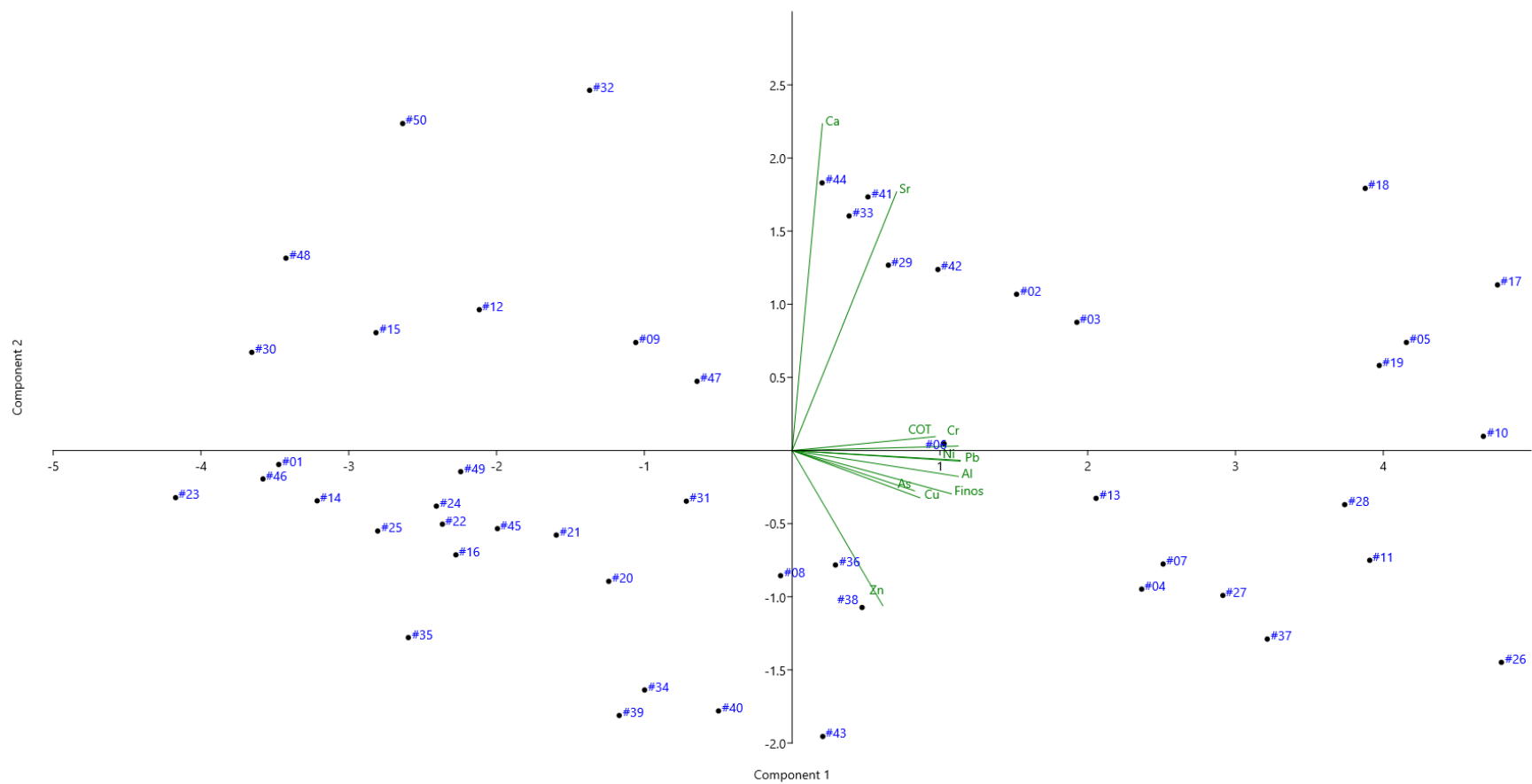


Figura 17. Análise de componentes principais dos dados geoquímicos da Baía da Babitonga.

Ainda explorando a CP2, Zn destoa dos demais metais, apresentando o valor mais negativo, o que mostra que a ação marinha, apesar de presente na Baía da Babitonga, não influencia tão fortemente o Zn, quanto acontece com os demais metais. Os pontos com maior enriquecimento de metais, isto é, os pontos #5, #17, #18, #19, situados na baía do Saguçu, ficaram agrupados na ACP no primeiro quadrante, sendo fortemente influenciados pela CP1, indicando seu enriquecimento por metais. Entretanto, apesar de estarem positivamente relacionados à CP2, tais pontos não são influenciados pela ação marinha, mas sim pelos manguezais situados ao redor da baía do Saguçu. Manguezais são importantes criadouros de bivalves que possuem conchas constituídas de  $\text{CaCO}_3$ , além de serem importantes fontes de MO para o ambiente estuarino, como dito anteriormente.



## 5. CONCLUSÃO

A distribuição espacial e a concentração de metais pesados na Baía da Babitonga relacionaram-se positivamente com os demais parâmetros geoquímicos analisados, como conteúdo de COT e, principalmente, granulometria. As concentrações de metais e de COT da Baía da Babitonga adentraram o esperado para uma região costeira, quando comparada com estuários nacionais e internacionais. Entretanto, foi identificado enriquecimento moderado na região da baía do Saguçu por diversos índices de poluição, como mERM, PLI, Igeo e FE, com influência principalmente de Cu e Zn, como possível efeito do despejo de indústrias têxteis e metalomecânicas da cidade de Joinville, e As, nas proximidades do Arquipélago da região central da Baía da Babitonga, cuja fonte possivelmente é natural. Ainda, a legislação indica concentrações acima das recomendadas para Ni e Zn, para o CONAMA 457/12, e As, Cu, Cr, Ni e Zn para a SQG na região da baía de Saguçu. Ademais, a Baía da Babitonga não apresentou contaminação na maioria de sua extensão, provavelmente promovida pela influência marinha na região, como retratado na identificação da origem da matéria orgânica pelos dados de  $\delta^{13}C$  e C/N. Por fim, as ferramentas estatísticas utilizadas no presente trabalho, como Análise Discriminante, Análise de Variância e Análise de Componentes Principais, mostraram-se efetivas para entender processos geoquímicos da Baía da Babitonga, reforçando a influência hidrodinâmica e granulométrica neste complexo sistema estuarino. O presente trabalho contribui para o atual entendimento sobre poluentes inorgânicos em sedimentos superficiais na Baía da Babitonga como um todo, sendo precursor de possíveis estudos de estabelecimento do background da região, bem como futuramente ser útil para tomadas de decisões nesta importante área do norte catarinense.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, N.M.L. **Proposta de um Sistema de Indicadores de Qualidade Ambiental Urbana para Metrôpoles Costeiras (SIMEC): aplicação nas Regiões Metropolitanas de Recife – PE, Rio de Janeiro – RJ e na Região de Joinville- SC. Itajaí.** Tese de Doutorado, PPG Ciência e Tecnologia Ambiental, CTTMar, UNIVALI, 2016.118p.

AIKEN, G.R.; HSU-KIM, H.; RYAN J.N. **Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles and Colloids.** *Environmental Science & Technology*, 2011. 45: 3196–3201.

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. **Atributos do Solo Relacionados à Adsorção de Cádmio e Cobre em Solos tropicais.** *Acta Scientiarum. Agronomy*, 2008. 27:729-737.

ALEXANDRE, M.R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L.A.S. **Avaliação de Compostos Orgânicos em Sedimentos Superficiais da Baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil.** *Geochemical Brasiliensis*, 2006. 20(2)208-218.

ANGELI, J.L.F.; KIM, B.S.M.; PALADINO, Í.M.; NAGAI,R.H.; MARTINS,C.C.; MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. **Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil).** *J. Sediment. Environ.*, 2020. 5:137–150.

ANGULO, R.J.; LESSA, G.C. **The Brazilian sea-level curves: a critical review with emphasis on the curves from the Paranaguá and Cananéia regions.** *Marine Geology*, 1997. (140): 141-166.

ANGULO, R.J.; SOUZA, M.C. **Mapa geológico da planície costeira entre o Rio Saí-Guaçu e a Baía de São Francisco, litoral norte do Estado de Santa Catarina.** *Boletim Paranaense de Geociências*, 2004. (55):09-23.

Araújo, A.S.D. **Determinação de metais em ostras na Baía da Babitonga, São Francisco do Sul - Santa Catarina (SC).** *Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba*, 2015. 52p.

- AZEVEDO, D.A. **A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil.** *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003. 14(1): 97-106.
- BANDEIRA, D.R.; ALVES, M.C.; ALMEIDA, G.T.; FERREIRA, J.; SÁ, J.C.; VIEIRA, C.V.; AMARAL, V.M.C.C.; BARTZ, M.C.; MELO JR, J.C.F. **Resultados preliminares da pesquisa no Sambaqui Sob Rocha Casa De Pedra, São Francisco Do Sul, Santa Catarina, Brasil.** *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas*, 2018. 13:207-225.
- BANDEIRA, D.R. **Reflexões sobre a ocupação humana pré-histórica em um sambaqui sob rocha na Baía da Babitonga: a complexidade do sítio arqueológico Casa de Pedra.** *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano – Series Especiales, Argentina*, 8, feb. 2021. 8(2)15-30.
- BAPTISTA FILHO, L.S.; BAPTISTA NETO, J.A.; MARTINS, M.V.; GERALDES, M.C. **O histórico das intervenções humanas na Baía de Guanabara (Brasil) e o registro do antropoceno em quatro unidades sedimentares.** *Journal of Human and Environment of Tropical Bays*, 2020, 1: 46-80.
- BAPTISTA NETO, J.A.; GINGELE, F.X.; LEIPE, T.; BREHME, I. **Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil.** *Environmental Geologic*, 2006. 49:1051-1063.
- BAPTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. **Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil.** *Environmental Pollution*, 2000. 109:1-9.
- BARROS, G.V.; MARTINELLI, L.A.; NOVAIS, T.M.O.; OMETTO, J.P.H.B.; ZUPPI, G.M. **Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil).** *Science of the Total Environment*, 2010. 408:2226–2232.
- BARROS, V.G.; OLIVEIRA, B.G.; OLIVEIRA, T.M.N.; SANTOS, L.K.; NASS, D.N.; MACEDO; A.T.; MELO, Y.R.; CELSO V. VIEIRA, C.V. **Extremos físico-químicos do rio Cubatão Norte – Joinville, SC: a bacia nos ambientes urbano e rural.** *XIX Simpósio Brasileiro De Recursos Hídricos*, 2011.

BELLOTTO, V. R.; KUROSHIMA, K. N. & CECANHO, F. **Poluentes no ambiente estuarino e efeitos da atividade de dragagem.** In: *Joaquim Olinto Branco; Maria José Lunardon-Branco & Valéria Regina Bellotto (Org.). Estuário do Rio Itajaí-Açú, Santa Catarina: caracterização ambiental e alterações antrópicas.* Editora UNIVALI, Itajaí, SC., 2009. 105-126.

BNDES. **Mercado Nacional de Zinco: Ecolução e Perspectivas.** *Rio de Janeiro*, 1998. 8:59-84

BNDES. **Indústria do Cobre: Área de Operações Industriais 2 - AO2.** *Rio de Janeiro*, 1997. 33p.

BROCHIER, L.L. **Controles geoarqueológicos e modelos morfoestratigráficos: implicações para o estudo das ocupações pré-históricas na costa sul sudeste do Brasil.** *Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo*, 2009. 147p.

BROOKS, R.K.; PRESLEY, B.J.; KAPLAN, I.R. **Trace elements in the interstitial waters of marine sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968. 32(4) 397-414.

BRUNO, M.B.A.; PEIXOTO, F.; BONATTI-CHAVES, M. **Reciclagem de zinco proveniente de resíduo de indústria de fundição, ciências ambientais: ensaios e perspectivas.** *Editora Univille*, 2017. 163-178.

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*, 2012. 64, 479-488.

CALIPPO, F.R. **Os sambaquis submersos de Cananéia: um estudo de caso de arqueologia subaquática.** *Dissertação de Mestrado, São Paulo*, 2004. 139p.

CAMACHO, F.P.; SOUZA-CONCEIÇÃO, J.M. **Distribuição espaço-temporal da clorofila A e das variáveis ambientais em praias estuarinas da ilha de São Francisco do Sul (Baía da Babitonga, sul do Brasil).** *Bol. Téc. Cient. CEPENE, Tamandaré*, 2007. (15)2: 9-16.

CAMERON W.M., PRITCHARD D.W. **The sea: ideas and observations on progress in the study of the seas.** *Estuaries.* In: HILL MN (Ed.), *Interscience*, 1963. 306-324.

CAMPOS, A.V. **Caracterização morfológica e sedimentar do substrato das baías norte e sul (SC) com base em técnicas de análise espacial.** *Dissertação (Mestrado)*. Florianópolis, UFSC, 2011.

CARVER, R.E. **Settling analysis. Procedures in sedimentary petrology.** *New York: WileyInterscience*, 1971. p. 427-452.

CAVALCANTE, D.F.; DAVI, D.M.B.; ABREU, ; OLIVEIRA, M.R.F.; ROMÃO, A.L.E.; SOARES, D.W.F.S. **Remoção de metais pesados de efluentes da indústria têxtil utilizando biomassa residual como adsorvente.** *Anais da Mostra de Pesquisa em Ciência e Tecnologia*, 2017.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables.** *Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1999, update 2001.

CHANG, R., GOLDSBY, K.A. **Metalurgia e a química dos metais.** *Química, Editora McGraw Hill*, 11ª edição, 2013.

CHESTER, R.; JICKELLS, T.D. **Marine Geochemistry.** *Oxford: Wiley-Blackwell*, 2012. Ed.3

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - **Resolução CONAMA N° 454, de 1º de Novembro de 2012.**

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Mapa Geológico do Estado de Santa Catarina.** *Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral*, 2014.

COSTA, A.L.B.; LIMA, L.G.; PARISE, C.K.; SANTOS, J.H.S.; SANTOS, A.L.S.; CARVALHO NETO, F.C. **Reconstituição paleogeográfica do quaternário no estuário do Rio Santo Antônio, Ilha do Maranhão - Brasil.** *Geosciences*, 2019. (38)1:117-130.

COSTA, B.V.M. **Distribuição da Matéria Orgânica em sedimentos superficiais de um estuário tropical hipereutrofizado (Bacia do Pina - PE, Brasil).** *Tropical Oceanography*, 2018. (46)2:25-47.

COSTA, E.S.; GRILO, C.F.; WOLFF, G.A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R.C.L.; SÁ, F.; NETO, R.R. **Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil).** *Regional Studies in Marine Science*, 2016. 6:49-61.

CREMER, M.J.; MORALES, P.R.D.; OLIVEIRA, T.M.N. **Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga**. Univille/Joinville, 2006. 256 p.

CREMER, M.J.; SARTORI, C.M. **Tartarugas marinhas no litoral norte de Santa Catarina**. *Revista Univille*, 2009. 14(2): 57-63.

DASKALAKIS, K.D., O'CONNOR, T.P. **Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States**. *Environmental Science and Technology*, 1995. 29: 470-477.

DAY JR, J.W.; YANEZ-ARANCIBIA, A.; KEMP, W.M.; CRUMP, B.C. **Introduction to estuarine ecology**. In: Day Jr, J.W.; Yanez-Arancibia, A.; Kemp, W.M.; Crump, B.C. *Estuarine ecology*. New Jersey: Wiley-Blackwell. 2013. 1-18.

DE GIETER, M.; ELSKENS, M.; BAEYENS, W. **Fluxes and major transport routes of Arsenic in the Scheldt estuary**. *Marine Chemistry*, 2005. 95:15-30.

DEMORI, J. **Análise histórica da contaminação por metais pesados na Baía da Babitonga - SC**. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2008. 94p.

DESTEFANI, A. **Avaliação de riscos ecológicos associados aos sedimentos acumulados no Canal do Linguado sul (Baía de Babitonga – SC)**. *Tese (Doutorado)* Universidade do Vale do Itajaí, Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar, 2017.

DUFFUS, J.H. **Heavy Metal - A Meaningless Term?** *Pure and Applied Chemistry*, 2002. 74, 793-807.

ENGEL, F.; BÖHM, R.; SILVEIRA, M.D.; DELL'AGNOLO, E.; POLETTE, M. **O Canal do Linguado da Baía da Babitonga/SC: uma retrospectiva através da história e considerações sobre uma possível reabertura**. *Geosul, Florianópolis*, 2017. 32(65) 87-101.

FACHI, J., BUCKMANN, M.F.Y., ROSMAN, P.A., ROSMAN, P.C.C. **Baía da Babitonga - SC**. *Projeto Baías do Brasil*, 2018. Disponível em <[http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel\\_baia\\_babitonga.html](http://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_baia_babitonga.html)> acesso em 04/01/2023

FAIRBRIDGE, R. W. **The Estuary: its Definition and Geodynamic Cycle.** *In: Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, E. Olausson & I. Cato (Eds.), Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York., 1980. 1-35.

FATMA - Fundação de Amparo e Tecnologia e ao Meio Ambiente. **Diagnóstico Preliminar Presença de metais pesados na Baía de Babitonga.** Florianópolis, FATMA, 1981.

FATMA - Fundação de Amparo e Tecnologia e ao Meio Ambiente. **Presença de metais pesados na Baía de Babitonga - Segunda Campanha.** Florianópolis, FATMA, 1982.

FATMA - Fundação de Amparo e Tecnologia e ao Meio Ambiente. **Presença de metais pesados na Baía de Babitonga.** Florianópolis, FATMA, 1985.

FATMA - Fundação de Amparo e Tecnologia e ao Meio Ambiente. **Atlas ambiental da região de Joinville : complexo hídrico da Baía da Babitonga.** Florianópolis, FATMA, 2002.

FILZMOSER, P.; GARRETT, R.G.; REIMANN, C. **Multivariate outlier detection in exploration geochemistry.** *Comput. Geosci.*, 2005. 31:579-587.

FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. **Análise microgranulométrica - Malvern e Sedigraph.** *In: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI*, 2007. p. 101-122.

FRANÇOZO, M.O.; OLIVEIRA, T.M.N.; RESSEL, K. **Análise da presença de metais pesados e sua toxicidade nos sedimentos do Rio Cachoeira – Joinville/SC.** *IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, 2014.

FRY, B.; SHERR, E.B.  **$\delta^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems.** *Contrib. Mar. Sc.*, 1984. 27:13-47.

GERÊNCIA DE QUALIDADE E MEIO AMBIENTE. **Estudo de Impacto de Vizinhança. Empreendimento: Estação de Tratamento de Esgoto Jarivatuba, bairro Ulysses Guimarães em Joinville/SC.** *Prefeitura de Joinville*, 2021. 17-20.

GERHARDINGER, L.C.; BERTONCINI, A.A.; HOSTIM-SILVA, M.; MEDEIROS, R.P.; MARENZI, R.C. **Local Ecological Knowledge on the Goliath Grouper *Epinephelus itajara*.** *Neotrop. Ichthyol.*, 2006. 4: 441-450.

GERHARDINGER, L.C.; HERBST, D.F.; CARVALHO, F.G.; FREITAS, R.R.; VILANOVA, D.; CUNHA, S.; CREMER, M.J.; PFUETZENREUTER, A.; HAAK, L. **Diagnóstico socioambiental do Ecossistema Babitonga.** *Revista CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha*, 2021. 10: 176p.

GOMES, L.S.; FURTADO, A.C.R.; SOUZA, M.C. **A Sílica e suas Particularidades.** *Rev. Virtual Quim.*, 2018. (10)4:22p.

GONÇALVES, M.L.; ZANOTELLI, C.T.; OLIVEIRA, F.A. **Diagnóstico e prognóstico das disponibilidades e demandas hídricas do Rio Cubatão do Norte – Joinville – Santa Catarina.** *Joinville, SC. UNIVILLE*, 2006. 50-52.

GOODELL, B.; MERRICK, P.; JELLISON, J.; QIAN, Y. **Marine borer degradation of treated and untreated parallel strand lumber panels.** *Forest Products Journal*, 2007. (57)4:72-76.

GROSE, A.V.; HILLEBRANT, C.C.; CREMER, M.J. **Diversidade e abundância sazonal da avifauna em duas planícies de maré no estuário da Baía Babitonga, norte de Santa Catarina.** *Iheringia Ser. Zool.*, 2013. 103(1):5-11.

GUADAGNIN, F.; CHEMALE JR., F.; DUSSIN, I.A.; JELINEK, A.R.; SANTOS, M.N.; BORBA, M.L.; JUSTINO, D.; BERTOTTI, A.L.; ALESSANDRETTI, L. **Depositional age and provenance of the Itajaí Basin, Santa Catarina State, Brazil: Implications for SW Gondwana correlation.** *Precambrian Research*, 2010. 180, 156-182.

HAMMER, O.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. **PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis.** *Palaentologia Electronica*, 2021.(4)1:9p.

HARTMANN L.A.; SANTOS J.O.S.; MCNAUGHTON N.J.; VASCONCELLOS, M.A.Z.; SILVA, L.C. **Ion Microprobe (SHRIMP) dates complex granulite from Santa Catarina, southern Brazil.** *Anais da Acad Bras de Ciênc.* 2000. 72:559–572.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina*, 2006, 175p.



HOBSON, K.A., WELCH, H.E. **Determination of trophic relationships within a high arctic marine food web using delta-C-13 and delta-N-15 analysis.** *Mar. Ecol. Progress Series*, 1992. 84:9-18.

HORN, N.O.; DIEHL, F.L. **Geologia da planície costeira de Santa Catarina.** *Alcance*, 1994. 1(1):95-102.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo 2010.** Disponível em < [IBGE | Censo 2010](#) > Acessado em 11/04/2021.

ICMBIO. **Atlas dos Manguezais do Brasil.** *Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade*, 2018. 176 p.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MEDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES.** *Quim. Nova*, 2004. 27:378.

KABATA-PENDIAS, A., ADRIANO, D.C. **Trace metals.** *Soil amendments and environmental quality*, 1995. 139-167.

KIM, B.S.M.; SALAROLI, A.B.; FERREIRA, P.A.L.; SARTORETTO, J.R.; MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. **Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 2016. 103:333-338.

KIM, B.S.M.; BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; SIEGLE, E.; OLIVEIRA, R.; ALCÁNTARA-CARRIÓ, J.; FIGUEIRA, R.C.L. **Organic and inorganic contamination in sediments from Araçá Bay, São Sebastião, Brazil.** *Ocean and Coastal Management*, 2018. (164)1:42-51.

KIM, B.S.M.; ANGELI, J.L.F.; FERREIRA, P.A.L.; MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. **A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 2019. 143:72-80.

KOEHNTOPP, P.I.; MELLO, Y.R.; MAGNA, D.J.; SIMM, M.; BALDO, W.; VIEIRA, C.V. **Caracterização climatológica na Baía Babitonga - parâmetros climáticos e meteorológicos - pluviosidade, temperatura e ventos.** *Revista CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha*, 2021.

- KUKURUGYA, F.; VINDT, T.; HAVLÍK, T. **Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: thermodynamic and kinetic aspects.** *Hydrometallurgy*, 2015. 154:20-32.
- LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. **A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material.** *Earth-Science Reviews*, 2006. 75: 29-57.
- LIBES, S.M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**, Academic Press, 2009. Ed.2 928p.
- LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; SÜPP, V.; ROBERGE, F.D.; BARRERA, P.B. **Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) Pelo Método Tessier.** *Química Nova*, 2001. 24:734.
- LINDBERG, S.E., HARRISS, R.C. **Mercury–organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water.** *Environ Sci Technol*, 1974. 8:459–462.
- LONG, E.R. **Degraded sediment quality in US estuaries: a review of magnitude and ecological implications.** *Ecol. Appl.*, 2000. 10:338-349.
- LONG, E.R.; FIELD, L.J.; MACDONALD, D.D. **Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines.** *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998. 17:714-727.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. **Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentration in Marine and Estuarine Sediments.** *Environmental Management*, 1995. 19(1):81-97.
- LORING, D.H., RANTALA, R.T.T. **Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter.** *Earth Science Reviews*, 1992. 32:238-282.
- MACDONALD, D.D.; CARR, R.S.; CALDER, F.D.; LONG, E.R.; INGERSOLL, C.G. **Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastalwaters.** *Ecotoxicology*, 1996. (5)4:253-278.
- MAHIQUES, M.M., HANEETH, T.J., MARTINS, C.C., MONTOYA-MONTES, I., ALCÁNTARA-CARRIÓ, J., FIGUEIRA, R.C., BÍCEGO, M.C. **Mud depocentres on**

**the continental shelf: A neglected sink for anthropogenic contaminants from the coastal zone.** *Environ. Earth Sci.*, 2016. 75: 44p.

MAPA DE CONFLITOS. SC – **Comunidades tradicionais e meio ambiente ainda sofrem com derramamento de óleo.** Disponível em: <[SC – Comunidades tradicionais e meio ambiente ainda sofrem com derramamento de óleo – Mapa de Conflitos Envolvendo Injustiça Ambiental e Saúde no Brasil \(fiocruz.br\)](#)> Acesso em 15/03/2021.

MARTIN, L.; SUGUIO, K. **Ilha Comprida: um exemplo de ilha-barreira ligado às flutuações do nível marinho durante o Quaternário.** *Anais Congresso Brasileiro de Geologia*, 1978. 2: 905-912.

MARTINS, C.C.; BÍCEGO, M.C.; FIGUEIRA, R.C.L.; ANGELLI, J.L.F.; COMBI, T.; GALLICE, W.C.; MANSUR, A.V.; NARDES, E.; ROCHA, M.L.; WISNIESKI, E.; CESCHIM, L.M.M.; RIBEIRO, A.P. **Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil).** *Science of the Total Environment*, 2012. 417:158–168.

MARTINS, C.C.; CABRAL, A.C.; BARBOSA-CINTRA, S.C.T.; DAUNER, A.L.L.; SOUZA, F.M. **An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil).** *Environmental Pollution*, 2014. 188:71-80.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A. **Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils.** *Environ. Pollut.* 2001, 111, 429.

MATTIAS, J.L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina.** *Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria*, 2006. 164p.

MELLO, Y.R.; SIMM, M.; VIEIRA, C.V. **Características físicas da Bacia Hidrográfica do Rio Cachoeira, Joinville (SC).** *Acta Biológica Catarinense*, 2017. 4(3):5-17.

MELO, G.; ROLDÃO, H.; BARROS FILHO, J.E.; RUFINO, C.L.; PIRES, E. **Licenciamento Ambiental Portuário: Avaliação dos programas ambientais na Baía Babitonga - Santa Catarina.** *Revista Metodologias e Aprendizado*, 2021. 4:18-32.

MEYERS, P.A. **Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter.** *Chemical Geology*, 1994. 114:289-302.

MEYERS, P.A. **Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes.** *Organic Geochemistry*, 1997. 27: 213-250.

MONTE, C.N.; RODRIGUES, A.P.C.; FREIRE, A.S.; SANTELLI, R.E.; MACHADO, W. **Metal Bioavailability in Contaminated Estuarine Sediments from a Highly-Impacted Tropical Bay.** *Rev. Virtual Quim.*, 2017. 9 (5), 2007-2016.

MPF - Ministério Público Federal. **Estudo de Reconstrução Ambiental.** Disponível em: <[Grupo Pró-Babitonga divulga estudo sobre concentração de metais no Canal do Linguado — Procuradoria da República em Santa Catarina \(mpf.mp.br\)](#)> acesso em 11/03/2022.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários.** Editora EDUSP, 2002.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. Instrução Normativa MMA nº 05/2004, 2004.

MMA/IBAMA - Ministério do Meio Ambiente/Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis - **Reserva de fauna Baía da Babitonga.** Cepsul/Difap/Direc, Brasília, 2007. 25p.

MOBERG, F.; RÖNNBÄCK, P. **Ecosystem services of the tropical seascape: interactions, substitutions and restoration.** In: *Moberg, F. (Ed.), Human Use and Abuse of Coral Reefs Managing for Ecosystem Services and resilience.*, PhD Thesis, Stockholm University, 2001.

MORTENSEN, J.L. **Complexing of Metals by Soil Organic Matter.** *Soil Science Society of America Journal*, 1963. 27: 179-186.

MÜLLER, G. **Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe.** *Mitt. österr. Geol. Ges.*, 1986. 79:107-126.

MUNIZ, P.; MARRERO, A.; BRUGNOLI, E.; KANDRATAVICIUS, N.; RODRÍGUEZ, M.; BUENO, C.; VENTURINI, N.; FIGUEIRA, R.C.L. **Heavy metals and As in surface sediments of the north coast of the Río de la Plata estuary: Spatial variations in pollution status and adverse biological risk.** *Regional Studies in Marine Science*, 2019. 28:100625.

NESBITT, H.W.; MARKOVICS, G. **Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*,. 1997. (61)8:1653-1670.

NICHOLS, M.M.; BIGGS, R.B. **Estuaries.** In: Davis Jr., R.A. (Ed.). *Coastal sedimentary environments*. New York, John Wiley and Sons, 1985. 465pp.

OLIVEIRA, E.A.; MENDONCA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R.; MACEDO, A.C.O.; AMARAL, G.A. **Caracterizacao geoquimica da contaminacao por petroleo e seus derivados na Baia de Guanabara, RJ.** *3º Congresso Brasileiro de Petroleo e Gas – IBP, Salvador, Bahia, 2005.*

OLIVEIRA, F.A. **Estudo do aporte sedimentar em suspensão na Baía da Babitonga sob a óptica da geomorfologia.** *Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, 2006.*

OLIVEIRA, M.S.C.; HORN FILHO, N.O. **De Guaratuba a Babitonga: uma contribuição geológico-evolutiva ao estudo da espacialidade dos sambaquianos no litoral norte catarinense.** *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, 2001. 11:55-75.

OLIVEIRA, T.M.N.; TURECK, C.R.; BASSFELD, J.; FARIA, J.; BRASIL, K.E; TORRENS, B.M.O. **Integridade ambiental da Baía da Babitonga: características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicidade.** In: Cremer, M.J.; Moralese, P.R.D.; Oliveira, T.M.N. *Diagnóstico ambiental da Baía da Babitonga*. Joinville: Ed. Univille, 2006. p. 2080.

OUSTADAKIS, P.; TSAKIRIDIS, P.E.; KATSIAPI, A.; AGATZINI-LEONARDOU, S. **Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) – Part I: characterization and leaching by diluted sulphuric acid.** *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 179:1-7.

PASSOS, R.R.; RUIZ, H.A.; CANTARUTTI, R.B.; MENDONÇA, E.S. **Carbono Orgânico e Nitrogênio em agregados de um latossolo vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2007. 31:1109-1118.

PERES, C.S.; ABRAHÃO, A.J. **Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – uma primeira abordagem.** *Química Têxtil, São Paulo: ABQCT*, 1998. 52:22-39.

PLASSARD, F.; WINIARSKI, T.; PETIT-RAMEL, M. **Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies.** *J Contam Hydrol*, 2000. 42:99–111.

PORTAL DE DADOS ABERTOS DO ESTADO DE SANTA CATARINA. Disponível em <[Conjuntos de dados - Dados Abertos SC](#)>

PRAHL, F.G.; MUEHLHAUSEN, L.A.; ZAHNLE, D.L. **Further evaluation of longchain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988. 52(9) 2303-2310.

PRITCHARD, D.W. **Estuarine Circulation Patterns.** Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 1955. 81:1-11.

PROBIO. Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira. **Áreas Prioritárias Para a Conservação, Utilização Sustentável e Repartição de Benefícios da Biodiversidade Brasileira.** PROBIO. Ministério do Meio Ambiente, 2003. 301p.

ROBERTS, D.A. **Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments.** *Environ Int*, 2012. (40) 230-43.

RODRIGUES, A.M.T. **Diagnóstico socioeconômico e a percepção ambiental das comunidades de pescadores artesanais do entorno da Baía Babitonga (SC): um subsídio ao gerenciamento costeiro.** *Dissertação de Mestrado, Engenharia Ambiental, UFSC, Florianópolis*, 2000. 260p.

RODRIGUES, A.M.T.; ANDRADE, A.B.; FERREIRA, E.C.; GONCHOROSKY, J. **Reserva da Babitonga.** *CEPSUL, CMA, Sul, FURG, UNIVILLE, VidaMar*, 2005.

RODRIGUES, S.K.; ABESSA, D.M.S.; MACHADO, E.C. **Geochemical and ecotoxicological assessment for estuarine surface sediments from Southern Brazil.** *Marine Environmental Research*, 2013. 91:68-79

ROHATGI, N.; CHEN, K.Y. **Transport of trace metals by suspended particulates on mixing with sea water.** *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 1975. 47 (9) 2298-2316.

ROSA, L. **Ecotoxicologia como ferramenta para o estudo do uso do habitat por tartarugas-verdes juvenis (*Chelonia mydas*) na costa sudeste-sul do Brasil.** *Tese de*

*Doutorado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2016. 201p.*

RULLKÖTTER, J. **Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis.** *Marine Geochemistry*, 2006. 125-168.

SANTORE, R.C.; DI TORO, D.M.; PAQUIN, P.R.; ALLEN, H.E.; MEYER, J.S. **Biotic ligand model of the acute toxicity of metals - Application to acute copper toxicity in freshwater fish and Daphnia.** *Environ Toxicol Chem*, 2001. 20:2397–2402.

SILVA, L.F. **Alterações morfodinâmicas no Canal do Linguado pela remoção do dique que o separa da Baía Da Babitonga (SC).** (*Tese de Doutorado*) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, 2011. (4) 41-43.

SINGH, M.; MÜLLER, G.; SINGH, I.B. **Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganca Plain, India.** *Water Air Soil Pollut.*, 2002. 141:35-54.

SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; MAHIQUES, M.M., APRILE, F.M. **Determinação da Matéria Orgânica e razões C/N e C/S em sedimentos de fundo do estuário de Santos - SP/Brasil.** *Arq. Ciên. Mar*, 2006. 39:18-27.

SMITH, L.A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C.C.; TIXIER JR, J.S.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R.; ROYER, M.D. **Remedial options for metals contaminated sites.** *New York: CRC Press*, 1995. 17-33.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. **Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls.** *Geoderma*, 1996. (74)1:65-105.

SOUZA-CONCEIÇÃO, J.M.; SPACH, H.L.; COSTA, M.D.P.; BORDIN, D. **Variação espaço-temporal do icteoplâncton em praias estuarinas da baía da Babitonga, Santa Catarina, Brasil.** *Biotemas*, 2013. 26(2):129-141.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry.** *Academic Press, Elsevier Science*, 2003. 2:352 p.

SUTHERLAND, R.A. **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii.** *Environ Geol*, 2000. 39(6):611–627

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.** *New York, London, Sydney, Toronto, Wiley-Interscience, 1970, 583 p.*

SZEFER, P.; GLASBY, G.P.; KUNZENDORF, H. **Annotated record of the detailed examination of Mn deposits from the Polish EEZ and the Gulf of Bothnia. PANGAEA.** *In: Szefer, P. et al. (1998): The distribution of rare earth and other elements and the mineralogy of the iron oxyhydroxide phase in marine ferromanganese concretions from within Slupsk Furrow in the southern Baltic. Applied Geochemistry, 1998. 13(3), 305-312.*

TAYAB, M.R. **Environmental impact of heavy metal pollution in natural aquatic systems.** *Tese de Doutorado, University of west London, 1991. 171p.*

TAYLOR, J.K. **Quality assurance of chemical measurements.** *1st ed. Lewis Publishers. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1987. 328 p.*

TCHOUNWOU, P.B., YEDJOU, C.G., PATLOLLA, A.K., SUTTON, D.J. **Heavy metal toxicity and the environment.** *In: Molecular, clinical and environmental toxicology, Environmental Toxicology. Luch, A. (Ed.). Springer, New York, USA, vol 3, 2012. 133-164p.*

TOLEDO, M.C.M. **Intemperismo e Pedogênese.** *In: Geologia: Ambiente na Terra. Licenciatura em ciências - USP/Univesp, 2016. 134-157.*

TOMLINSON, D.L.; WILSON, J.G.; HARRIS, C.R.; JEFFREY, D.W. **Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index.** *Helgoländer Meeresun., 1980. 33: 566-575.*

TOMKINS, A.G.; FROST, B.R.; PATTISON, D.R.M. **Arsenopyrite melting during metamorphism of sulfide ore deposits.** *The Canadian Mineralogist, 2006. (44)5:1045–1062.*

TRAMONTE, K.M.; FIGUEIRA, R.C.L.; FERREIRA, P.A.L.; RIBEIRO, A.P.; BATISTA, M.F.; MAHIQUES, M.M. **Environmental availability of potentially toxic elements in estuarine sediments of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil.** *Marine Pollution Bulletin, 2016. 103:260-269.*



TREVIZANI, T.H.; DOMIT, C.; TRAMONTE, K.M.; MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. **Metals in sediments as indicators of anthropogenic impacts in estuaries of south-southeast Brazil.** *Journal of Sedimentary Environments*, 2021. 6:417–430.

TRUCCOLO, E.C.; SCHETTINI, C.A.F. **Marés Astronômicas na Baía na Babitonga, SC.** *Notas Téc. Facimar*, 1999. 3: 57-66.

TRUCCOLO, E.C.; SCHETTINI, C.A.F. **Condições meteo-oceanográficas costeiras na região do estuário do rio Itajaí-Açú,** In: *Joaquim Olinto Branco; Maria José Lunardon-Branco & Valéria Regina Bellotto (Org.). Estuário do Rio Itajaí-Açú, Santa Catarina: caracterização ambiental e alterações antrópicas. Editora UNIVALI, Itajaí, SC., 2009. 75-90p.*

TURECK, C.R.; OLIVEIRA, T.M.N.; CREMER, M.J.; BREITER, R.; NEESSE, T.; TORRENS, B.M.O.; MARCUSSI, A.; AMARAL, E.B. **Avaliação do crescimento em *Crassostrea gigas* (molusca, bivalve) cultivadas na Baía da Babitonga, litoral norte do Estado de Santa Catarina.** *Joinville: Univille*, 2002. 1-15p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.** *Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Method 200.7, Ohio*, 1994.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance:technical background document.** *EPA, Office of Solid Waste and Emergenc Response, Washington DC* 1996. 168p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States.** *National Sediment Quality Survey. Office of Science and Technology, EPA-823-R-04-007, BZB23, Washington DC*, 2004.

USEPA- United States Environmental Protection Agency. **Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Revision 3.** 2007.

VAIPHASA, C.; SKIDMORE, A.K.; BOER, W.F. **A post-classifier for mangrove mapping using ecological data.** *ISPRS Journal of Photogrammetry & Remote Sensing*, 2006. 61, 1–10.

- VAZ, C.; KLEINE, T.; TORTELLI, T.S.; BÖHM, R.F.S.; SPITZNER, E.C.; GONÇALVES, R.A.; BARROS, V.G.; SIMM, M.; OLIVEIRA, T.M.N.; MATIAS, W.G. **Assessment of chronic toxicity in water samples from the Babitonga Bay - South of Brazil - Using transgenerational testing with *Mysidopsis juniae*.** *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013. (22)7:1967-1976.
- VIEIRA, C.V.; HORN FILHO, N.O.; BONETTI C.V.D.H.C.; BONETTI, J. **Caracterização morfosedimentar e setorização do complexo estuarino da Baía da Babitonga/SC.** *Boletim Paranaense de Geociências*, 2008. n. 62-63, p. 85-105.
- VIEIRA, C.V.; HORN FILHO, N.O. **Paisagem marinha da baía da Babitonga, nordeste do Estado de Santa Catarina.** *Revista Brasileira de Geografia Física*, 2017. (10) 5: 1677-1689.
- WANG, J.; YAMADA, O.; NAKAZATO, T.; ZHANG, Z.; SUZUKI, Y.; SAKANISHI, K. **Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence.** *Fuel* 87:(10–11)2211–2222.
- WEDEPOHL, K.H. **The composition of the continental crust.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995. 59(7)1217-1232.
- WEI, G.; LIU, Y.; LI, X.; SHAO, L.; LIANG, X. **Climatic impact on Al, K, Sc and Ti in marine sediments: evidence from ODP Site 1144, South China.** *SeaGeochemical Journal*, 2003. 37:593-602.
- XAVIER, W.G.; MAIA, A.G. **A Baía da Babitonga e a formação sócio-espacial do norte e nordeste catarinense.** *V Seminário da Associação Nacional de Pesquisa e Pós-Graduação em Turismo, Belo Horizonte, MG*, 2008.
- ZOLLER, W.H.; GLADNEY, E.S.; DUCE, R.A. **Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the south pole.** *Science*, 1974. (80)183:198-200.

**APÊNDICE A. Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT), razões C/N e isotópica de Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) da Baía da Babitonga.**

<b>Amostra</b>	<b>%COT</b>	<b>%NT</b>	<b>C/N</b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}</math>(‰)</b>
# 1	0,17	0,0313	5,57	-25,243
# 2	3,78	0,2906	13	-24,695
# 3	3,39	0,3974	8,53	-24,791
# 4	1,66	0,1923	8,64	-23,796
# 5	2,22	0,2157	10,31	-25,098
# 6	2,1	0,1235	17	-24,148
# 7	2,33	0,1312	17,77	-24,991
# 8	0,49	0,0595	8,18	-24,462
# 9	0,44	0,0681	6,53	-23,958
# 10	2,06	0,1888	10,94	-24,799
# 11	2,56	0,2187	11,69	-25,284
# 12	0,41	0,058	7,13	-24,91
# 13	2	0,1685	11,86	-24,757
# 14	0,2	0,0474	4,15	-25,491
# 15	0,27	0,037	7,24	-24,716
# 16	0,46	0,0627	7,26	-25,151
# 17	2,78	0,2807	9,91	-25,086
# 18	2,04	0,1611	12,67	-25,874
# 19	3,31	0,226	14,66	-25,276
# 20	0,63	0,086	7,33	-24,552
# 21	0,61	0,0653	9,38	-24,75
# 22	0,5	0,073	6,9	-25,557
# 23	0,09	0,0158	5,93	-26,084
# 24	0,45	0,0393	11,37	-25,346
# 25	0,39	0,0486	8,04	-24,063
# 26	1,91	0,1909	10,02	-24,913
# 27	1,81	0,1116	16,18	-24,794
# 28	1,83	0,1718	10,63	-24,751
# 29	0,38	0,056	6,86	-24,903
# 30	0,24	0,0447	5,26	-23,339
# 31	0,38	0,0565	6,68	-29,629
# 32	0,37	0,0459	8,07	-25,691
# 33	0,27	0,0384	7,11	-25,041
# 34	0,99	0,0859	11,5	-23,817
# 35	0,28	0,0414	6,72	-24,526
# 36	0,81	0,0942	8,64	-24,993
# 37	1,4	0,1856	7,53	-24,677
# 38	1,03	0,0975	10,56	-24,466
# 39	0,26	0,1382	1,87	-25,18

<b># 40</b>	0,9	0,0992	9,4188	-24,461
<b># 41</b>	0,93	0,0878	10,4411	-24,515
<b># 42</b>	1,08	0,1012	11,217	-25,051
<b># 43</b>	1,2	0,0879	12,8988	-23,95
<b># 44</b>	0,58	0,0691	8,5019	-24,147
<b># 45</b>	0,27	0,043	6,5135	-25,101
<b># 46</b>	0,24	0,0384	6,2255	-23,589
<b># 47</b>	0,85	0,0709	13,796	-25,648
<b># 48</b>	0,12	0,0186	6,2907	-23,074
<b># 49</b>	0,42	0,0609	6,901	-23,485
<b># 50</b>	0,26	0,043	6,0842	-24,598

---

**APÊNDICE B. Formação Suite Morro Inglês (adaptada de CPRM (2014)) e Fator de Enriquecimento (FE) de Arsênio da Baía da Babitonga.**

