



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Iara Martins Matos Moreira Clemente

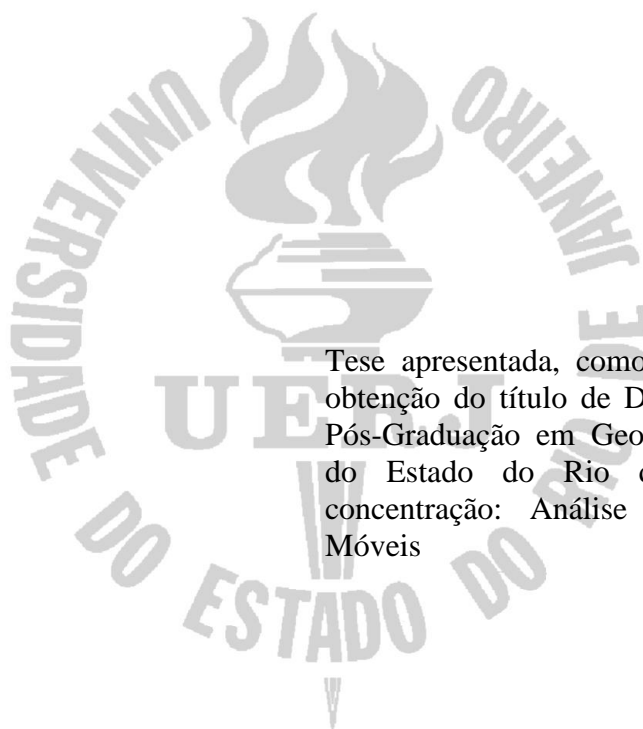
**Estudos geoquímicos e bioecológicos dos foraminíferos bentônicos da Ria
de Aveiro, Portugal**

Rio de Janeiro

2015

Iara Martins Matos Moreira Clemente

**Estudos geoquímicos e bioecológicos dos foraminíferos bentônicos da Ria de Aveiro,
Portugal**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias e Faixas Móveis

Orientadores: Prof.^a Dra. Maria Antonieta da Conceição Rodrigues

Prof. Dr. Lazaro Luiz Mattos Laut

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

C626 Clemente, Iara Martins Matos Moreira.
Estudos geoquímicos e bioecológicos dos foraminíferos bentônicos da Ria de Aveiro, Portugal / Iara Martins Matos Moreira Clemente. – 2012.
151 f. : il..

Orientadora: Maria Antonieta da Conceição Rodrigues.
Co-orientador: Lazaro Luiz Mattos Laut
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.
Bibliografia.

1. Foraminífero – Aveiro (Portugal : Distrito) – Teses. 2. Biogeoquímica - Aveiro (Portugal : Distrito) – Teses. 3. Metais Pesados – Teses. 4. Poluição – Aspectos ambientais – Aveiro (Portugal : Distrito) – Teses. I. Rodrigues, Maria Antonieta da Conceição. II. Laut, Lazaro Luiz Mattos. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 593.12:550.47(469.321)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Iara Martins Matos Moreira Clemente

**Estudos geoquímicos e bioecológicos dos foraminíferos bentônicos da Ria de Aveiro,
Portugal**

Tese apresentada, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor, ao Programa de
Pós-Graduação em Geologia, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração:
Análise de Bacias e Faixas Móveis

Aprovada em 27 de fevereiro de 2015.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Maria Antonieta da Conceição Rodrigues (Orientadora)
Faculdade de Geologia da UERJ

Prof. Dr. Lazaro Luiz Mattos Laut (Co-orientador)
Faculdade de Biologia da UNIRIO

Dr. Frederico Sobrinho da Silva
Faculdade de Geologia da UFRJ

Dr. Luiz Francisco Fontana
Faculdade de Geologia da UFRJ

Prof.^a Dra. Maria Virginia Martins
Faculdade de Geologia da UERJ

Prof. Dr. Egberto Pereira
Faculdade de Geologia da UERJ

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

À minha família pelo apoio incondicional durante esta trajetória e, principalmente às minhas filhas que são a essência de tudo.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria Antonieta da Conceição Rodrigues, pela confiança no trabalho realizado, apoio e acima de tudo pela enorme paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lazaro Luiz Matos Laut pelo apoio, treinamento, preocupação e amizade.

Ao Dr. Frederico Sobrinho da Silva e ao Dr. Luiz Fontana do Laboratório de Palinofacies e Fácies Orgânicas - LAFO - da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ por estarem sempre presentes ao longo dessa caminhada, pelas conversas, apoio e amizade.

Ao Professor Dr. Egberto Pereira pelas análises do EDS, por liberar o laboratório de geoquímica para o processamento das amostras, pela confiança e por todo apoio.

À professora Dr.^a Maria Virginia Martins por todo apoio durante o desenvolvimento do projeto e à Dr.^a Cristina Bernardes pelo apoio nas coletas.

Ao CNPq pelo recurso financeiro fornecido pelo projeto: Bioestratigrafia, Ecologia e Paleoecologia de Foraminíferos dos sistemas lagunares de Sepetiba (Brasil) e Aveiro (Portugal) - (processo 401803/2010) aprovado segundo o Edital 32/2010.

À CAPES pela concessão da Bolsa.

À Universidade de Aveiro por todo apoio logístico, assim como aos seus funcionários por toda colaboração durante as coletas e preparação das amostras.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Análise de Bacias e Faixas Móveis da UERJ, bem como seu corpo técnico.

À amiga Vanessa Laut pelo incentivo, pelos anos de parceria e pela amizade que resiste à distância.

À amiga Anita Pinto pela ajuda, conversas e paciência no decorrer deste trabalho.

À amiga Inês que tem acompanhado minha trajetória desde o início, me apoiando em momentos difíceis e sempre me incentivando a crescer profissionalmente.

Aos amigos Cintia, Taíse, Carolina, Flavia Santos, Jorge, Heloísa, Flávia, Larissa, Thalita e Marcelo Buzzina pela paciência, colaboração, conversas e incentivo em todos os momentos de desespero.

À Aida, minha avó, pelo amor, pelas orações e por ser sempre um exemplo de luta e superação de vida.

À Larissa e Luana, minhas filhas, que foram à essência da perseverança deste trabalho, pois o apoio incondicional e o sacrifício delas, pela ausência da mãe em situações complicadas, serviram como alavanca para superar todos os problemas.

Ao Rodrigo pelo apoio, parceria, paciência nos momentos de choro e desânimo, pelo amor e cuidado dedicados a mim.

Aos meus Pais que, mais do que amor, apoio e paciência, me ensinaram a nunca desistir demonstrando que o impossível é somente incompreensão da realidade.

À Deus por me guiar nos momentos mais difíceis e permitir a conclusão de mais uma etapa.

O que a mente (...) pode conceber ela pode conseguir.

M. Clement Stone

RESUMO

CLEMENTE, Iara Martins Matos Moreira. **Estudos geoquímicos e bioecológicos dos foraminíferos bentônicos da Ria de Aveiro, Portugal.** 2015. 151 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

A Ria de Aveiro é uma laguna costeira localizada a noroeste da costa portuguesa, constituindo uma área bastante impactada por ação antrópica. Apesar das medidas adotadas, diversas indústrias da região são ainda responsáveis pelo despejo de efluentes na laguna. Objetivando a caracterização da qualidade ambiental do sedimento e seus efeitos na população de foraminíferos bentônicos, foram analisados parâmetros físico-químicos, granulométricos, mineralógicos (teores de pirita), geoquímicos (concentrações de Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, S e Zn) e bioquímicos: carbono orgânico total (COT), teores de carboidratos (CHO), lipídeos (LIP), proteínas (PTN) e total de biopolímeros (TBP), além de análises ecotoxicológicas nas carapaças de 53 estações amostrais. O índice de carga poluente (LPI) foi usado para identificar as zonas mais poluídas por metais considerados tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn). A concentração de biopolímeros permitiu classificar a Ria de Aveiro como ambiente meso-oligotrófico a eutróficos. As concentrações de COT, TBT, LIP, PTN e CHO, assim como a concentração de elementos traço atingiram teores máximos nos locais de baixa hidrodinâmica e em zonas de maior influência antrópica. As áreas eutróficas localizam-se a norte do Canal de Ovar, Largo da Coroa (maiores concentrações de Zn), Largo do Laranjo (altas concentrações de As), Cidade de Aveiro (valores mais elevados de Pb e Cu) e zonas portuárias (aumento dos teores de Cu). As espécies de foraminíferos dominantes e constantes em todos os locais estudados foram *Ammonia tepida* e *Haynesina germanica*. Os resultados apresentados não discriminam grupos em função da qualidade da matéria orgânica (biopolímeros), já que esses estão principalmente associados à quantidade de COT. Entretanto, nos locais mais eutrofizados, onde são registrados os teores mais elevados de elementos traço tóxicos, as associações de foraminíferos são constituídas, sobretudo por espécies oportunistas como *A. tepida*, *Ammonia parkinsoniana* e *Criboelphidium excavatum*. Estas espécies parecem ser tolerantes a outras variáveis ambientais causadoras de estresse, como baixa oxigenação do sedimento e variações significativas de salinidade. Nas zonas mais impactadas a densidade de foraminíferos reduz assim como a sua diversidade. Para as análises ecotoxicológicas, de concentração de metais na carapaça, foi escolhida *A. tepida* por seu potencial para biomonitoramentos. As análises indicaram acumulação de elementos traço nas testas. Pode-se constatar que a hidrodinâmica associada ao tipo de alimento são os fatores que promovem uma bioacumulação e como consequência uma biomagnificação. A presença de anomalias nas testas nem sempre estiveram vinculadas à poluição por metais. Esse estudo também demonstrou que não existe uma proporção direta dos níveis de concentração de metais pesados no sedimento com as concentrações encontradas nas carapaças de foraminíferos. As análises de concentração de metais pesados nas carapaças das assembleias de foraminíferos demonstraram ser eficientes ferramentas na caracterização e monitoramento ambiental.

Palavras-Chave: Foraminíferos. Metais pesados. Poluição. Ria de Aveiro.

ABSTRACT

CLEMENTE, Iara Martins Matos Moreira. **Geochemical and Bioecological studies of benthic foraminifera in the Ria de Aveiro, Portugal.** 2015. 151 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015

Ria de Aveiro is a coastal lagoon located in an area on the north-western coast of Portugal which is heavily impacted by human action. Despite the measures adopted, several industries in the region are still responsible for the discharge of effluents in the lagoon. In order to characterize the environmental quality of the sediment and its effects on the population of benthic foraminifera, the following analyzes were carried out: physical and chemical parameters, grain size, mineralogical (pyrite content), geochemical (Al concentrations, As, Cd, Cr, Cu, Pb, S and Zn) and biochemical: total organic carbon (TOC), carbohydrates (CHO), lipids (LIP), proteins (PTN) and total biopolymers (TBP), and ecotoxicological analyzes of shells at 53 sample stations. The pollution load index (PLI) was used to identify the areas which were most polluted by metals that are considered as toxic (As, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn). The concentration of biopolymers resulted in the classification of Ria de Aveiro as being a meso-oligotrophic to an eutrophic environment. The concentrations of TOC, TBT, LIP, PTN and CHO, as well as the concentration of trace elements reached maximum levels in locations of low hydrodynamics and highly populated areas. Eutrophic areas located to the north of Canal de Ovar, Largo da Coroa (higher concentrations of Zn), Largo Laranjo (high concentrations of As), Cidade de Aveiro (higher values of Pb and Cu) and port areas (increase of Cu). The species of foraminifera which is dominant and constant in all studied locations were *Ammonia tepida* and *Haynesina germanica*. The results presented do not discriminate against groups based on the quality of organic matter (biopolymers), since these are mainly associated with the amount of TOC. However, in the more eutrophic sites, where the highest levels of toxic trace elements are recorded, the foraminifera associations are made, especially by opportunistic species such as *A. tepida*, *Ammonia parkinsoniana* and *Criboelphidium excavatum*. These species appear to be tolerant of other environmental variables that cause stress, such as low oxygenation of sediment and significant variations in salinity. In the most affected areas, the density of foraminifera drops and there is a reduction in its diversity. For ecotoxicological analyzes, concentration of metals in the shell, the chosen species was *A. tepida* for its potential of biomonitoring. Analyses indicated accumulation of trace elements on their foreheads. Thus, it can be seen that the hydrodynamics associated with the type of food are the factors that promote bioaccumulation and the effect of biomagnification. The presence of anomalies on the foreheads was not always linked to metal pollution. This study also demonstrated that there is no direct proportion to concentration levels of heavy metals in sediments at the concentrations found in the shells of foraminifera. The analysis of concentration of heavy metals in the shells of foraminiferal assemblages showed to be useful in the characterization and environmental monitoring.

Keywords: Foraminifera. Heavy metals. Pollution. Ria de Aveiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Perfis estruturais esquemáticos (1 a 10) da Bacia Lusitânica	34
Figura 2 -	Enquadramento Geológico Estrutural da Ria de Aveiro.....	35
Figura 3 -	Localização geográfica e seus principais cursos d'água da Ria de Aveiro.....	38
Figura 4 -	Trecho do rio Vouga.....	40
Figura 5 -	Imagem do Rio Antuã.....	41
Figura 6 -	Imagem do Canal do Ovar.....	42
Figura 7 -	Zonas de proteção de Áreas Naturais.....	43
Figura 8 -	Normais Climatológicas 1981-2010.....	45
Figura 9 -	Imagem de Satélite da Ria de Aveiro.....	46
Figura 10 -	Fotografia aérea da zona central da Ria de Aveiro.....	47
Figura 11 -	O antigo Litoral entre Espinho e o Cabo Mondego segundo carta geológica de Delgado e Choffat. Posições da Barra desde 1200 ate 1756.....	48
Figura 12 -	Mapa demonstrando as diversas fases da evolução da laguna, ao longo dos séculos, que originou a formação da Ria de Aveiro.....	49
Figura 13 -	Fotografia aérea da embocadura da Ria de Aveiro e zona envolvente.....	50
Figura 14 -	Imagem dos campos do fluxo residual de sedimentos na embocadura da Ria de Aveiro.....	53
Figura 15 -	Mapa Amostral da Ria de Aveiro.....	55
Figura 16 -	Aparelho de MEV/EDS.....	61
Figura 17 -	DCA da distribuição dos metais pesados com relação aos fatores abióticos...	72
Figura 18 -	Dendrograma dos metais pesados e fatores abióticos da Ria de Aveiro.....	73
Figura 19 -	Espécies mais abundantes <i>Ammonia tepida</i> (1) e <i>Haynesina germanica</i> (2)...	79
Figura 20 -	Mapa de distribuição do Índice de Shannon da Ria de Aveiro.....	81
Figura 21 -	Mapa de distribuição da fauna viva e morta de foraminíferos da Ria de Aveiro.....	82
Figura 22 -	Análise de agrupamento modo –Q e –R, segundo padrão de distribuição dos foraminíferos na Ria de Aveiro.....	83
Figura 23 -	Mapas de distribuição de salinidade na água (Sal) e teor de finos nos sedimentos (Finos, %) da Ria de Aveiro.....	91
Figura 24 -	Mapas de distribuição dos teores de: Carbono Orgânico Total (COT, %),	

	proteínas (PTN, mg .g ⁻¹), carboidratos (CHO, mg .g ⁻¹), e lipídeos (LIP, mg .g ⁻¹) na Ria de Aveiro.....	91
Figura 25 -	Mapas de distribuição dos teores de Al (%), S (%), Zn (mg/kg), Pb (mg/kg), Cu (mg/kg), As (mg/kg) e piritita (%) na Ria de Aveiro. Também se representam os valores de LPI.....	92
Figura 26 -	Mapas de distribuição dos Índices Biológicos, Densidade de Foraminíferos (n.º/50 ml) e Índice Shannon, na Ria de Aveiro.....	94
Figura 27 -	Mapas de distribuição da percentagem das principais espécies na Ria de Aveiro.....	95
Figura 28 -	Dendrograma de uma seleção de fatores abióticos e bióticos na Ria de Aveiro.....	97
Figura 29 -	DCA de uma seleção de fatores abióticos na Ria de Aveiro.....	98
Figura 30 -	Valores de concentração de Cromo, Manganês e Arsênio nas carapaças.....	110
Figura 31 -	Valores de concentração de Ferro, Níquel, Magnésio, Cobalto, Cobre e Zinco nas carapaças.....	110
Figura 32 -	Valores de concentração de Alumínio, Mercúrio e Chumbo nas carapaças...	111
Figura 33 -	Comparação da distribuição do Cromo nas carapaças e no sedimento.....	112
Figura 34 -	Comparação da distribuição do Manganês nas carapaças e no sedimento.....	113
Figura 35 -	Comparação da distribuição do Arsênio nas carapaças e no sedimento.....	113
Figura 36 -	Comparação da distribuição do Ferro nas carapaças e no sedimento.....	114
Figura 37 -	Comparação da distribuição do Níquel nas carapaças e no sedimento.....	114
Figura 38 -	Comparação da distribuição do Cobre nas carapaças e no sedimento.....	115
Figura 39 -	Comparação da distribuição do Cobalto nas carapaças e no sedimento.....	115
Figura 40 -	Comparação da distribuição do Zinco nas carapaças e no sedimento.....	116
Figura 41 -	Comparação da distribuição do Magnésio nas carapaças e no sedimento.....	117
Figura 42 -	Comparação da distribuição do Alumínio nas carapaças e no sedimento.....	117
Figura 43 -	Comparação da distribuição do Chumbo nas carapaças e no sedimento.....	118
Figura 44 -	Comparação da distribuição do Mercúrio nas carapaças e no sedimento.....	118
Figura 45 -	Análise de agrupamento dos elementos químicos encontrados no sedimento e nas carapaças de foraminíferos bentônicos.....	119
Figura 46 -	DCA dos elementos da carapaça (A) e dos elementos do sedimento (B).....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Indústrias mais importantes localizadas na Cidade de Aveiro, desde o final do século XVIII.....	66
Tabela 2 -	Valores dos dados granulométricos, físico-químicos e bioquímicos da Ria de Aveiro.....	69
Tabela 3 -	Concentração de metais pesados e o Índice de enriquecimento (LPI) nos sedimentos da Ria de Aveiro.....	71
Tabela 4 -	Concentração máxima de compostos inorgânicos no sedimento.....	75
Tabela 5 -	Frequência relativa (%) das espécies da Ria de Aveiro.....	80
Tabela 6 -	Média do Percentual (%) da concentração dos elementos químicos nas carapaças de <i>A. tepida</i> da Ria de Aveiro.....	109
Tabela 7 -	Lista de valores máximos permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para aplicação da resolução.....	122

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL	16
1	METAIS PESADOS	20
1.1	Compostos Inorgânicos	21
1.2	Solubilidade	21
1.3	Contaminação do Ambiente Marinho Costeiro	22
1.3.1	<u>Contaminação do Sedimento do Fundo Fluvial e Marinho</u>	23
1.3.2	<u>Tratamento de Resíduos Contaminados por Metais Pesados</u>	25
1.4	Biodisponibilidade dos Metais	26
1.4.1	<u>Metais Pesados e Foraminíferos</u>	29
2	ÁREA DE ESTUDO GERAL – RIA DE AVEIRO	33
2.1	Contexto Geológico	33
2.1.1	<u>Contexto Geológico Geral</u>	33
2.1.2	<u>Contexto Geológico Regional</u>	35
2.1.3	<u>Ambiente de Sedimentação</u>	37
2.2	Contexto Geográfico	37
2.2.1	<u>Bacias Hidrográficas dos Afluentes da Ria de Aveiro</u>	39
2.2.1.1	Bacia do Rio Vouga.....	39
2.2.1.2	Bacia do Rio Antuã.....	41
2.2.1.3	Bacia do Canal do Ovar.....	42
2.2.2	<u>Zonas de Proteção</u>	42
2.2.3	<u>População e Indústrias</u>	43
2.3	Contexto Climático	44
2.3.1	<u>Temperatura</u>	44
2.3.2	<u>Precipitação</u>	44
2.3.3	<u>Umidade Relativa do Ar</u>	45
2.3.4	<u>Ventos</u>	45
2.4	Geomorfologia da Ria de Aveiro	45
2.5	Evolução Quaternária Morfológica da Ria de Aveiro	47
2.5.1	<u>Hidrodinâmica Lagunar Atual da Ria de Aveiro</u>	51
2.5.2	<u>Perspectivas Futuras da Hidrodinâmica Lagunar da Ria de Aveiro</u>	52

3	MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS	54
3.1	Amostragens	54
3.2	Análises Laboratoriais	54
3.2.1	<u>Metais Pesados no Sedimento</u>	54
3.2.2	<u>Análises granulométricas e mineralógica</u>	56
3.2.3	<u>Análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre</u>	56
3.2.4	<u>Análises de Biopolímeros</u>	57
3.2.4.1	Análises de Proteínas.....	58
3.2.4.2	Análises de Carboidratos.....	58
3.2.4.1	Análises de Lípidios.....	59
3.2.5	<u>Foraminíferos</u>	59
3.2.6	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	60
3.2.7	<u>EDS - Energy Dispersive System</u>	61
3.3	Tratamento Estatístico dos Dados	62
3.3.1	<u>Índices Ecológicos</u>	62
3.3.2	<u>Análises Multivariadas</u>	63
3.3.2.1	Análise de Agrupamento.....	63
3.3.2.2	DCA (Detrendet Correspondence Analysis).....	64
4	ANÁLISE GEOQUÍMICA E BIOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA RIA DE AVEIRO	65
4.1	Introdução	65
4.2	Material e Métodos	67
4.3	Resultados	68
4.4	Discussão	73
4.5	Conclusão	76
5	COMPOSIÇÃO DA ASSEMBLEIA DE FORAMINÍFEROS DA RIA DE AVEIRO	77
5.1	Introdução	77
5.2	Material e Métodos	78
5.3	Resultados	79
5.4	Discussão	83
5.5	Conclusão	85
6	ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇOS, BIOPOLÍMEROS E	

	ASSEMBLEIAS DE FORAMINÍFEROS NA RIA DE AVEIRO – PORTUGAL.....	86
6.1	Introdução.....	86
6.2	Material e Métodos.....	87
6.3	Resultados.....	90
6.4	Discussão.....	98
6.5	Conclusão.....	102
7	ANÁLISE DE METAIS PESADOS NAS CARAPAÇAS DE FORAMINÍFEROS BENTÔNICOS (<i>Ammonia tepida</i>) DA RIA DE AVEIRO, PORTUGAL.....	104
7.1	Introdução.....	104
7.2	Material e Métodos.....	106
7.3	Resultados.....	108
7.4	Discussão.....	120
7.5	Conclusão.....	127
	CONCLUSÃO GERAL.....	129
	REFERÊNCIAS.....	131

INTRODUÇÃO GERAL

Os metais pesados são elementos químicos que ocorrem no ambiente em pequenas concentrações, na ordem de partes por bilhão a partes por milhão como Zn, Cu, Mn, Cd, Cr, Ni, Pb dentre outros. Distribuem-se amplamente nos sistemas aquáticos, em forma de solução, compondo minerais ou ainda adsorvidos a partículas orgânicas e inorgânicas (e.g., ácidos húmicos e argilas), acumulando-se diretamente nos sedimentos de fundo e/ou entrando na cadeia alimentar pelos organismos filtradores e detritívoros (EVANS et al., 2003).

A descarga de elementos traço em ambientes aquáticos está sujeita a diversas interações que podem levar a inúmeras respostas físicas, químicas e biológicas. A interação destes elementos pode se dar através da formação de complexos ou da sua permanência sob a forma dissolvida, podendo, assim, se unir a partículas inorgânicas ou orgânicas por meio de adsorção; pode ocorrer ainda a assimilação por microrganismos. A partir destas interações, o elemento-traço pode sofrer precipitação e/ou sedimentação no fundo do corpo d'água, retornando à forma dissolvida por meio da mineralização, dessorção ou ressolubilização (GUIMARÃES GUILHERME et al., 2005; OLIVEIRA, 2006).

Duffus (2002) averiguou que, nas últimas décadas, o conceito metal pesado foi usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados a contaminações e potencial de toxicidade e ecotoxicidade. Todavia, ao analisar os elementos listados percebeu que existiam diferenças em relação aos textos, provavelmente consequência da evolução da compreensão e do refinamento desse conceito, tendo em vista que novos critérios foram sendo incorporados.

Os impactos ao ambiente e à saúde humana decorrentes do descarte destes metais fizeram com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados à definição de metal pesado. Esses argumentos indicaram a necessidade de uma articulação multi/interdisciplinar de conceitos para melhor descrever a atual compreensão sobre o assunto (LIMA e MERÇON, 2011).

Através do estudo da toxicologia, constatou-se que cada metal pode vir a apresentar um efeito toxicológico específico sobre determinado ser vivo. Além disso, outros fatores, como biodisponibilidade e espécie química, influenciam na toxicidade de um elemento químico (VALLS e LORENZO, 2002).

Por esses motivos, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de determinar a quantificação de poluição por metais pesados, e reunir dados sobre o impacto

ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas. Os objetivos são a determinação dos níveis de contaminação e a identificação das possíveis fontes de poluição. Tais pesquisas almejam também a atribuição de tendências nas mudanças de comportamento na estruturação industrial e na implementação de tecnologias de controle da poluição (YABE e OLIVEIRA, 1998; NORDBERG et al., 2007).

Ao longo da história tem se evidenciado um aumento da utilização de espécies como ferramentas indicadoras da qualidade ambiental. A utilização de organismos bioindicadores se baseia nas respostas dos organismos em relação a estímulos do meio onde vivem, sejam esses estímulos naturais ou antropogênicos. Entre estes organismos destacam-se os foraminíferos que têm sido utilizados com sucesso nas interpretações ambientais devido à sua grande sensibilidade à variação de parâmetros físico-químicos e poluentes que podem-se refletir nas composições faunísticas ou em deformações nas carapaças. Esta distribuição está frequentemente relacionada aos limites naturais de massas d'água, influência do escoamento superficial, mudanças sazonais, correntes, processos biogeoquímicos e poluição (EICHLER et al., 2006; LAUT et al., 2009; VILELA et al., 2003).

Nesse contexto, a definição de biomonitoramento mais aceita é o uso sistemático das respostas de organismos vivos para avaliar as mudanças ocorridas no ambiente, geralmente causadas por ações antropogênicas (MATTHEWS et al., 1982).

Além disso, alguns estudos vêm demonstrando a importância da análise histórica das concentrações de metais pesados em águas superficiais, possibilitando a modelagem de emissões e deposição nas décadas passadas, indo ao encontro de estratégias de controle (YABE e OLIVEIRA, 1998).

A Ria de Aveiro localizada em Portugal é uma laguna costeira que apresentou um crescimento populacional desorganizado, as necessidades em produtos agrícolas, a produção mineralógica e o elevado desenvolvimento industrial, principalmente das indústrias químicas, criaram problemas de poluição (PEREIRA et al., 2005; 2009). A ação antropogênica afetou a qualidade da água e promoveu a deposição de sedimentos contaminados no fundo dos canais da Ria (MARTINS et al., 2010, 2011, 2013; PASTORINHO et al., 2012).

A recente construção de um sistema de coleta e tratamento de esgotos, o SIMRIA, poderá ter contribuído para uma redução da contaminação da água e dos sedimentos da Ria de Aveiro. Algumas indústrias foram deslocadas para outras regiões ou mudaram o seu processo de laboração, tendo permitido a recuperação ambiente. Contudo, algumas medidas de restauração, como por exemplo, a dragagem pode causar a ressuspensão de sedimentos

poluentes do fundo, voltando a biodisponibilizá-los, afetando a cadeia alimentar (ABREU et al., 2000).

Hoje em dia, a Ria de Aveiro pode ser considerada como um laboratório natural para estudos biogeoquímicos de mercúrio antropogênico acumulada nos sedimentos (PASTORINHO et al., 2012).

Hipótese

Os foraminíferos bentônicos absorvem na carapaça elementos traço do meio através de uma dinâmica metabólica como resposta aos níveis elevados de concentração de oligoelementos em seus alimentos, bioacumulando e biodisponibilizando estes elementos por meio da transferência da cadeia trófica.

Os níveis de acumulação de elementos traço na carapaça não são diretamente proporcionais á concentração dos mesmos encontrados no sedimento, pois fatores abióticos interferem na absorção destes por espécies como a *Ammonia tepida*.

As análises dos níveis de concentração nas carapaças servem para monitorar o quanto de elementos traço está sendo biodisponibilizado pela transferência trófica e o quanto está retido, ou seja, imobilizado no sedimento.

Objetivos

Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo aplicar e testar a metodologia de EDS (*Energy Dispersive System*) para identificar níveis de concentração de elementos traço absorvidos pelas testas de foraminíferos nas biocenoses assim como, identificar o reflexo do impacto ambiental destes poluentes nos padrões de distribuição na Ria de Aveiro, Portugal.

Objetivos Específicos

- Utilizar a metodologia (EDS) para monitoramento ambiental;
- Caracterizar os fatores ambientais que ocorrem nas estações coletadas ao longo da Ria de Aveiro para inferir a acumulação de metais na espécie dominante, *Ammonia tepida*;

- Caracterização da comunidade de foraminíferos bentônicos e a relação desta com os metais pesados encontrados no sedimento;
- Comparar os níveis de concentração de metais nas testas da *A. tepida* com os encontrados no ambiente;
- Verificar a utilização de carapaças deformadas como ferramenta para monitoramento ambiental;

1 METAIS PESADOS

Dentre os 111 elementos identificados na Tabela Periódica, 90 ocorrem naturalmente na Terra. A maioria (67) está na forma de metais, e todos são sólidos, com exceção do mercúrio (Hg). A química dos metais representa a maior parte da química inorgânica. A compreensão da toxicologia das espécies metálicas avançou substancialmente durante as últimas décadas, graças às contribuições consideráveis da química de bioinorgânicos e da especiação química, que é fundamental para a compreensão da toxicologia do metal e a relação com os efeitos adversos à saúde humana (NORDBERG et al., 2007).

O termo muitas vezes empregado como "metais pesados" erroneamente descreve um grupo de metais e de semimetais (metaloides) associado à contaminação e potencial de toxicidade ou ecotoxicidade. Este mau uso do termo foi criticamente comentado por Duffus (2002), no entanto, o mesmo continua a ser geralmente usado na toxicologia e na legislação.

Este sentido da terminologia ignora que os metais puros, e seus compostos não possuem as mesmas propriedades físico-químicas, biológicas e toxicológicas, sendo necessário um estudo mais específico de cada elemento (NORDBERG et al., 2007). Os metais pesados são componentes da biosfera, que ocorrem naturalmente, tendo sua origem através dos processos de intemperismo das rochas, erosão dos solos, vulcões e fontes termais.

Ao longo das últimas décadas, vários pesquisadores e autores reportaram definições para metal pesado. Duffus (2002) divulgou os resultados de uma extensa revisão bibliográfica sobre as definições de metal pesado em um relatório técnico apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Em relação às propriedades químicas, as principais definições identificadas por ele foram:

- a) Massa específica: massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0 g/cm³;
- b) Massa atômica: elevada massa atômica, sendo o sódio (massa atômica igual a 23) usado como referência;
- c) Número atômico: apresentam elevado número atômico, sendo o cálcio (número atômico igual a 20) usado como referência.

Hawkes (1997) ressaltou que, além da elevada massa específica, existiam outras propriedades importantes para a sua definição: a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis,

a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos.

A definição mais comum para os metais pesados é a de que estes elementos possuem densidade maior do que $5,0 \text{ g/cm}^3$, isto é, gravidade específica maior do que cinco. Podem ser definidos também como elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22, ou pela singular propriedade de serem precipitados por sulfetos (PORTO, 2009). Outras características são, por exemplo, a de apresentar aparência brilhante, por normalmente participarem de reações químicas com íons positivos, e a de serem bons condutores de eletricidade (WALKER et al., 1996).

De forma geral, para a maioria dessas classificações, o conceito metal pesado está associado a propriedades químicas que não expressam seu potencial tóxico.

1.1 Compostos Inorgânicos

Segundo Nordberg et al, (2007), esses elementos metálicos formam uma grande variedade de compostos inorgânicos no ambiente e podem ser classificados como binários e compostos multielementares. Os binários mais importantes, tanto do ponto de vista tecnológico quanto toxicológico, são os óxidos e os sulfetos. Estas são as formas químicas nas quais a maior parte dos metais aparece na natureza, os minerais e minérios.

Os aerossóis contendo metais produzidos em processos metalúrgicos, frequentemente ocorrem na forma de óxidos de metal. No entanto, em estudos experimentais de toxicologia, os cloretos e os acetatos são os mais amplamente utilizados em compostos metálicos devido à sua elevada solubilidade em água e sistemas biológicos.

1.2 Solubilidade

A solubilidade de compostos metálicos em água e lipídios é de grande importância toxicológica, visto que é um dos principais fatores que influenciam a disponibilidade e absorção dos metais. A solubilidade de compostos metálicos em água depende da presença de outros elementos químicos, particularmente íons H^+ ou H_3O^+ .

Assim, esta propriedade pode variar amplamente, dependendo de se o solvente é água "pura" ou fluido biológico. Os fluidos biológicos também podem conter uma variedade de compostos orgânicos ligantes, que exercem uma maior influência na solubilidade (NORDBERG et al., 2007).

Dados experimentais sobre a solubilidade de espécies metálicas em fluidos biológicos são limitados. Alguns trabalhos têm sido publicados relacionados com o alumínio (HARRIS, 1992; DESROCHES et al, 2000; VENTURINI-SORIANO e BERTHON, 2001; SALIFOGLOU, 2002; DAYDÉ et al., 2003), com berílio (SUTTON e BURASTERO, 2003), e com urânio (SUTTON e BURASTERO, 2004).

A solubilidade também depende de fatores tais como pH, a presença de outros íons, o estado de oxidação do metal, e a taxa de conversão de oxirredução. A solubilidade de substâncias pouco solúveis depende também do tamanho e do diâmetro da partícula (NORDBERG et al., 2007).

1.3 Contaminação do Ambiente Marinho Costeiro

Os ambientes marinhos costeiros são zonas altamente produtivas que possuem complexas variações nos parâmetros físico-químicos, o que em muitas ocasiões, tende a dificultar sua caracterização. Além do fato de serem regiões cujos parâmetros abióticos alteram-se de forma natural diariamente (e.g. ciclos de marés), são ambientes sujeitos a diversos tipos de intervenções antrópicas, sejam elas ocasionadas por fontes difusas ou pontuais de estresse ambiental (PEREIRA et al., 2010; TEODORO et al., 2011).

Cerca de 70 a 80 % da contaminação marinha têm origem terrestre, enquanto que apenas 20 a 30 % da carga de poluentes para os oceanos são oriundas das atividades localizadas *in situ* como transporte marítimo, exploração de recursos minerais da plataforma continental e descarga direta de contaminantes por emissários submarinos (CROSSLAND et al., 2005).

Segundo Lacerda & Marins (2006), os efluentes que apresentam maiores ameaças para o ambiente marinho originam-se do esgotamento sanitário, lixiviação de solos agrícolas e da pecuária, efluentes industriais e da mineração e a lixiviação de superfícies urbanas. Em meio aos principais contaminantes gerados por estas fontes encontram-se nutrientes, compostos orgânicos sintéticos, sedimentos, resíduos sólidos e plásticos, metais,

radionuclídeos, petróleo e hidrocarbonetos em geral e em particular, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Grande parte dessas substâncias atinge o mar através de bacias de drenagem ou pela deposição atmosférica. As substâncias não degradáveis como os metais pesados, representam problemas particulares para o meio ambiente marinho, visto que apresentam ao mesmo tempo toxicidade, persistência e bioacumulação na cadeia alimentar (MARCOVECCHIO, 2000; MARINS et al., 2002).

As distribuições de fontes antrópicas localizadas em bacias de drenagem costeiras influenciam significativamente na distribuição de metais pesados, em sedimentos próximos à costa. Estes afetam diretamente a biota marinha que se encontra de um modo geral, submetida a concentrações de *background* muito baixas (LACERDA e MARINS, 2006). Alguns fatores podem maximizar o efeito desses contaminantes liberados pela atividade antropogênica:

- a) a grande capacidade de acumulação de metais pesados típica de sedimentos marinhos de granulometria fina;
- b) a pequena mobilidade da fauna bêntica; e
- c) os elevados fatores de concentração para metais pesados nestes organismos (KENNICUTT, 1995; CHAPMAN et al., 1991).

1.3.1 Contaminação do Sedimento do Fundo Fluvial e Marinho

Os sedimentos têm sido cada vez mais reconhecidos tanto como transportadores, quanto possíveis fontes de contaminantes em sistemas aquáticos (FÖRSTNER, 1989). Estes são considerados como um compartimento de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de absorção e acumulação associadas principalmente a sedimentos finos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981; CARVALHO e LACERDA, 1992). Nestes sedimentos, as concentrações tornam-se muito maiores do que nas águas correspondentes, permitindo o uso dos mesmos como indicadores de poluição ambiental, e de reconhecimento das principais fontes de poluição.

Contudo, diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar tais espécies, constituindo-se em fontes de poluição secundárias (GODOY et al., 1998; FERNANDES et al., 1994), afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica (PHILLIPS, 1977; MALINS, 1984). Em consequência, a contaminação de sedimentos é um importante problema ambiental em todo mundo (JESUS et al., 2004).

No entanto, somente os dados químicos, sem considerar outros fatores, tais como a origem dos sedimentos, a composição mineralógica, os processos de precipitação, ou algumas afinidades elementares naturais, podem causar sérios erros em estimativas sobre a contribuição antropogênica para um determinado metal pesado (WHITEHEAD et al., 1997).

Os metais pesados podem ser encontrados sob diferentes formas químicas nos principais compartimentos do ambiente (atmosfera, água, solos, sedimentos e organismos vivos), sempre associados a um alto fator de enriquecimento e a baixas taxas de remoção. Em termos fluviais e marinhos, eles se concentram principalmente na carga particulada, associados aos sedimentos de fundo e em suspensão (ELDERFIELD et al., 1990; SHOLKOVITZ, 1992; MORTATTI et al., 2002).

A distribuição e a quantificação destes metais em sedimentos estão normalmente baseadas nas concentrações obtidas a partir das extrações totais e comparadas com a caracterização do fundo geoquímico natural. Já as origens dessas espécies químicas estão relacionadas com as frações geoquímicas do próprio sedimento de fundo, que envolvem os materiais de formação (SALOMONS & FORSTNER, 1984).

As concentrações desses elementos no sedimento estão condicionadas à deposição dos metais, à taxa de sedimentação das partículas, à natureza e ao tamanho das partículas e à presença/ausência de matéria orgânica (FERNANDES et al., 1994; PERIN et al., 1997).

Segundo Salomons e Förstner (1984) em ambiente marinho onde a taxa de sedimentação é pequena, a transferência de metais-traço da água do mar para o sedimento dá-se por adsorção em partículas, particularmente sobre Fe_2O_3 , MnO_2 e TiO_2 , além da associação com a matéria orgânica, mediante a formação de complexos pouco solúveis. Apesar disso, a afinidade de metais-traço por cloretos sugere que estes podem ser dispersos em águas salinas na forma solúvel (BARCELLOS et al., 1991).

A distribuição de metais nos sedimentos pode variar dependendo de fatores alóctones (e.g. aporte continental) e autóctones (e.g. precipitação de carbonatos), o que pode dificultar a interpretação de resultados de programas de monitoramento bem como a identificação de eventos de contaminação recente (LACERDA e MARINS, 2006). Uma vez que, em sistemas fluviais, vários metais, tais como chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) podem ser fixos e transportados por partículas suspensas orgânicas ou inorgânicas devido aos mecanismos de adsorção. Alterações da salinidade, temperatura, pH e condições redox podem promover a dissolução e a limpeza destes metais das partículas sedimentares para dentro da água correspondente (BALLBE e QUERALT, 1989), resultando em subestimação do níveis de poluição do sedimento.

Um processo de reversão do estado de deterioração, encontrado em locais específicos de centros urbanos, pode ser instituído por programas de monitoramento e prevenção da degradação da qualidade da água e do sedimento, junto à regulamentação limitante sobre fontes pontuais de descarga (YABE e OLIVEIRA, 1998).

1.3.2 Tratamento de Resíduos Contaminados por Metais Pesados

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica é o biológico. No entanto, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo. Neste caso, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando à remoção desta carga inorgânica. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada (JIMENEZ et al., 2004).

Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (NERBITT et al., 1994).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos é ineficiente e levando-se em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção em materiais naturais, que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos. Dentre os materiais naturais passíveis de utilização,

as zeólitas vêm merecendo atenção devido ao seu reduzido custo e simplicidade no processo (AHSAN et al., 2001).

Por definição, zeólitas são compostos formados por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices (BRECK, 1974). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra. Sua estrutura microporosa permite a mobilidade de íons pelos canais e cavidades, propiciando seletividade aos processos de troca iônica (GASPARD et al., 1983).

1.4 Biodisponibilidade dos Metais

Alguns metais pesados são elementos químicos denominados elementos traço e desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. Suas propriedades demonstram-se fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular (PEREIRA et al., 2002). No entanto, enquanto alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo (VALLS e LORENZO, 2002).

O aumento da concentração de um metal essencial ao organismo, inicialmente, acarreta melhoria em seu desenvolvimento, que passa de deficiente para ótimo. Porém, acima de uma faixa de concentração ótima, o metal passa a exercer uma ação tóxica sobre o desenvolvimento do ser vivo, sendo que há um limite de concentração, acima do qual o metal é letal (CAMPOS et al., 2009).

Para um metal não essencial ao organismo, há uma faixa de concentração em que o organismo tolera sua presença. Novamente, acima de determinados limites de concentração, este se torna tóxico e, em seguida, letal. É importante destacar que a essencialidade não é característica única dos metais, ocorrendo com outros elementos químicos.

Para o ser humano, por exemplo, existem 14 metais essenciais: cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel (EMSLEY, 2001). Contudo, pode-se constatar que até alguns metais considerados tóxicos em concentrações elevadas, como zinco, cobre, cromo e níquel, são fundamentais ao metabolismo em baixas concentrações.

A espécie química é um fator que afeta significativamente a toxicidade de um metal e, consiste na forma química na qual esse elemento se encontra. Em estudos ambientais, a determinação de sua concentração total é um parâmetro importante, porém limitado, é fundamental levar em consideração a forma de transporte e a biodisponibilidade, fatores que dependerão de sua espécie (BARRA et al., 2000).

De acordo com Guimarães e Sígolo (2008), a biodisponibilidade de um elemento químico corresponde à medida do potencial que este tem para ser absorvido pelos seres vivos e está diretamente associado com a espécie do elemento químico. Logo, pode-se encontrar um metal em diferentes compartimentos de um ecossistema, mas em função da forma química como ele está presente, tem-se uma maior ou menor absorção por parte da biota.

Em corpos d'água, a toxicidade de um metal varia em função do pH e dos teores de carbono dissolvidos e em suspensão, uma vez que os metais interagem com o carbono e seus compostos, formando complexos ou sendo adsorvidos (BAIRD, 2002).

Neste meio, os metais podem apresentar-se associados ao material particulado ou dissolvidos. No material particulado podem estar formando agregados (óxidos e hidróxidos de Fe/Mn), absorvidos a partículas inorgânicas e orgânicas, ou fazendo parte da decomposição da matriz mineral. Na fase dissolvida, os metais podem aparecer na forma de íons livres hidratados, formando complexos iônicos, ou formando complexos com moléculas orgânicas (e.g. aminas, ácidos húmicos e flúvicos e proteínas) (FRONTALINI et al., 2009)

A forma mais tóxica de um metal não é a livre, mas quando este se encontra como cátion ou ligado a cadeias carbônicas, na fase dissolvida. Nos organismos, o principal mecanismo de ação tóxica dos metais decorre de sua afinidade pelo enxofre. Assim, quando presentes em suas formas catiônicas, os metais reagem com o radical sulfidríla (-SH) presente na estrutura proteica das enzimas, alterando suas propriedades, o que pode resultar em consequências danosas ao metabolismo dos seres vivos (BAIRD, 2002).

Segundo Duffus (1993), os efeitos adversos e a toxicidade de metais sobre um organismo vivo dependem de:

- a) a quantidade e a forma química (espécie) da substância administrada ou absorvida;
- b) a forma como é administrado (inalação, ingestão, aplicação tópica, injeção) e o tempo de exposição (simples ou doses repetidas);
- c) o tipo e a gravidade de lesão;
- d) o tempo necessário para produzir a lesão;
- e) a natureza do organismo afetado(s), e;

f) outras condições relevantes.

Visto que os organismos aquáticos tendem a acumular metais pesados e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de contaminação dentro da cadeia trófica (CAMPOS et al., 2002).

Organismos aquáticos podem absorver e integrar metais diretamente ou indiretamente através da cadeia alimentar. O progressivo e irreversível acúmulo de tais compostos em vários órgãos de organismos marinhos conduz a doenças relacionadas, em longo prazo, devido à sua toxicidade, pondo assim em risco a biota aquática e de outros organismos na cadeia alimentar (WANLESS et al., 2005). Metais essenciais como o zinco são fundamentais para a manutenção orgânica, no entanto, ambos os metais podem ser tóxicos quando presentes acima de certas concentrações limiar. A toxicidade varia entre os organismos, com as propriedades físico-químicas de cada metal e fatores ambientais. Destaca-se dentre os efeitos tóxicos dos metais o rompimento da integridade da membrana celular, acarretando falência de órgãos (GADD, 1993). Em ambientes aquáticos, organismos podem ser expostos não apenas para um único produto químico, mas também a uma mistura de diversas substâncias, ao mesmo ou quase ao mesmo tempo, e isso pode afetar as comunidades bióticas e os processos ecológicos de uma forma não previsível (ROSS e BIRNBAUM, 2003).

A presença de um metal em um corpo d'água pode afetar os seres que ali habitam de duas formas básicas: pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. Na bioacumulação ocorre uma acumulação de uma determinada substância nos organismos aquáticos, preferencialmente em seu tecido adiposo, devido à sua lipossolubilidade. Este processo biológico reflete na biomagnificação ou amplificação biológica que consiste no aumento progressivo da concentração do metal à medida que se avança na cadeia alimentar (LIMA e MERÇON, 2011).

A biomagnificação decorre dos seguintes fatores: a necessidade de um grande número de seres do nível trófico anterior para alimentar um ser do nível trófico posterior e o contaminante não ser metabolizável, entretanto ser lipossolúvel, acumulando-se nos tecidos gordurosos dos seres vivos. Em função desse processo, mesmo um descarte de um metal em concentração reduzida pode trazer dano a um ecossistema (BRAGA et al., 2002).

Dentre os metais pesados contaminantes que podem estar presentes em ambientes aquáticos e podem ser bioacumulados, o mercúrio (Hg) é considerado um dos mais perigosos estando na lista das prioridades ambientais em escala global (PEREIRA et al., 2009). Com o

desenvolvimento da agricultura e da indústria, o Hg foi extensivamente utilizado na produção de pesticidas, fungicidas, produtos elétricos, papel, pilhas e outros itens, que causou liberação de grandes quantidades deste no ambiente aquático em forma inorgânica via descargas pontuais antropogênicas ou através de fontes difusas (LILLEBO et al., 2011).

Apesar das atuais restrições existentes em fontes antropogênicas de mercúrio, os sedimentos contaminados no passado, onde o controle não era feito, ainda podem constituir uma fonte de Hg para o ambiente aquático e, conseqüentemente, para a biota. Uma vez na biota, vários processos podem ocorrer, levando a um aumento das concentrações de mercúrio através da cadeia trófica já que o Hg possui grande afinidade com as partículas em suspensão, influenciando no zooplâncton (Biomagnificação) (PEREIRA et al., 2009; COELHO et al., 2011; LILLEBO et al., 2011). A bioacumulação de Hg em organismos aquáticos através da cadeia alimentar, tem sido estudada por vários pesquisadores ao longo do tempo (WATRAS e BLOOM, 1992; BECHER e BIGHAM, 1995; DUARTE, 2000), pois esse nível de acumulação resulta em grandes concentrações de metilmercúrio (MeHg) em frutos do mar, o que pode vir a ameaçar a saúde humana.

1.4.1 Metais Pesados e Foraminíferos

Alguns estudos têm utilizado a geoquímica em conjunto com a análise da comunidade de organismos pertencentes à fauna bentônica (bioindicadores) para esclarecer e caracterizar a origem e o grau de alteração ambiental em locais sob influência de estresses antrópicos (ARMYNOT DU CHÂTELET et al., 2004; BURONE et al., 2006; DEBENAY e FERNANDEZ, 2009).

A ideia de utilizar determinados organismos (espécies, grupos de espécies e comunidades biológicas) como bioindicadores, vem do fato que estes corroboram para esclarecer fenômenos, eventos naturais e/ou antrópicos, que ocorrem nos ecossistemas, sejam estes temporais e/ou espaciais (BOLTOVSKOY, 1965).

Os organismos bentônicos são boas ferramentas ambientais, uma vez que desempenham um papel vital na decomposição de detritos, ciclagem de nutrientes e fluxo de energia para níveis tróficos superiores (AZEITEIRO e MARQUES, 1999; HEYNS e FRONEMAN, 2010). Por explorar com sucesso diferentes recursos alimentares, constituem

uma ligação entre a base de detritos das cadeias alimentares e as assembleias nectônicas (FANELLI et al., 2009), sendo muito suscetíveis à contaminação por metais pesados.

O papel dos organismos bentônicos no ambiente é extremamente importante, pois em sistemas costeiros muito produtivos atuam como áreas de viveiro para peixes e crustáceos de importância comercial. A importância destes seres tem sido subestimado nas últimas décadas, entretanto, recentemente, há um crescente interesse neste grupo de organismos devido a pesca, a toxicologia e poluição. Contudo, o conhecimento desenvolvido ainda é reduzido (CUNHA et al., 1999; AZEITEIRO e MARQUES, 1999; CARTES et al., 2007; DAUVIN et al., 2010, 2011; HEYNS e FRONEMAN, 2010).

Segundo alguns pesquisadores apesar dos foraminíferos não estarem incluídos em protocolos oficiais de agências governamentais para caracterizações ambientais (DEBENAY e FERNANDEZ, 2009; TEODORO et al., 2011), estes têm sido considerados excelentes bioindicadores por possuírem curto ciclo de vida, elevada sensibilidade a alterações físico-químicas no meio, serem abundantes, diversificados taxonomicamente e sua amostragem causa impacto mínimo ao ambiente (YANKO et al., 1994; ALVE, 1995). Os foraminíferos bentônicos além de serem importantes componentes biogênicos do sedimento, também desempenham significativo papel nos ciclos biogeoquímicos porque incorporam muitos oligo-elementos (podendo assim ser utilizados para rastrear os principais sistemas de elementos isotópicos (GLOCK et al., 2013).

Nos últimos anos, têm sido realizados muitos estudos que tratam de foraminíferos bentônicos como biomarcadores ou bioindicadores de poluição costeira. Estes estudos geralmente focam em áreas expostas a fontes de poluição direta, tais como resíduos industriais, agrícolas e domésticos, papel de transformação, poluição por hidrocarbonetos ou de contaminação de metais pesados. O seu principal objetivo é quantificar os efeitos da poluição sobre a distribuição de foraminíferos e morfologia (por exemplo, BANDY et al., 1965; VENEC-PEYRE, 1981; SETTY, 1982; BHALLA e NIGAM, 1986; ALVE e NAGY, 1988; ALVE, 1991 e 1995; SHARIFI et al., 1991; SCHAFER et al., 1995; YANKO et al., 1998).

No entanto, apenas alguns estudos consideram especificamente regiões poluídas (ROUVILLOIS, 1972; NAIDU et al., 1985; DEBENAY et al., 1997; MURRAY, 2001; EICHLER et al., 2003 e 2006; VILELA et al., 2003; FRONTALINI et al., 2009; MARTINS et al., 2010; 2013; 2014) e poucos estudos têm sido realizados sobre os ambientes costeiros da costa atlântica (por exemplo, DUPEUBLE, 1963; DUPEUBLE et al., 1971; ROSSET-

MOULINIER, 1972; CASAMAJOR e DEBENAY, 1995; REDOIS e DEBENAY, 1996; GOUBERT, 1997; MARTINS et al., 2010; 2011 e 2013).

Entre estes trabalhos relacionados à distribuição recente de indicadores biológicos, os foraminíferos têm sido aplicados em algumas regiões costeiras brasileiras com sucesso na caracterização e diferenciação de ambientes e determinação do grau de poluição industrial e contaminação orgânica (EICHLER et al., 2003 e 2006; VILELA et al., 2003; FONTANA et al., 2006 e 2007; FIGUEIRA et al., 2007; KFOURI-CARDOSO et al., 2006; LAUT et al., 2010; 2011 e 2012).

Apesar de significativo o número de estudos sobre poluentes orgânicos e inorgânicos onde foraminíferos bentônicos são utilizados como bioindicadores (ALVE, 1995; CEARRETA et al., 2002; BURONE et al., 2006; FRONTALINI et al., 2009), há grande complexidade no entendimento de quais os fatores abióticos que podem influenciar as associações de foraminíferos, principalmente quando se trata de ambientes costeiros e estuarinos. Em tais regiões, diferentes tipos de poluentes podem ser lançados ao mesmo tempo e os foraminíferos bentônicos podem responder de formas distintas a presença de vários tipos de poluentes, sejam estes orgânicos ou inorgânicos. Dentre elas cita-se a diminuição de densidade e riqueza, aumento de espécies tolerantes, podendo em alguns casos ocorrer ausência de espécimes (ALVE, 1995).

A interface sedimento-água é fortemente influenciada pela atividade microbiana, diagênese da matéria orgânica, e a dissolução do carbonato de cálcio; na verdade, a diagênese dos sedimentos pode produzir gradientes máximos de elemento traço através da interface (SHAW et al., 1990; MCCORKLE e KLINKHAMMER, 1991; PAYTAN e KASTNER, 1996).

Ao passo que muitos trabalhos relacionam a densidade de foraminíferos às análises de contaminação do ambiente, ainda são poucos aqueles que analisam quali-quantitativamente os elementos traço nas carapaças. Segundo Havach et al., (2001) através de análises de culturas de foraminíferos, as testas calcárias servem como traçadores de elementos químicos do ambiente no momento da formação da teca e podem ser utilizados não somente em análises isotópicas como também em análises quantitativas de elementos traço.

Alguns métodos têm sido utilizados para medir os metais na teca, entre eles os mais usados são o EDS, EPMA, Nano-SIMS, ICP-MS e o LA-ICP-MS. Recentemente estas análises têm sido utilizadas predominantemente com foco em imagens biologicamente e inorganicamente precipitadas em carbonatos (ORTEGA et al., 2005; WOODHEAD et al., 2007; PENA et al., 2008; FRONTALINI et al., 2009) porque certos elementos traços e

sistemas isotópicos dentro destes materiais geram dados paleoclimáticos e paleoambientais valiosos (KATZ et al., 2010).

Entretanto, vários desses trabalhos são feitos com base no mapeamento de microsonda eletrônica (EPMA - Electron Probe Microanalyzers), que - enquanto potencialmente oferece maior resolução espacial, uma vez que, são capazes de determinar a composição elementar de micro-áreas além da distribuição das concentrações elementares em superfícies de amostras por irradiação com um feixe de elétrons altamente concentrado e em seguida, medir a intensidade do espectro de raios-X que é gerado, oferecendo maior resolução do que os espectrômetros de energia dispersiva (EDS) - é mais lento, tem muito limites superiores de detecção e pode sofrer dificuldades na quantificação de dados (EGGINS et al., 2004; PENA et al., 2008).

Os resultados produzidos pelo LA-ICPMS são uma ferramenta fundamental de alta resolução em análise elementar e isotópica de determinados materiais, as imagens são frequentemente utilizadas nas ciências biológicas, para identificar captação espacial dos metais traço nos tecidos (BECKER et al., 2005), mas só recentemente estão ganhando popularidade devido aos seus potenciais de aplicação (LARGE et al., 2009; ULRICH et al., 2009).

2 ÁREA DE ESTUDO GERAL - RIA DE AVEIRO

2.1 Contexto Geológico

2.1.1 Contexto Geológico Geral

A Bacia Lusitânica localiza-se a ocidente da placa Ibérica e está num contexto de margem continental passiva. Contém aproximadamente 4 km de espessura máxima de sedimentos meso-cenozoicos e amplia-se *onshore* por cerca de 320 km N-S e 180 km E-W, com uma considerável extensão *offshore* (PENA DOS REIS et al., 1999).

Segundo Bernardes (1992), a evolução da Bacia Lusitânica é complexa. A sua geodinâmica envolveu processos de distensão e de compressão, de subsidência e de levantamento, de basculamentos, de fraturação e de dobramentos, entre outros. A evolução litoestratigráfica, condicionada em larga medida pela evolução geodinâmica, também é complexa.

Segundo Boillot e Malod (1988), durante as sucessivas fases de rifteamento da Bacia Lusitânica, na borda ocidental formou-se um importante sistema de *horsts*, que originaram as Fossas da Estremadura e da Beira Litoral.

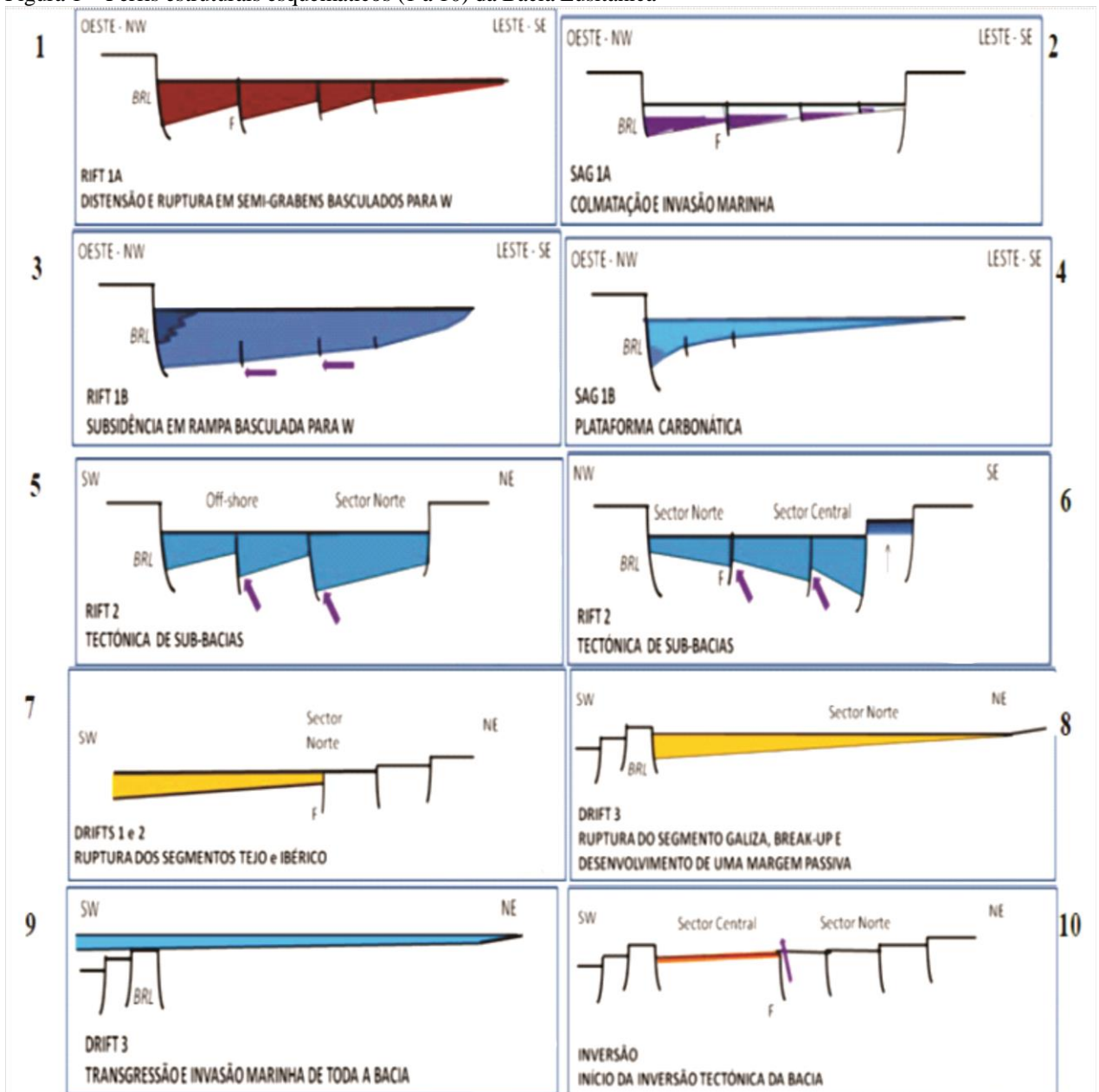
A borda oriental da bacia é constituída por rochas do Maciço Hespérico, que estão cortadas por falhas com predominante direção NE-SW e NNE-SSW. Alguns quilómetros para *offshore* existe um *horst* que até ao final do Cenomoniano condicionava a comunicação com o Atlântico (PENA DOS REIS et al., 2010).

Até o Paleozoico, a região foi coberta por mares em cujo fundo se depositaram sedimentos que deram origem a rochas metamórficas do complexo-xisto-grauváquico devido à ação do metamorfismo. Durante o Paleozoico, efetivamente, estas áreas foram metamorfizadas, dobradas, fraturadas e sofreram forte ação erosiva, resultando em um relevo muito irregular. Sobre estes terrenos, depositaram-se sedimentos detríticos e químicos que deram origem aos arenitos de Eirol e a outros sedimentos que lhe sucederam em vários ciclos e períodos geológicos que foram total ou parcialmente erodidos (CARRABAU, 2005).

No início do Mesozoico (Triásico Superior), ocorreu uma diferenciação em consequência do estiramento crustal, que deu origem a um sulco de rifte intra-continental

(Figura 1 – 1). Esta estrutura evoluiu rapidamente para uma depressão de mar epicontinental, em ligação com o Domínio Tétisiano Ocidental, na sequência de um incremento da subsidência no início do Jurássico Inferior (Figura 1 – 2, 3 e 4). Um segundo evento extensional (PENA DOS REIS et al., 1999), com um distinto controle geodinâmico, desencadeou a reorientação atlântica da bacia a partir do Jurássico Superior (Figura 8 – 5 e 6), evoluindo durante o Cretáceo Inferior (Figura 1 – 7, 8 e 9) para uma margem passiva, ao longo de três segmentos alinhados de sul para norte e temporalmente sucessivos (DINIS et al., 2008). A partir do final do Cretáceo, a inversão tectônica da bacia (Figura 1 – 10) originou um soerguimento, com exposição de vastas áreas e subsequente erosão, o que resultou em uma significativa acumulação de sedimentos siliciclásticos, predominantemente nas zonas emersas (PENA DOS REIS et al., 2010).

Figura 1 – Perfis estruturais esquemáticos (1 a 10) da Bacia Lusitânica

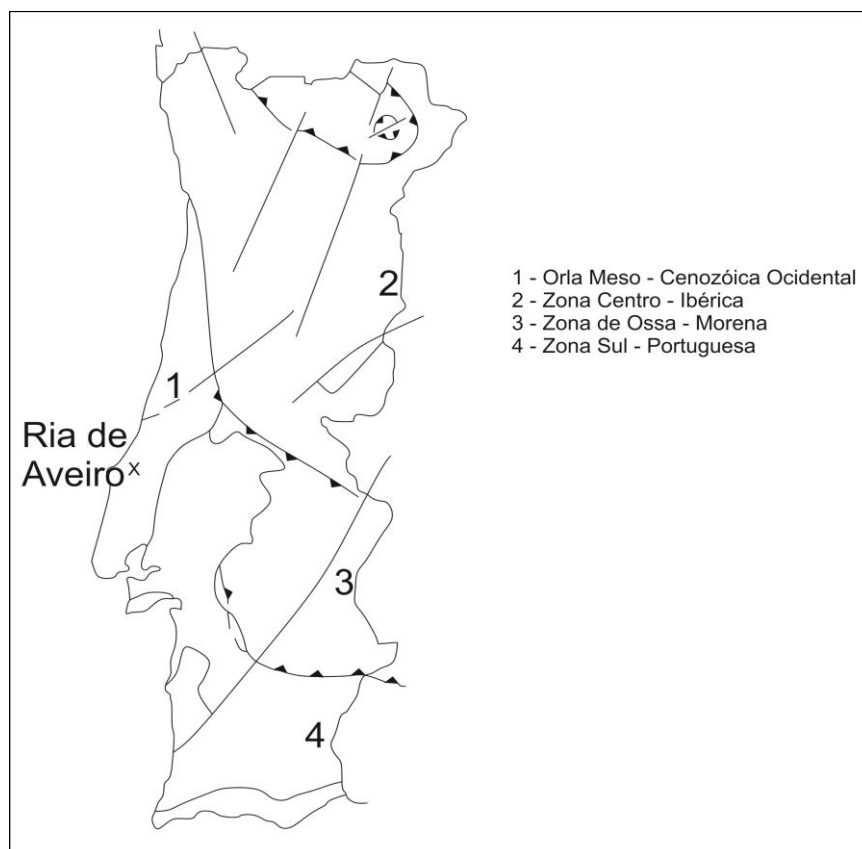


Fonte: Modificado de Pena dos Reis et al. (2010).

2.1.2 Contexto Geológico Regional

A Ria de Aveiro fica situada na unidade Ocidente do Maciço Hespérico, no limite entre as zonas Centro – Ibérica e Ossa Morena (CARRABAU, 2005; Figura 2).

Figura 2 - Enquadramento Geológico Estrutural da Ria de Aveiro



Fonte: Modificado de Carrabau (2005).

Os primeiros estudos da geologia da região da Bacia Sedimentar de Aveiro devem-se aos geólogos Carlos Ribeiro e Nery Delgado com a primeira edição da Carta Geológica de Portugal 1/500.000 em 1876. Desde aí têm sido desenvolvidos trabalhos detalhados de caráter geodinâmico, estratigráfico, sedimentológico, mineralógico e hidrogeológico, que permitem estabelecer um quadro geológico interpretativo da gênese, da evolução e da geometria da bacia.

A Bacia Sedimentar de Aveiro encontra-se implantada no setor setentrional da Bacia Lusitânica e no grande grupo de unidades sedimentares que a Orla Meso-Cenozoica Ocidental Portuguesa depositadas sobre um embasamento paleozoico (TEIXEIRA e ZBYSZEWSKY, 1976; BARBOSA, 1981; JAPA, 1993). A leste, a região é delimitada pela falha Porto-Tomar; a sul, pelo alinhamento Tocha-Febres-Mogofores; e a oeste, pelo Oceano Atlântico (PENA DOS REIS et al., 1992; BERNARDES, 1992; BENTA, 2007).

A área é influenciada por natureza tectônica, predominantemente distensiva, provavelmente devido à reativação de falhas que originou a fraturas em blocos, segundo dois eixos aproximadamente ortogonais. Os dobramentos são muito pouco acentuados, com

inclinações suaves nos flancos, sendo a componente vertical a mais relevante (ROCHA e GOMES, 1995).

A tectonização afetou claramente todos os sedimentos até ao final do Cretáceo, enquanto que os depósitos quaternários, que ocorrem a oeste do alinhamento estrutural Palhaça-Mamarrosa-Febres, se apresentam apenas ligeiramente basculados para NW (BARBOSA, 1981).

A sequência geral de deposição é regressiva e relaciona-se com o preenchimento da bacia sedimentar originada pela fratura da Pangea e abertura do Atlântico. Sobre as formações sedimentares mais antigas, mesozoicas e cenozoicas, depositaram-se sedimentos terciários e quaternários de natureza fundamentalmente detrítica (PENA DOS REIS et al., 1992).

Possui um domínio litorâneo constituído por formações sedimentares, essencialmente arenosas. No interior desta faixa arenosa, os terrenos incluem formações que vão do Triássico Superior ao Holoceno, embora existam algumas lacunas estratigráficas importantes, resultantes das condições paleogeográficas. Estas lacunas resultam, sobretudo, da ocorrência de fenómenos tectónicos associados a falhas que originaram descontinuidades. Estas falhas afetaram todos os sedimentos até final do Cretáceo. (BENTA, 2007).

No Cretáceo Superior, ocorreu a formação de uma importante e extensa fratura, que provocou o desnivelamento do conjunto onde o rio Vouga, um dos principais rios da Ria de Aveiro, instalou a foz do seu curso. A orientação desta fratura pode ter condicionado a erosão dos terrenos de toda a orla ocidental, principalmente na última fase regressiva, correspondente à última Grande Glaciação. Durante esta fase, o nível das águas dos oceanos desceu aproximadamente 100 m em relação ao nível médio das águas do mar atual (ROCHA e GOMES, 1995).

Segundo Carrabau (2005), o conhecimento do local exato onde o Rio Vouga deságua no oceano, nessa época, indicaria o local em que, atualmente, os sedimentos da “Ria” se apresentam com maior espessura, o que contribuiria para o conhecimento do relevo do substrato que sustenta todos os sedimentos mais recentes da região.

As zonas em que o substrato apresenta maior profundidade situam-se a norte da Torreira (NW da localidade de Murto), sugerindo que o rio Vouga, na última fase regressiva, escavou os terrenos do substrato em zonas mais profundas, a norte de Aveiro. Somente em fase de transgressão (com acumulação de sedimentos e invasão do oceano) a desembocadura do rio Vouga teria migrado para sul (JAPA, 1993).

Ao longo da Ria de Aveiro, encontram-se fácies do tipo marinha carbonática, salobras e continental (BENTA, 2007).

2.1.3 Ambiente de Sedimentação

As condições hidrodinâmicas dentro de uma laguna, bem como a disponibilidade de sedimentos, são alguns dos mais importantes fatores que controlam as fácies sedimentares dos depósitos lagunares. Estes geralmente são representados por lamas muito ricas em matéria orgânica, areias finas e conchas fragmentadas (SUGUIO, 2003).

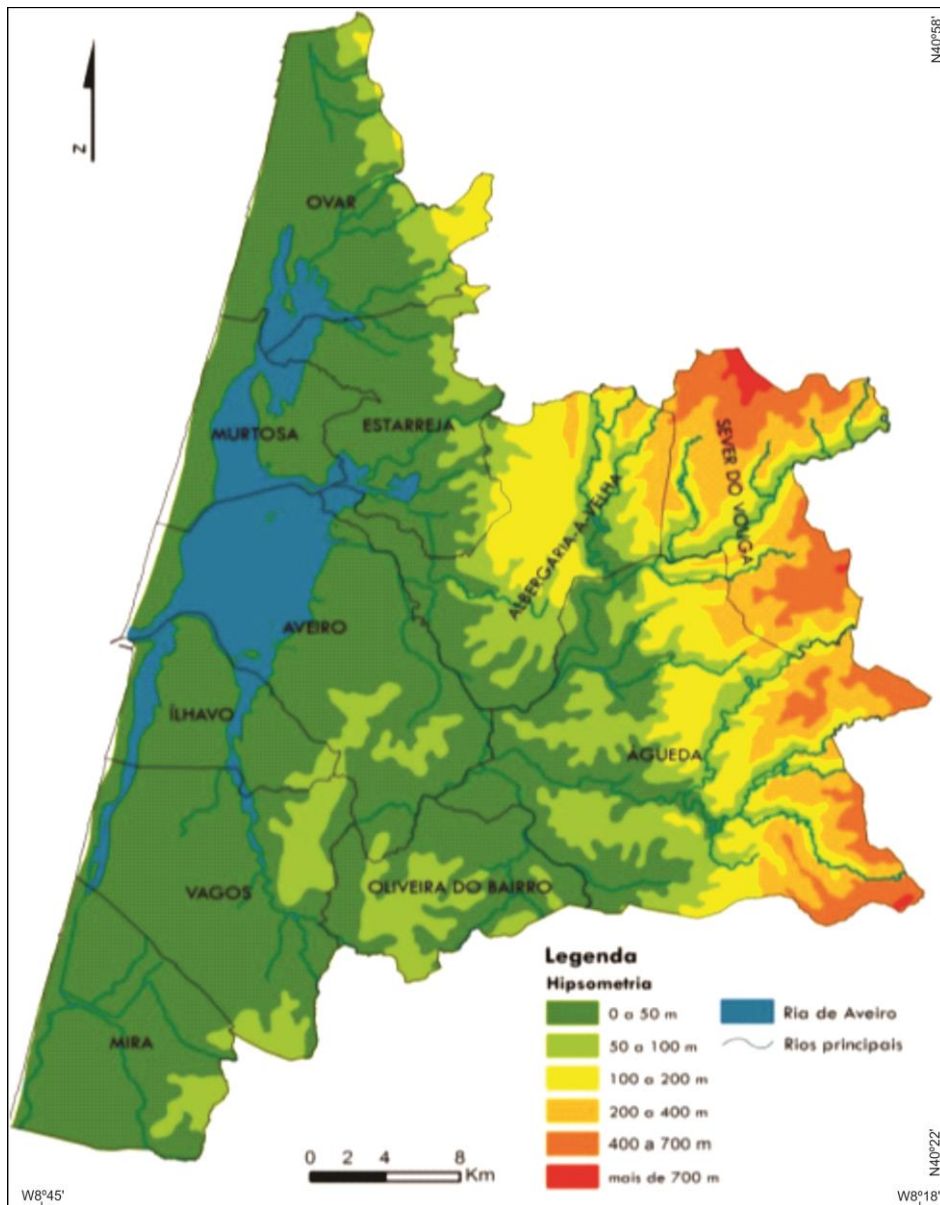
O processo de deposição da Ria de Aveiro deve-se à movimentação dos sedimentos recentes que formam o litoral de Aveiro entre Espinho e Cabo Mondego. Nos sedimentos comuns na Ria, as frações granulométricas mais abundantes são a areia fina e o silte, frequentemente com alguma argila (SILVA, 1985). As areias predominam ao longo do cordão litorâneo e no leito dos canais próximos da barra. Os sedimentos mais finos formam extensos bancos de maré colonizados por vegetação halófitas.

A origem e evolução dos bancos de maré, onde se acumula o sedimento fino, indica que o ambiente de deposição é dominado por correntes de maré pouco intensas. A arrebentação das ondas causadas pelos ventos sobre esses bancos quase horizontais ocorre em pontos que variam continuamente durante o ciclo de maré, atuando mais demoradamente próximo dos níveis médios de preamar (DIAS, 2009).

2.2 **Contexto Geográfico**

A Ria de Aveiro está situada a noroeste da costa portuguesa (40°38'N, 8°45'W) e é caracterizada por uma ampla área lagunar com aproximadamente de 45 km de extensão e 8,5 km de largura (FIDÉLIS, 2001). A região abrange 10 municípios – Águeda, Albergaria-a-Velha, Aveiro, Estarreja, Ílhavo, Mira, Murtosa, Oliveira do Bairro, Ovar e Vagos (Figura 3). Esta área possui uma paisagem única com recursos que se desdobram em diversas potencialidades: plataforma portuária, pesca, salinas, aquicultura, agricultura, desporto, turismo, ou proteção ambiental (CCDRC, 2010).

Figura 3 - Localização geográfica e seus principais cursos d'água da Ria de Aveiro



Fonte: Modificada de Albuquerque, 2013.

A área da plataforma litorânea é caracterizada por uma extensa superfície plana onde se destaca a costa lagunar e mais para o interior verifica-se uma progressiva mudança das características da paisagem. Um relevo mais acentuado de vales encaixados pode ser observado mais a montante, seguido de uma área de transição com menos declividade e vales mais abertos. Por fim, na área mais a jusante, há um relevo relativamente plano, com níveis freáticos próximos da superfície do terreno e uma acentuada influência das marés no regime hidrológico dos canais (MOREIRA, 2005).

A Ria é constituída por várias e pequenas ilhas denominadas Monte Farinha, dos Ovos, do Amoroso, de Lavacos, da Gaivota, da Pedra, de Parrachil, da Tranqueira, de Sama, do Poço da Testada, esta última a maior de todas. Por entre estas ilhas verifica-se a existência

de um labirinto de canais e vales. Os principais canais da cidade de Aveiro são: o canal Principal ou Central, que atravessa a cidade, o canal de São Roque e o canal do Cojo (CARRABAU, 2005).

Esta laguna costeira possui morfologia complexa, de baixa profundidade média. A circulação da água na Ria é principalmente causada pela propagação das marés. As marés, que são transmitidas pelo canal da Barra com 4.000 m² de seção, são do tipo semi-diurno com amplitude média de 2 m e propagam-se por toda a laguna com características de onda progressiva amortecida. O prisma de maré médio é de 83x106 m³ e o volume médio da água na laguna, de 100x106 m³ (DIAS, 2007).

A Ria de Aveiro recebe o fluxo dos rios Vouga, Antuã, Caster e de outros pequenos rios. A superfície do território drenado pela Ria de Aveiro está estimada em 3.680 km² (Figura 10). Desta área, 2.400 km² correspondem à bacia hidrográfica do rio Vouga, estabelecida até à ponte de Angeja (CARRABAU, 2005).

A combinação entre a litologia e as características climáticas da região, precipitações muito reduzidas no período de verão, causam uma grande variação sazonal entre o escoamento de períodos chuvosos e o escoamento de base no verão. Assim, o escoamento médio anual é dominado pelos episódios em que ocorrem fluxos elevados, cujos valores anuais médios são de 70 m^{3s-1}.

O fluxo dos rios alcança a parte mais interna dos canais da Ria, constituindo um fator importante para a circulação e transporte de substâncias. Contudo, nos meses secos de verão, o aporte dos rios desce a valores da ordem de 3-4 m^{3s-1}, não compensando as perdas por evaporação (SILVA, 1994).

No interior da laguna são então observadas salinidades elevadas (>36ppm), que excedem o valor característico da água do mar. Nestas condições ocorre um impacto negativo sobre os campos agrícolas próximos, que têm sido protegidos por diques (SILVA, 1994).

2.2.1. Bacias Hidrográficas dos Afluentes da Ria de Aveiro

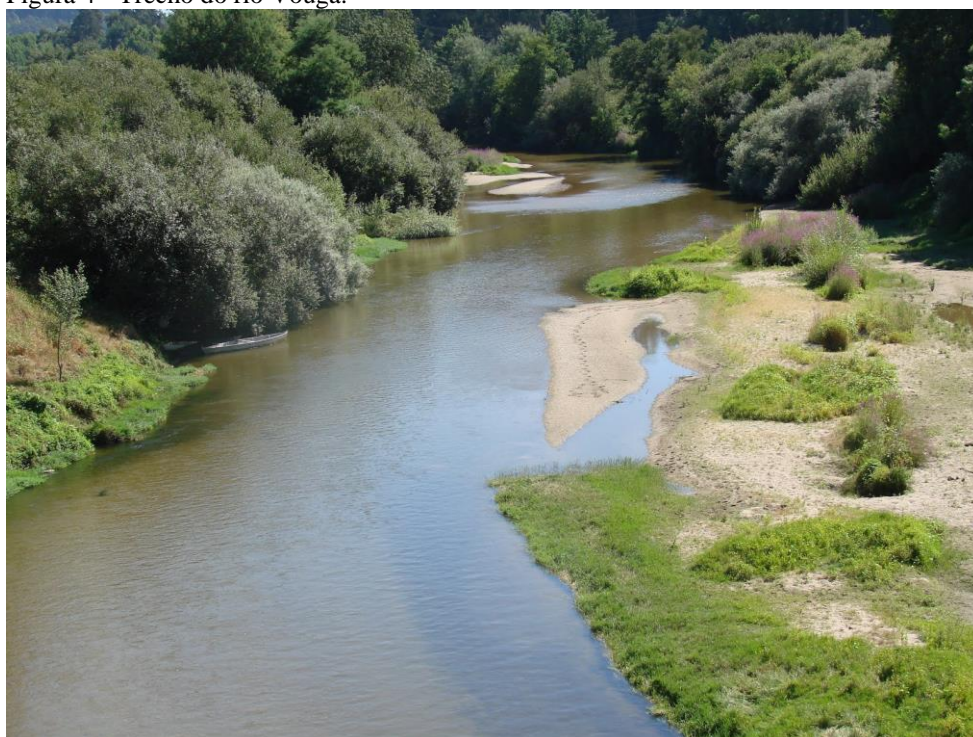
2.2.1.1 Bacia do Rio Vouga

Dentre os rios que deságuam na Ria, o Vouga é o principal rio (Figura 4). A sua bacia situa-se entre 40° 15' e 40° 57' de latitude norte e 7° 33' e 8° 48' de longitude oeste

englobando uma área de 3.677 km², e aproximadamente 30% desta área situa-se abaixo dos 100 m de altitude (FARIA e MACHADO, 1976). O rio Vouga nasce na serra da Lapa a 930 m de altitude e possui uma extensão de 148 km vindo desaguar na Ria de Aveiro (MARN, 1994).

Esta bacia hidrográfica é muito extensa, possuindo vários rios como afluentes, sendo os principais o rio Águeda (972 km²) e seu respectivo afluente, o rio Cértima (542 km²), e o rio Caima com 50 km de comprimento e uma bacia de 196,4 km² (SOBRAL et al., 1985; MARN, 1994).

Figura 4 - Trecho do rio Vouga.



Fonte: <http://terrasdomarnel.blogspot.com.br/2010>.

A foz do rio Vouga situa-se no centro da Ria, o que explica a grande influência de seu fluxo, o maior entre todos os rios afluentes, na salinidade de toda a Ria. A área da bacia deste rio divide-se em três zonas geológicas, segundo as cartas Geológica e a Hidrogeológica de Portugal (SERVIÇOS GEOLÓGICOS, 1972):

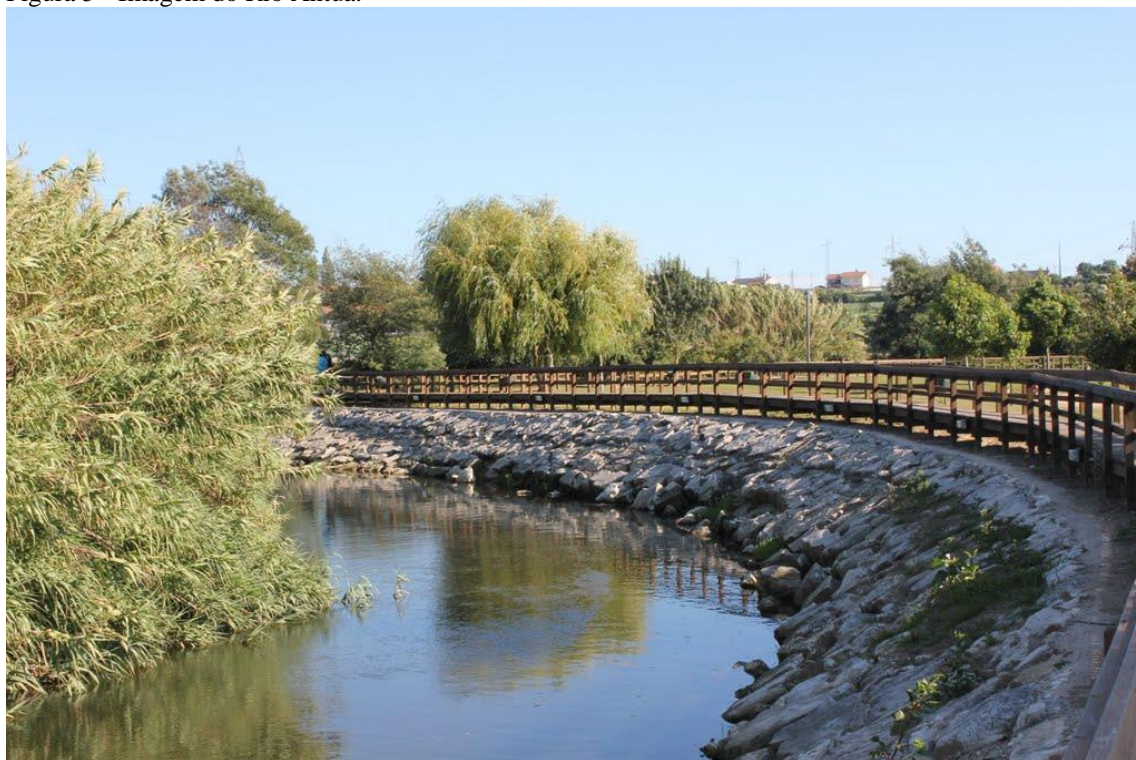
- a) A zona de cabeceira na qual predominam rochas graníticas de baixa permeabilidade;
- b) A zona média onde predomina o complexo xisto-grauváquico de muito baixa permeabilidade;
- c) A zona final, a partir da confluência com o Águeda, onde dominam rochas sedimentares com permeabilidade variável e por vezes elevada.

As fontes poluidoras são constituídas por águas residuais urbanas e industriais (leite, lagares de azeite, destilarias, matadouros, panificação, resinas, tecelagem, metalurgia, cerâmica e celulose) (SOBRAL et al., 1985).

2.2.1.2 Bacia do Rio Antuã

O segundo rio mais importante na Ria de Aveiro é o rio Antuã (Figura 5), possui uma área aproximada de 146 km² com 39 km de comprimento, apresentando uma orientação NE-SW. O limite leste se dá pela bacia do rio Caima e o oeste, por uma série de linhas de água (LAUTENSACH, 1988).

Figura 5 - Imagem do Rio Antuã.



Fonte: <http://www.panoramio.com/photo/54496361>.

O rio Antuã nasce na localidade de Romariz e deságua na Ria pelo Largo do Laranjo (Estarreja), próximo da foz do Rio Vouga. No Largo do Laranjo também escoam linhas de água que drenam uma área estimada em 120 km² com características semelhantes às da bacia do Rio Antuã.

Na bacia hidrográfica do Antuã predominam as formações do complexo xisto-grauváquico, com pequenos afloramentos de granito, de muito baixa permeabilidade (SERVIÇOS HIDRÁULICOS, HIDROMETRIA, 1978 e 1990).

2.2.1.3 Bacia do Canal de Ovar

A região ao norte do canal de Ovar é drenada pelos rios Cáster, com uma bacia de 71 km², e Gonde, com uma bacia de 49 km². As bacias destes rios possuem terrenos xistosos impermeáveis do complexo xisto-grauváquico. A parte inferior destas bacias e a restante área drenada pelo canal de Ovar (Figura 6) são de aproximadamente 105 km², situa-se em terrenos recentes constituídos por areias e aluviões (CARRABAU, 2005).

Figura 6 - Imagem do Canal do Ovar.



Fonte: <http://www.panoramio.com/photo/39969128>.

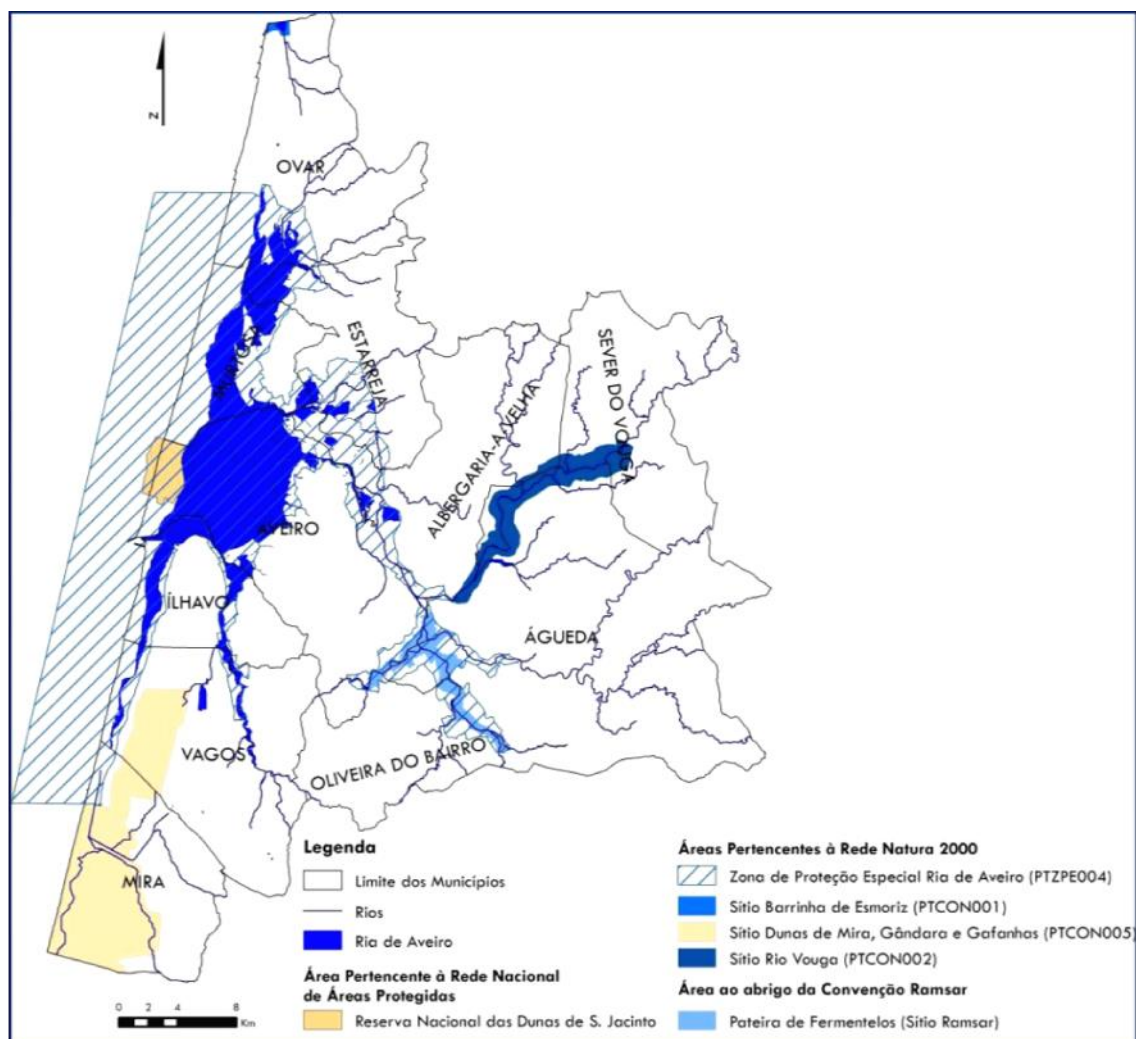
2.2.2 Zonas de Proteção Ambiental

Dentro da Ria são identificados inúmeros habitats naturais e semi-naturais, que criaram condições para existência de um grande número de espécies (MARTINS, 1997). Em 1998 a área da Ria foi classificada como Zona de Proteção Especial, ao abrigo do Plano Setorial Rede Natura 2000, tendo sido redefinida a sua área pelo Decreto-Lei n.º 384-B/1999, de 23 de Setembro (ICN, 2006b).

Os motivos que geraram esta classificação baseiam-se no fato da Ria de Aveiro ser a zona úmida de maior importância do norte de Portugal para a conservação da avifauna aquática, funcionando como área de reprodução e alimentação para um grande número de espécies de aves (ICN, 2006b). Outras áreas naturais também de grande importância, são a

Reserva Natural das Dunas de São Jacinto, que integra a Rede Nacional de Áreas Protegidas do Instituto de Conservação da Natureza, e os Sítios de Interesse Comunitário (SIC) Barrinha de Esmoriz, Rio Vouga e Dunas de Mira, Gândara e Gafanhas (Figura 7; ICN, 2006a).

Figura 7 - Zonas de proteção de Áreas Naturais



Fonte: www.icnf.pt (2013).

2.2.3 População e Indústrias

O distrito de Aveiro tem uma área de 2.911 km² e uma densidade populacional de 224.7 hab./ km² (CEC, 1995). É o 4º distrito em importância industrial, sendo assinaladas 11.580 empresas em 1993 (GCDA,1995).

Possui 13,3 % do número de unidades industriais do país distribuídas em unidades fabris: madeira e cortiça (1.083); têxteis, vestuário e couro (1.235); produtos metálicos, máquinas e equipamentos (860); alimentação, bebidas e tabaco (252); metalúrgicas de base

(79); química (150); minerais não metálicos (214); papel e artes gráficas (190); outras (48) (CEC, 1995).

2.3 Contexto Climático

O clima da região possui uma influência marítima com variações térmicas atenuadas, sendo condicionado pela sua posição geográfica, na borda ocidental do continente, a latitudes intermediárias, na zona de confluência sazonal das massas de ar polares e tropicais (LAUTENSACH, 1988).

No período de inverno prevalece a ação dos ventos de oeste, gerando instabilidade e precipitação. O volume de precipitação registrado neste período é três vezes maior do que o registrado no verão. A variação anual das condições atmosféricas Norte – Atlântico é a principal responsável pela evolução dos parâmetros climáticos. No entanto, em períodos de regularidade atmosférica, podem prevalecer regimes de circulação diversos, como as brisas locais, cuja direção é determinada pela orientação do litoral (CARRABAU, 2005).

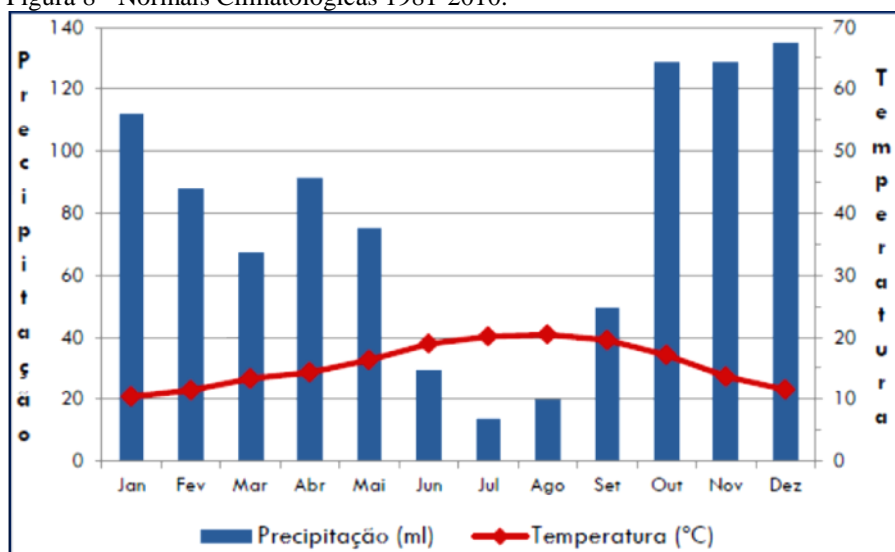
2.3.1 Temperatura

De acordo com a classificação climática de Köpen-Geiger (www.meteo.pt), a região apresenta características de clima subtropical, sendo a temperatura média anual estimada, aproximadamente, em 15° C. Os períodos mais quentes ocorrem nos meses de junho, julho e agosto. Neste período, as temperaturas ultrapassam os 22°C, podendo mesmo atingir os 30°C. As temperaturas são mais baixas nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, mas a temperatura média, nos meses mais frios, raramente é inferior a 10°C. A região possui um clima ameno, pois as temperaturas não sofrem grandes oscilações ao longo do ano (Figura 8).

2.3.2 Precipitação

A precipitação média anual é de aproximadamente 1.000 mm e o coeficiente de variação, para um período de 30 anos é de 0,26. As chuvas ocorrem com maior intensidade em janeiro (135 mm), novembro (130 mm) e dezembro (125 mm), registrando os valores mínimos em julho (12 mm) e agosto (16 mm) (Figura 8).

Figura 8 - Normais Climatológicas 1981-2010.



Fonte: www.meteo.pt (2013).

2.3.3 Umidade Relativa do Ar

As médias anuais de umidade relativa do ar estão compreendidas entre 79 e 88%. Estas percentagens elevadas resultam da evaporação permanente que se verifica na Ria e ainda da umidade trazida pelos ventos quentes que, soprando do mar, são influenciados pela Corrente do Golfo (classificação climática de Köpen-Geiger /www.meteo.pt).

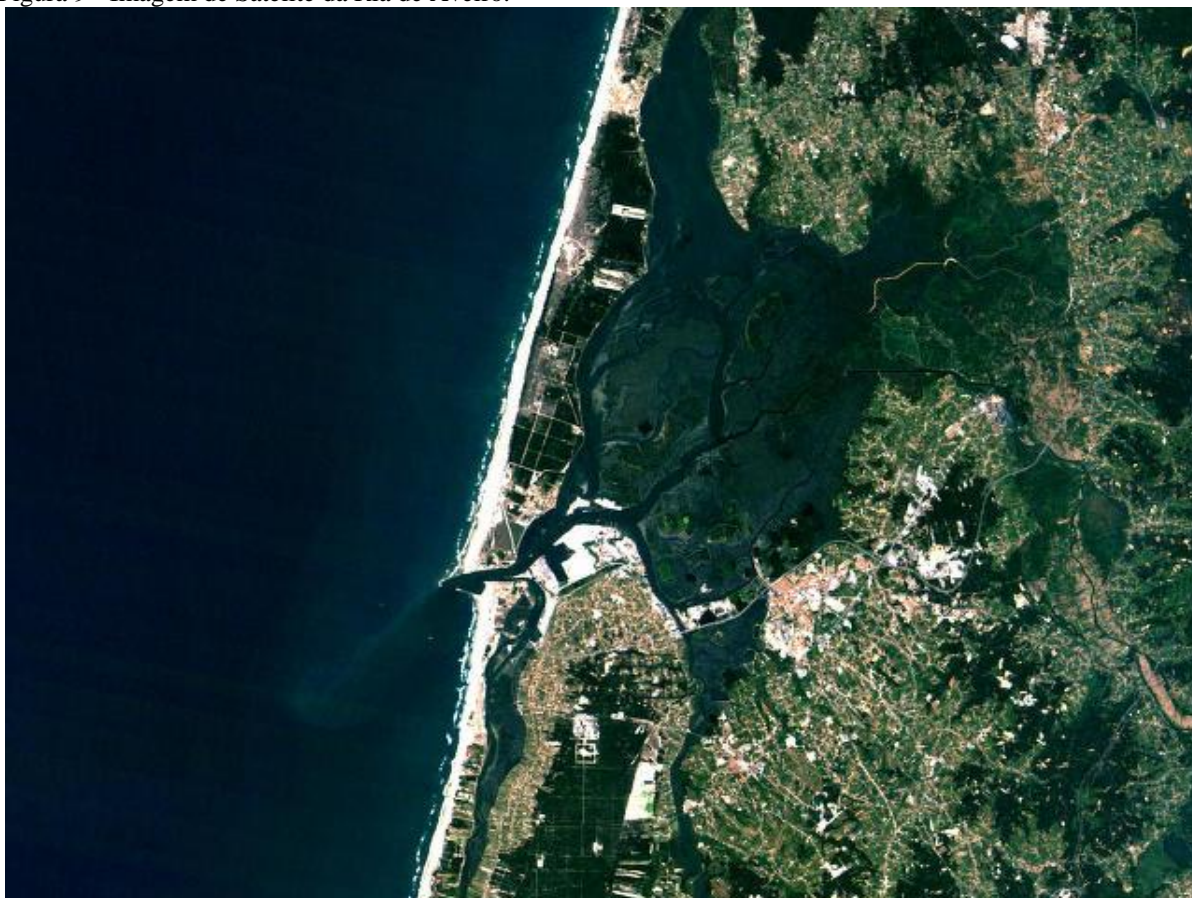
2.3.4 Ventos

Os ventos, na região, são constantes ao longo de todo o ano, com predominância dos ventos de noroeste e norte. No inverno, há grande variedade de ventos, com importância decrescente de sul, norte e sudeste. Na primavera, a variedade é menor, sendo predominantes os ventos de noroeste, menos acentuados, e os de norte, situação que se repete no período de verão. No outono, a predominância do vento noroeste vai diminuindo, resultando no aumento progressivo da influência dos ventos de sudeste e sul (DIAS, 1999).

2.4 Geomorfologia da Ria de Aveiro

A Ria de Aveiro é uma massa de água costeira, delimitada por terra, com ligação ao mar, que corresponde a um acidente geográfico com características muito próprias (Figura 9). Portanto, sua classificação em termos geomorfológicos torna-se um pouco controversa.

Figura 9 - Imagem de Satélite da Ria de Aveiro.



Fonte: Google Earth.

Segundo Teixeira (1994), apesar do desenvolvimento da barreira conferir, do ponto de vista morfológico, atributos comuns aos sistemas lagunares, o consequente aumento da importância relativa do fluxo fluvial na dinâmica interior da Laguna de Aveiro aproxima-a, inevitavelmente, dos processos típicos de ambientes estuarinos.

De fato, a Ria de Aveiro é uma laguna com características hidrodinâmicas diferenciadas. Devido à influência humana, através da abertura de um canal que promove a ligação da Ria com o mar, esta assumiu características hidrodinâmicas estuarinas por conta da crescente influência marinha.

Além disso, o termo “ria” deve ser evitado, já que a Ria de Aveiro corresponde a uma formação recente cujas formas atuais têm origem no período pós-glacial de subida rápida do nível do mar. Durante esta subida a faixa costeira ficou submersa e os vales dos rios foram inundados pelo mar. Os rios, as ondas com as correntes litorais associadas, e as correntes de maré transportam sedimentos, que tenderam a depositar-se nas áreas mais calmas. Admitindo que na Ria de Aveiro as correntes de maré são o principal agente modelador dos sedimentos

depositados, é possível relacionar a evolução das formas observadas em levantamentos batimétricos com a ação das correntes (DIAS, 2009).

Todavia, Teixeira (1994) sugere que devido à tradição da expressão Ria de Aveiro, a designação deve manter-se, mas como nome próprio e por essa razão deverá ser escrita com letras iniciais maiúsculas.

Analisando a morfologia da Ria de Aveiro podemos descrevê-la como um sistema de canais de grande desenvolvimento longitudinal e organizados em forma arborescente por ramificações sucessivas a partir do ponto único de comunicação com o mar (Figura 10). Os extremos dos vários canais transformam-se no leito dos vários rios afluentes. Em cada um destes canais pode-se observar a existência de um pequeno subestuário com características de estrutura salinas específicas e influenciando também o campo de salinidade de todo os sistemas (DIAS, 2009).

Figura 10 - Fotografia aérea da zona central da Ria de Aveiro.



Fonte: Dias (2009).

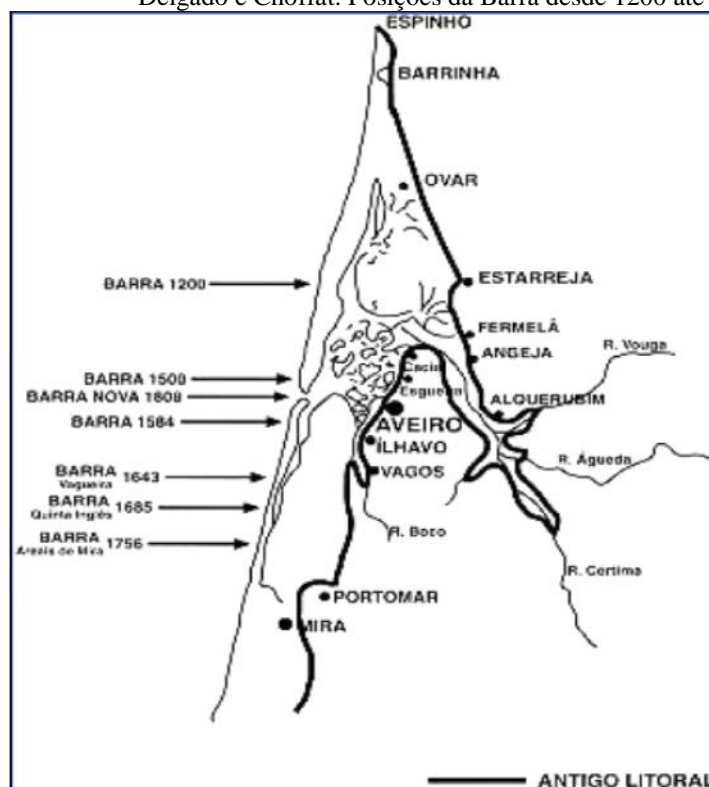
2.5 Evolução Quaternária Morfológica da Ria de Aveiro

As feições geomorfológicas atuais observadas na Ria de Aveiro resultam, fundamentalmente, dos processos hidrodinâmicos que intervêm no transporte, erosão e deposição de sedimentos. A intervenção do homem tem sido outro fator determinante do sentido geral da evolução, principalmente por ter atuado diretamente na ligação do sistema com o mar.

Observando o conjunto a partir do litoral atlântico pode-se constatar que a laguna de Aveiro teve uma formação muito recente e uma evolução muito dinâmica, como é

característico dos sistemas litorâneos (BASTOS, 2009). No século XIV, a costa formava um recorte curvilíneo, colocando algumas povoações em contato direto com o mar, como é o caso de Ovar, Estarreja, Salreu, Angeja, Cacia, Aveiro, Ílhavo, Vagos, Portomar e Mira, assim como diversos cursos de água tais como os rios Vouga, Águeda e Antuã. No estuário do Vouga, entravam diretamente as águas do mar misturando-se com as dos rios, ou seja, uma ampla baía antecedeu a laguna contemporânea. Esta última adquiriu a sua formação atual entre os séculos X e XVII através do desenvolvimento de dois cordões arenosos (Figura 11): um progredindo de Espinho para sul e outro subindo em latitude a partir do Cabo Mondego (Porto de Aveiro, 1998; INAG, 2002).

Figura 11 – O antigo Litoral entre Espinho e o Cabo Mondego segundo carta geológica de Delgado e Choffat. Posições da Barra desde 1200 ate 1756.



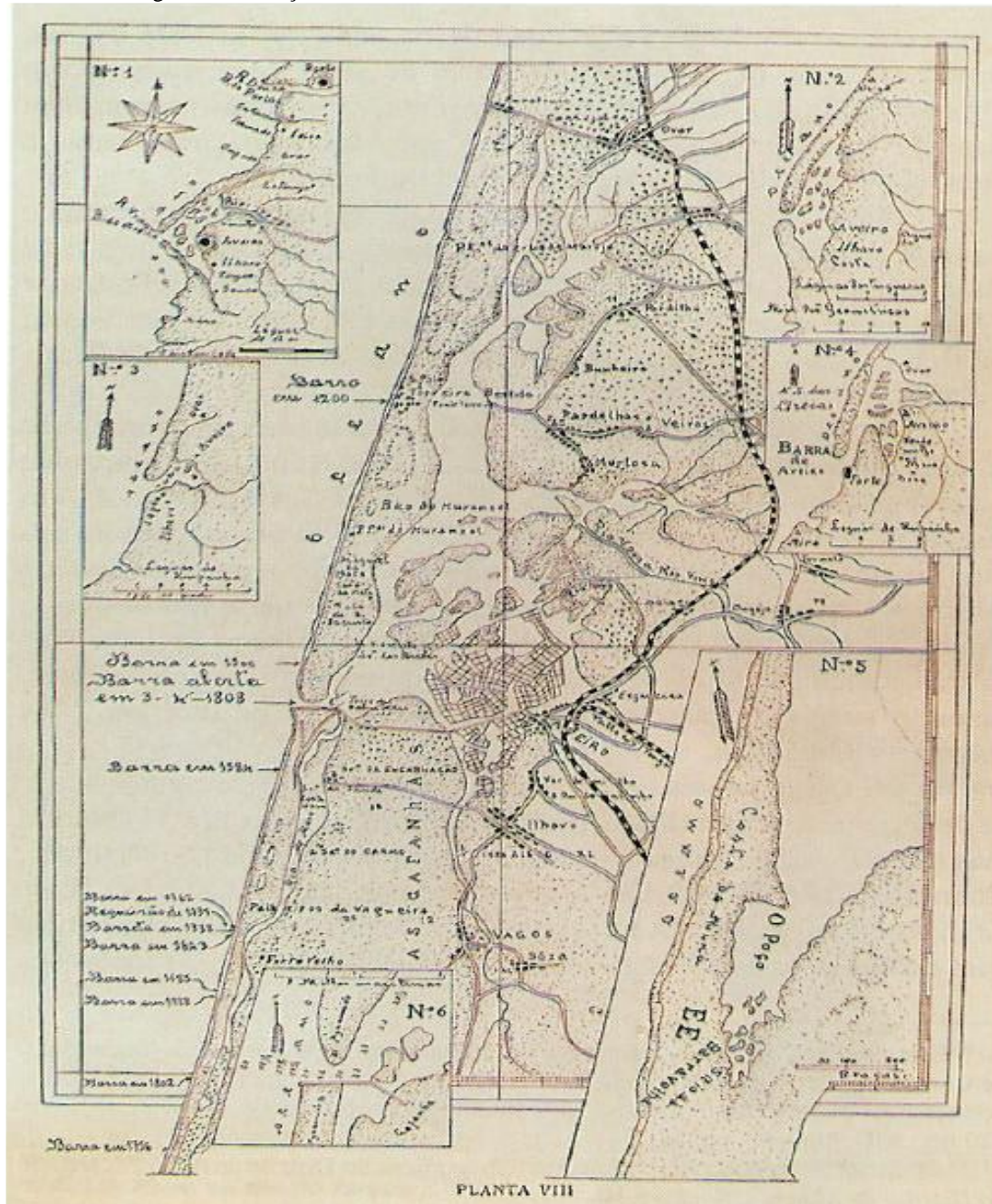
Fonte: Porto de Aveiro (1998).

Com o tempo, a ação dos ventos dominantes do quadrante oeste, influenciando a direção normal da crista das ondas e aliada às correntes de circulação litoral de norte para sul, deu origem a uma sedimentação costeira. Houve então a formação de duas restingas, caminhando em sentidos opostos (RNDSJ, 2007).

Estas restingas foram progredindo no sentido norte-sul formadas principalmente por sedimentos do rio Douro que eram transportados para o sul pela deriva litorânea (BASTOS, 2009). Com a formação do cordão litorâneo e da laguna interior no século XVIII, os rios Vouga e Águeda passam a desaguar na Ria (GIRÃO, 1935).

A baía localizada entre Espinho e o Cabo Mondego originou a Ria de Aveiro através de processos de deposição de areias com formação de cordões de dunas litorâneas e de um sistema de ilhas no interior da laguna que se desenvolveram ao longo de cerca de 800 anos. A diminuição da influência marinha e o progressivo assoreamento da laguna foram processos que se acentuaram ao longo da sua evolução (Figura 12).

Figura 12 - Mapa demonstrando as diversas fases da evolução da laguna, ao longo dos séculos, que originou a formação da Ria.



Fonte: Rocha e Cunha (1959).

A evolução da Ria de Aveiro está documentada cartograficamente a partir do fim do século XVII. A imagem acima de Rocha e Cunha (1959) demonstra as diferentes fases de evolução da Ria, onde os números 1, 2 e 3 são reproduzidas, respectivamente do mapa da província da Beira, de João Silverio Carpinetti Lisbonense, ano 1762, e do atlas *Le Royaume du Portugal et dês Algarves* par S. Sanson, Paris, Chez H. Tailot, 1695. O número 4 indica a posição da barra em 1643, data em que foi construído o Forte Velho (Vagueira), do mapa da obra *Le Portugal de P. Pla Augustin Desché, Geographe Ordinaire de S. Magesté*, gravado em Paris, sem data. A posição da barra em 1756 é dada pela cópia número 5, sendo uma cópia dos Serviços Geodésicos de 1780 levantada por Izidoro Paulo Pereira. O número 6 representa a barra nova pouco depois da sua abertura.

Somente em 1808 (século XIX) foi construída uma barra artificial, a Barra Nova de Aveiro, marcando o fim de um processo de evolução natural da laguna. A barra artificial mantida no mesmo local desde então continuou a ser uma fonte de problemas devido à tendência evolutiva do assoreamento da laguna e da embocadura, por ação da deriva litorânea que tende a redepositar sedimentos nos fundos artificiais (ROCHA e CUNHA, 1959).

A evolução recente da Ria está relacionada principalmente a essas obras que têm sido realizadas no canal de ligação com o mar e que servem como zonas portuárias que foram progressivamente facilitando a penetração da onda de maré na laguna (Figura 13).

Figura 13 - Fotografia aérea da embocadura da Ria de Aveiro e zona envolvente.



Fonte: Dias (2009).

De observações realizadas em 1905 no sul da barra, referidas por Leitão (1906), percebeu-se que as amplitudes de maré variavam entre 1,45 m (marés de sizíguas) e 0,7 m (marés de quadraturas). Em observações mais recentes as amplitudes na barra variam entre 2,5 m e 1,3 m. A comparação entre as amplitudes de maré sugere que ocorreu uma grande alteração das condições hidrodinâmicas da Ria de Aveiro, gerando consequências na evolução morfológica do sistema mesmo em áreas afastadas da barra (DIAS, 2009).

2.5.1 Hidrodinâmica Lagunar Atual da Ria de Aveiro.

Como observado anteriormente, a Ria de Aveiro possui um comportamento hidrodinâmico correspondente ao de uma laguna e não ao de uma ria, uma vez que, numa ria o mar lança-se através de uma passagem livre indo preencher vales profundos. Entretanto, na Ria de Aveiro o mar penetra com alguma dificuldade através de uma passagem mais ou menos estreita (embocadura artificial), no interior de uma laguna pouco profunda e onde o aporte de água doce tem importância no comportamento hidrodinâmico (CARRABAU, 2005).

A constante troca de massas d'água dentro da laguna ocorre através da onda de maré que se desloca de sul para norte ao longo da costa oeste de Portugal e penetra na embocadura, estendendo-se pela laguna ao longo dos seus canais e bacias até se dissipar nas suas cabeceiras. A sua propagação dentro dos canais da Ria, associada aos fluxos de origem fluvial, origina movimentos de água no interior da laguna formando oscilações de níveis e correntes. À medida que a maré avança para o interior da laguna, sofre reduções de amplitude, atrasos e deformações acentuadas (DIAS, 2009).

De acordo com o ponto de vista hidrodinâmico da orla marítima lagunar, podem-se determinar duas zonas distintas (CARRABAU, 2005):

- a) A zona formada pelas praias a norte e sul da embocadura da laguna, na qual a movimentação da massa d'água é decorrente do regime de agitação característico deste trecho da costa portuguesa;
- b) A zona de influência da embocadura, na qual se associam as atuações da agitação marítima e das correntes de maré originadas pelo refluxo e afluxo dos canais à laguna.

O regime de agitação da costa de Aveiro apresenta ondas mais frequentes (45%) com alturas que variam entre 1 e 2 m e rumos centrados em 15° NW. Ondas de altura de 3 m aparecem com menor frequência (15%), enquanto que ondas com alturas iguais ou superiores

a 6 m aparecem raramente (2%). O escalão de períodos mais frequentes está compreendido entre 9 e 11 s e as ondas de maior altura apresentam períodos mais elevados (DIAS et al., 1999).

A granulometria das areias das praias da orla lagunar possui diâmetro médio de aproximadamente 0,60 mm, apresentando diâmetros superiores na faixa de arrebentação, para decrescerem com a profundidade, ao longo da arrebentação, até valores muito inferiores ao citado. Na zona do banco exterior, próximo à embocadura, verificam-se a existência de areias mais grossas, correspondentes ao desenvolvimento do canal natural moldado pela vazante, e o decréscimo acentuado dos diâmetros dos grãos de areia com a profundidade, na orla do banco (CARRABAU, 2005).

A hidrodinâmica da Ria de Aveiro depende também das condições climáticas adversas como chuvas torrenciais, que conduzem ao aumento dos fluxos fluviais; ocorrência de baixas pressões a N/NW de Portugal; e altas pressões a S/SW, associadas a ventos fortes de sul, que originam ligeiras elevações do nível do mar. Estas elevações associadas às marés-altas, e tendo também em consideração a subida do nível médio do mar projetada para a costa portuguesa, podem originar inundações costeiras significativas. A morfodinâmica da Ria de Aveiro depende também do regime de ondas do Atlântico Nordeste (DIAS, 2009).

Além dos fluxos de água salgada que penetram pela embocadura, a laguna recebe também as afluições de água doce dos rios Vouga e Antuã e das restantes linhas de água que nela deságuam.

Segundo Carrabau (2005), as amostras de sedimentos recolhidos no interior da laguna apresentam, geralmente, uma mistura de materiais arenosos e lamosos. A percentagem de lama aumenta à medida que se avança para o interior dos canais da laguna, acompanhando a diminuição do efeito das correntes de maré. Este fato não se verifica no percurso principal de escoamento das águas do rio Vouga, ao longo do canal do Espinheiro e do rio Novo do Príncipe, até Cacia, onde o teor de lama se mantém menor. Nas zonas laterais de expansão da maré, onde as correntes são mais fracas, a percentagem de lamas aumenta consideravelmente. Encontram-se, assim, percentagens elevadas nas zonas marginais de todos os canais e bacias da laguna e nos talvegues à montante da Torreira, Cais do Bico, Vista Alegre e Vagueira.

2.5.2 Perspectivas Futuras da Hidrodinâmica Lagunar da Ria de Aveiro

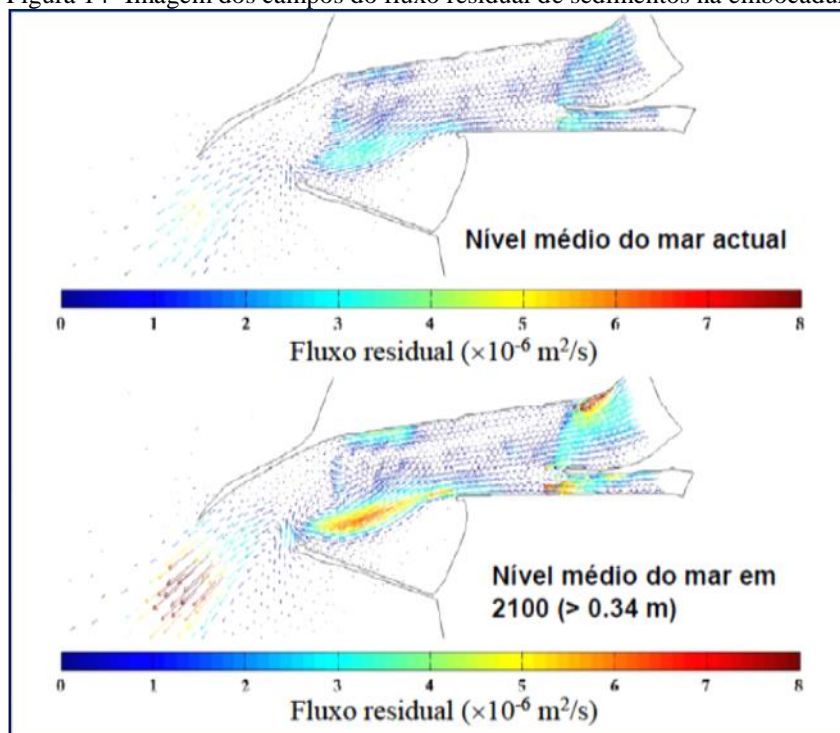
Através de um sistema de modelação numérica alguns autores (LOPES et al., 2009; DIAS, 2009) propuseram as consequências da subida do nível médio do mar na

hidrodinâmica lagunar da Ria de Aveiro, estimando que no período de 2071 a 2100 o nível do mar terá subido cerca de 0,34 m.

A modelação sugeriu um aumento do volume de sedimentos transportados através das seções da embocadura da Ria de Aveiro num cenário de alterações climáticas. Deste modo, existirá uma tendência para a intensificação dos padrões de assoreamento/erosão já existentes na embocadura.

Os resultados também indicaram que a subida do nível médio do mar conduziria alterações da hidro/morfodinâmica da Ria de Aveiro, com um aumento do prisma de maré para os seus principais canais, e consequentemente dos fluxos e correntes de maré nestes canais. Perspectiva-se também um incremento dos volumes de água do mar que se propagam ao longo da laguna durante as enchentes, e resultante aumento da intrusão salina. O volume de sedimentos transportados na zona da embocadura será também superior, resultando numa maior tendência na sua exportação para o oceano e numa intensificação dos atuais padrões de assoreamento/erosão (Figura 14).

Figura 14- Imagem dos campos do fluxo residual de sedimentos na embocadura da Ria de Aveiro.



Fonte: Lopes et al. (2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS

3.1 Amostragem

Em Julho de 2011 foram coletadas 53 amostras de sedimento de fundo, distribuídos na Ria de Aveiro (Figura 15), utilizando uma draga do tipo Petit-Ponar com abertura na sua extremidade superior, de forma a operar semelhante a um box-corer. Na amostragem foram selecionadas regiões abrigadas, onde os sedimentos fossem lamosos ou pelo menos arenolodosos. Esta opção foi feita com base no conhecimento já existente sobre a distribuição de foraminíferos na Ria de Aveiro, através dos quais se percebeu que os locais mais hidrodinâmicos com um fundo constituído por areia ou cascalho possuem uma fauna rara de foraminíferos (MARTINS et al., 2010; 2013). A opção por amostrar locais abrigados aumentaria a possibilidade de se poder vir a caracterizar as associações destes organismos, em todos os locais estudados, o que não aconteceu em estudos anteriores.

Em cada local de amostragem, foram recolhidos os primeiros dois centímetros de sedimento superficial com uma espátula. Os sedimentos recolhidos destinaram-se a análises granulométricas, geoquímicas, mineralógicas e microfaunais. Os locais de amostragem foram georreferenciados com um Global Positioning System (GPS). A profundidade da coluna de água foi determinada com um ecobatímetro portátil. Em cada local de amostragem foram efetuadas medições de temperatura e de salinidade, na água, e de pH e Eh, no sedimento.

3.2 Análises Laboratoriais

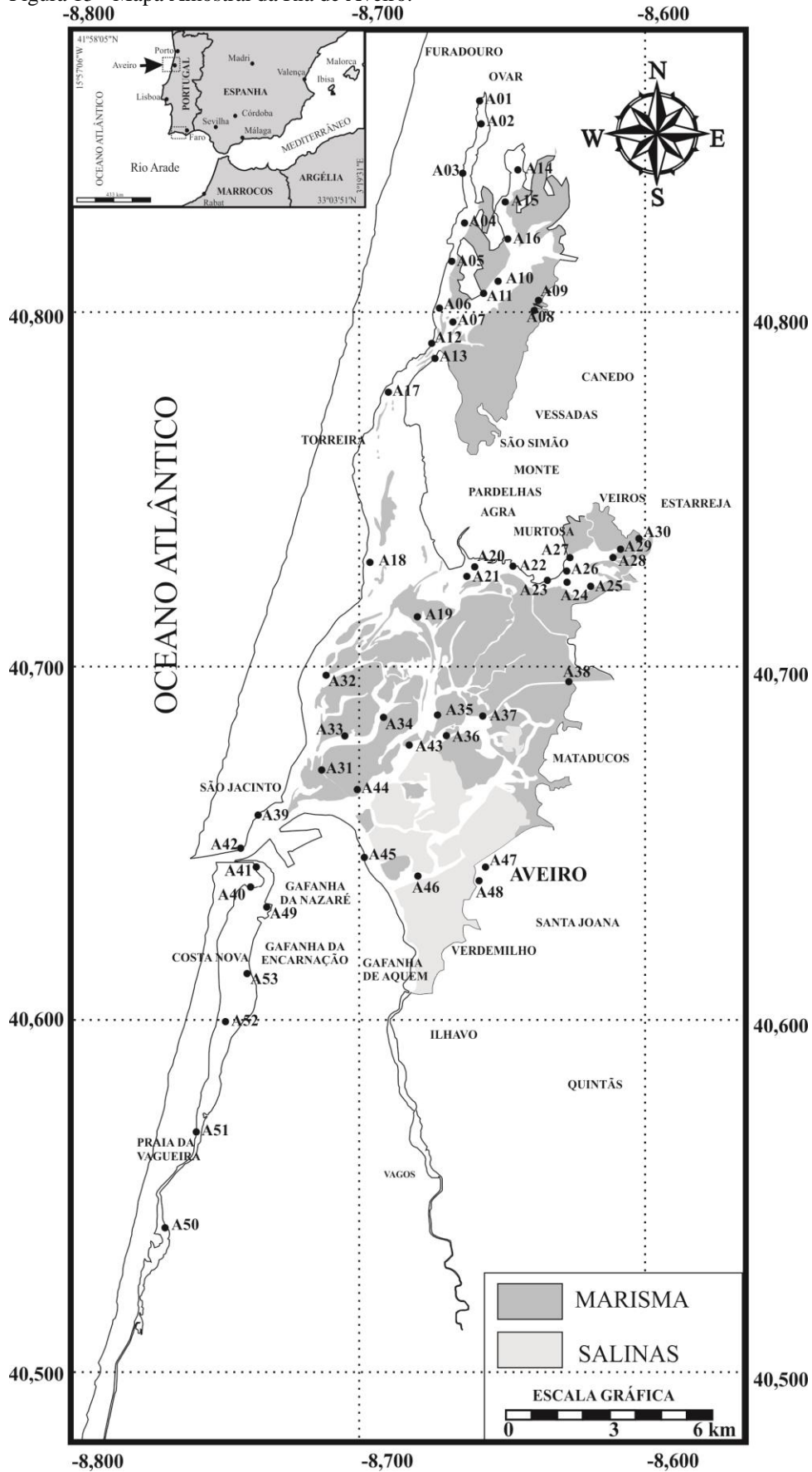
3.2.1 Metais Pesados no Sedimento

A concentração dos elementos químicos, Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, S e Zn foi efetuada na fração sedimentar fina (<63 µm) por ICP-MS, após a digestão total do sedimento com quatro ácidos (HClO₄–HNO₃–HCl–HF, em ACME *Analytical Laboratories*, Canadá).

O índice de carga poluente (*Load Pollution Index*, LPI), definido por Tomlinson et al. (1980) foi usado para estimar o nível de poluição global das amostras. Este índice é baseado nas concentrações determinadas por digestão total dos sedimentos através da equação:

$$LPI = \sum_{n=1}^{n-x} EF_n^{1/x}$$

Figura 15 - Mapa Amostral da Ria de Aveiro.



Fonte: O autor, 2015.

Onde EF é o fator de enriquecimento definido como $EF = C_n/B_n$; C_n representa a concentração medida do metal n e B_n é a concentração de fundo do metal n; x é o número de metais considerados. O valor de x, neste estudo, é de 7 e inclui os seguintes metais: As, Cd, Cr Cu, Pb e Zn. Os valores de fundo destes metais foram determinados de acordo com (MARTINS et al., 2011).

3.2.2 Análises granulométricas e mineralógica

Para a análise granulométrica, foi usada uma porção homogeneizada de cerca de 150-250 g, de cada subamostra de sedimento seco. A fração fina foi separada da fração areia, com uma peneira de 63 μm , por via húmida. A fração seca $>63 \mu\text{m}$ foi peneirada através de malhas com aberturas de 125 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm .

Os teores de pirita foram determinados por difração de raios X, na fração fina dos sedimentos, tendo-se usado para o efeito a metodologia descrita por Martins et al. (2013).

3.2.3 Análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Enxofre (S)

O teor total de carbono orgânico (COT) e o Enxofre (S) foram processados pelo Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânicas (LAFO) da UFRJ. Onde estes fatores foram determinados a partir de amostras que foram moídas, secas e livres dos carbonatos.

Primeiramente o material foi seco a 40 ° C, antes da moagem. Após este procedimento colocou-se 2 (dois) gramas da amostra in natura no interior da célula trituradora do moinho para pulverização. Em um cadinho de cerâmica poroso de massa conhecida, pesou-se 0,26 gramas da amostra pulverizada em duplicata. A eliminação dos carbonatos se procede quando no cadinho contendo a amostra, adiciona-se cuidadosamente, com auxílio de uma pipeta plástica, HCl 1:1 a frio, até cobrir completamente a amostra. Esse processo visou eliminar o carbonato existente.

Após vinte quatro horas foi feito uma lavagem com água destilada quente, para eliminar os cloretos. As amostras permaneceram por uma hora neste estágio e, em seguida, foram lavadas com água destilada em temperatura ambiente, até que o pH chegasse próximo de seis (6). Depois foram colocadas em estufa à 65°C, por aproximadamente 3 horas, e posteriormente pesadas. Essa pesagem é necessária para o cálculo do Resíduo Insolúvel, que é obtido em percentagem da seguinte maneira: massa descarbonatada (M2) dividida pela massa

inicial (M1) e multiplicada por 100. O RI corresponde à fração de amostra não eliminada pelo tratamento com HCl.

O resíduo insolúvel (RI) corresponde à fração de amostra não eliminada pelo tratamento ácido, pressupondo-se a eliminação total dos carbonatos existentes, haverá apenas Carbono Orgânico no resíduo restante. Foi confeccionada uma curva multipoint, com no mínimo cinco pontos, de massa variada (entre 0,10 - 0,30 gramas) em triplicata. Para obter um resultado preciso durante a análise, a área do pico da amostra deve estar dentro dos limites da área dos pontos do Padrão Certificado com o qual a curva foi produzida. A estabilidade da curva é testada antes, durante e ao término das análises.

Adiciona-se no software do analisador SC-144DR Leco a identificação e massa inicial da amostra e opta-se por uma curva de calibração adequada. O start é acionado, o gás passa pelo sistema por alguns segundos e o programa do equipamento indica o momento exato da introdução do conjunto no sistema. Cada elemento é quantificado em no mínimo 60 e máximo 180 segundos.

As amostras foram levadas ao tubo de combustão do analisador numa atmosfera de oxigênio (superseco) à temperatura de 1350°C. A combinação temperatura e fluxo de oxigênio levam a amostra à combustão total.

Durante a combustão, o C e o S contidos na amostra são convertidos nos respectivos dióxidos, e a variação na voltagem em cada célula provocada pela passagem dos gases formados, foi detectada e transformada em sinal digital, onde o registro foi feito em percentagem.

3.2.4 Análises de Biopolímeros

As análises de biopolímeros (proteínas, carboidratos e lipídeos) também foram feitas pelo Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânicas (LAFO) da UFRJ. As amostras coletadas foram quantificadas de acordo com Pusceddu et al. (2004). A partir das concentrações dos biopolímeros foram calculados o carbono biopolimérico e o carbono detrítico (DELL'ANNO et al., 2002).

O Carbono Orgânico Biopolimérico e Biodisponível foram definidos como a soma dos equivalentes de carbono de carboidrato totais, proteínas e lipídios (utilizando fatores de conversão de 0.4, 0.49 e 0.75, respectivamente) (FABIANO et al., 1995).

3.2.4.1 Análises de Proteínas

Para determinação da proteína as amostras de sedimento foram congeladas e homogeneizadas em 0.1 M Tris, 0.1 M EDTA (pH 7.5) contendo 1 mM DTT (dithiothreitol; relação de sedimento:tampão de 2.5 w/v) e sonicadas 3 vezes por 1 min (com intervalos de 30 s) antes da adição de enzimas. As réplicas das amostras (n = 3), de cada camada de sedimento recebem 100 µl de proteinase-K (1 mg/ml) e 100 µl de protease (600 µg/ml); outras réplicas foram adicionadas a um volume igual de solução de Tris-EDTA sem enzimas (amostras controle).

Todas as amostras foram incubadas por 2 h a 37°C sob agitação e subsequentemente filtradas em filtros de GF/F e enxaguadas 2 vezes com 5 ml de 0.1 M Tris-HCl (pH 7.5) resfriado, para remover a fração de proteína digerida e as enzimas dos sedimentos. Sub-amostras de sedimento amortizadas a 550°C por 4 h e após processadas foram utilizadas como branco.

As análises de proteína destas amostras e de sedimentos intactos foram analisadas de acordo com Hartree (1972), modificado por Rice (1982) para compensar a interferência do fenol. As concentrações de proteína foram calculadas pelas curvas de calibração de soro de albumina (variando de 2.5 a 50 µg/ml). Diferenças entre concentração de proteína do controle e amostras foram assumidas para representar a concentração de proteínas atualmente hidrolisadas através de proteases (proteínas hidrolisadas, PRTH). As concentrações de proteína totais de sedimentos intactos (PRTT) e concentrações de PRTH foram normalizadas para peso seco de sedimento.

3.2.4.2 Análises de Carboidratos

Para determinação dos carboidratos as amostras de sedimento foram congeladas e homogeneizadas com 0.1 M Na-fosfato de M, 0.1 M EDTA (pH 6.9; relação de sedimento:tampão de 2.5 w/v) e sonicadas 3 vezes por 1 min (com intervalos de 30 s). As réplicas (n = 3, amostras tratadas) receberam 100 µl de α-amilase, 50 µl de β-glucosidase, 100 µl de Proteinase K e 100 µl de lipase (solução estoque de todas as enzimas foi 1 mg/ml).

Outros jogos de réplicas tratados receberam 0.1 M Na-fosfato, ao em vez de soluções de enzima e foram utilizados como controle. As amostras foram incubadas durante 2 h a temperatura ambiente, sob agitação, para a hidrólise de proteína em sub-amostras de sedimento, amortizadas a 550°C durante 4 h foram utilizadas como branco. Depois de

incubadas, todas as amostras foram centrifugadas a $2000 \times g$ durante 10 min e uma alíquota do sobrenadante foi utilizada para determinar os carboidratos liberados dos sedimentos.

Os carboidratos solúveis foram determinados a partir do sobrenadante das amostras controle, estes carboidratos e os dos sedimentos intactos foram analisados espectrofotometricamente de acordo com Dubois et al. (1956) e Gerchakov & Hatcher (1972). As concentrações de Carboidratos foram calculadas através das curvas de calibração de D-glicose (de 10 a 200 $\mu\text{g/ml}$). As frações atuais de carboidratos hidrolisados (HCHO) foram obtidas pela diferença entre as concentrações de carboidrato determinadas no sobrenadante de amostras contendo enzimas e a fração solúvel do controle. As concentrações de carboidrato total de sedimentos intactos (TCHO) e concentração de HCHO foram normalizados para peso seco de sedimento.

3.2.4.3 Análises de Lipídios

Para a determinação dos lipídios, o lipídio total foi extraído de amostras de sedimento por "elution" direta com clorofórmio e metanol (1:2 v/v) seguindo o procedimento de Bligh & Dyer (1959) e analisado de acordo com Marsh & Weinstein (1966). Todas as análises foram realizadas em 3 a 4 réplicas por sedimento. Foram utilizados os mesmos sedimentos previamente tratados a 550°C por 4 h os quais foram utilizados como branco. As concentrações de lipídios foram calculadas por curvas de calibração de tripalmitina (5 a 100 $\mu\text{g/ml}$) e normalizadas a peso seco de sedimento.

3.2.5 Foraminíferos

Para a análise da fauna de foraminíferos foram reservados 50 ml de sedimento, corado com rosa de Bengala e preservado em etanol 70%. O processamento da análise das assembleias de foraminíferos em laboratório seguiu a metodologia descrita em Boltovskoy (1965). Esta consistiu em passar o sedimento a úmido pelas peneiras de 500 μm e 63 μm , descartando-se as frações acima e abaixo deste intervalo. As amostras sedimentares (do intervalo 500-63 μm) foram secas em estufa sob temperatura de 50°C e os foraminíferos foram separados do sedimento por flotação em tricloroetileno (C_2HCl_3). O material sobrenadante foi examinado sob estereomicroscopia.

A identificação taxonômica supraespecífica foi realizada com base em Loeblich e Tappan (1988). A designação das espécies foi também baseada na nomenclatura apresentada no Worms (<http://www.marinespecies.org/>)

Após esta etapa foram separados cinco exemplares da espécie dominante *Ammonia tepida*, vivas no momento da coleta em cada estação. O número reduzido de espécimes foi adotado porque a abundância de foraminíferos vivos foi baixa nas estações e também se considerando a precisão das análises propostas (VILELA et al., 2003; EICHLER et al., 2003 e 2006; DEBENAY e FERNANDEZ, 2009).

O material separado foi lavado sucessivamente, 3 vezes em água destilada, 1 vez em metanol com banho ultrassom durante 2 minutos para retirada de partículas de sedimento que poderiam estar agregados as carapaças. Depois foram lavados 1 vez em banho ultrassônico com uma solução contendo 1200µl de hidrazina hidratada, 10 ml de hidróxido de amônio 30% e 10 ml de uma solução amônia/ ácido cítrico para retirada de possíveis óxidos de Fe e Mn que pudessem estar acoplados as carapaças por mais 2 minutos. Depois desse procedimento estas foram lavadas novamente em água destilada para retirada de resíduos.

Os espécimes padronizados por tamanho foram fixados em lâminas de vidro para as análises do EDS.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após identificação prévia, os foraminíferos foram selecionados e fotografados em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss modelo DMS 960 da UERJ para uma boa visualização dos espécimes encontrados.

O uso desta técnica fornece informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons na estrutura estudada, sob condições de vácuo (Figura 16). A incidência do feixe de elétrons nessa estrutura promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, auger e absorvidos, assim como de raios X característicos (REED, 1996).

As estruturas não condutoras de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (e.g., ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica.

Figura 16 - Aparelho de MEV/EDS.



Fonte: O autor, 2015.

3.2.7 EDS - *Energy Dispersive System*

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa química das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo.

Suas capacidades de caracterização são devidas, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica permitindo um único conjunto de picos no seu espectro de raios-X.

O número e a energia dos raios-X emitidos a partir de uma amostra pode ser medida por um espectrômetro de energia dispersiva. À medida que a energia dos raios-X é caracterizada pela diferença de energia produzida na área da carapaça, e da estrutura atômica do elemento a partir do qual eles foram emitidos, isto permite que a composição elementar da amostra a ser medida.

Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos, perfil químico determina a variação da composição da carapaça ao longo de uma área preestabelecida, como por exemplo, borda-núcleo/borda. O mapa químico quantifica a composição de uma área da carapaça exposta ao feixe de elétrons (DUARTE et al., 2003).

Para as análises no EDS as carapaças não foram metalizadas (ouro ou carbono) para que não ocorresse a condução de alguns elementos químicos, mascarando possíveis resultados.

3.3 Tratamento Estatístico dos Dados

3.3.1. Índices Ecológicos

Em estudos ecológicos existe um grande número de variáveis bióticas e abióticas ligadas por uma complexa rede de inter-relações. Definir e descrever os padrões estruturais de um ecossistema, bem como formular hipóteses requer análises univariadas e multivariadas. Através destas pode-se, por exemplo, sugerir o nível de estresse de um determinado ambiente (SANTOS et al., 2007).

Como técnicas univariadas foram calculados os descritores biológicos de comunidade mais usados em ecologia segundo Ricklefs (2010), como abundância absoluta, abundância relativa, dominância e constância, riqueza (S) e diversidade (H') que estão expressos em tabelas e mapas.

População Total/Abundância absoluta representa a quantidade de testas de foraminíferos na amostra (vivos + mortos).

Abundância relativa - expressa a relação quantitativa entre um dos componentes bióticos e o todo. Desta forma, a abundância é a porcentagem com que um indivíduo de uma determinada espécie ocorre em uma população total de uma amostra.

Número de espécies (Riqueza) - número total de espécies numa amostra.

Constância - é a relação entre as espécies e a amostra, expressa em porcentagem segundo a fórmula $C = p.100/P$, onde p é o número de amostras contendo a espécie considerada e P, é o número total de amostras. As espécies são consideradas constantes quando presentes em mais de 60% das amostras; são acessórias ou pouco constantes as que apresentam uma ocorrência entre 25 a 59%; e são consideradas acidentais ou raras as que ocorrem em menos de 25% das amostras (Tinoco, 1989).

Diversidade de Shanon-Wiener - é apropriado para amostras aleatórias de espécies de uma comunidade ou sub-comunidade de interesse, e é estimado através da seguinte equação: $H' = -\sum p_i \ln p_i$, onde P_i representa a porção da i-ésima espécie na amostra e \ln é o logaritmo natural (base e). Para o cálculo do índice de diversidade (H') foi utilizado o *Software* MVSP 3.1.

Equitabilidade (J) - se refere à distribuição dos indivíduos entre as espécies, sendo proporcional a diversidade e inversamente proporcional a dominância. A medida de Equitabilidade ou Equidade compara a diversidade de Shanon-Wiener com a distribuição das espécies observadas que maximiza a diversidade. Este índice é obtido através da equação: $J=H'/\ln(S)$, onde S é a riqueza de espécies H' é o índice de diversidade de Shannon-Wiener e \ln é o logaritmo natural (base e).

Dominância - considera o número de espécies e o total de números de indivíduos (N), mas também a proporção do total de ocorrência de cada espécie é estimada através da seguinte equação: $\sum ni (ni-1)/N(N-1)$.

3.3.2 Análises Multivariadas

3.3.2.1 Análise de Agrupamento

Para as análises do comportamento multidimensional das associações na área estudada foram utilizadas técnicas multivariadas, como a análise de agrupamento (análise de *Cluster*) tanto para as amostras de superfície como para o testemunho, baseado na abundância relativa das espécies utilizando o *software* PCord 5.0. Este software de análise de agrupamento trata os dados em hierarquia ascendente.

Objetivando avaliar a similaridade entre as estações amostradas e identificar microambientes semelhantes do ponto de vista da distribuição faunística foi aplicado uma análise de agrupamento em modo - Q no *software* Pcord5. A matriz de relação foi gerada usando os valores de abundância relativa das espécies identificadas transformadas em raiz quadrada de 0,5 para amenizar a diferença entre as espécies dominantes em relação às que apresentaram frequências muito baixas. Foi usada a distância Euclidiana para medir a proximidade entre os grupos, e o método *Ward* de ligação para arrumar os grupos dentro de um dendrograma hierárquico.

A associação entre as espécies foi obtida usando-se a mesma matriz de frequência relativa das espécies transformadas para raiz de 0,5 aplicando-se o coeficiente de correlação linear r -Pearson (modo-R). Como estratégia de agrupamento foi utilizado o Método de *Ward* no *Software* Pcord5. Este método quantifica a dependência linear entre os elementos, determinando a matriz de correlação e identificando a relação entre os micro-organismos.

3.3.2.2 DCA (*Detrended Correspondence Analysis*)

O DCA é uma técnica de ordenação baseada na média recíproca. É gerado para banco de dados ecológicos e a terminologia é baseada em amostras e espécies (LAUT et al., 2009).

Esse método implica usar uma distância equi-quadrada da distância medida, para as análises foi utilizado o software PCord 5 sendo necessária a elevação da abundância relativa das espécies a potência de 0,5 e minimização das espécies raras. Foram utilizadas as amostras que continham mais de 50 organismos com o intuito de evitar dados incoerentes com a verdade (LAUT et al., 2009).

4 ANÁLISE GEOQUÍMICA E BIOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA RIA DE AVEIRO

4.1 Introdução

A Ria de Aveiro é uma zona altamente produtiva que possui complexas variações nos parâmetros físico-químicos, e sofreu com as atividades econômicas e industriais que geraram um intenso impacto ambiental, pois promoveram a entrada de esgoto no ambiente, causando enorme grau de poluição (BELTRAME et al. 2009; COVELLI et al. 2011; GIULIANI et al. 2011). Esse impacto negativo gerou uma vulnerabilidade nos ecossistemas, principalmente sobre os organismos vivos (NILIN et al. 2012; LÉON et al. 2013).

Ao longo dos anos, a Ria sofreu com as atividades humanas como salicultura, extração de moliço, piscicultura, construção naval, atividades portuárias e uma ampla estrutura industrial (AMORIM, 2001; MARTINS et al., 2013).

As indústrias foram as principais fontes antropogênicas de emissão de metais pesados durante séculos. Entre estas, as mais comuns foram as de cerâmica, alimentares, têxteis, de papel, produtos químicos, derivadas do petróleo, maquinaria e metalomecânicas básicas de ferro e aço, e ainda explorações minerais (TEIXEIRA, 1994; MARTINS et al., 2010 e 2013).

De acordo com Martins et al. (2013) existem três unidades industriais ao redor da Ria que têm um efeito importante nas suas águas. Uma das indústrias é a Nestlé, em Avanca, que libera seus resíduos no rio Gonde, alterando o oxigênio na água e o pH nos sedimentos deste rio. As outras duas são a fábrica de pasta de papel (Portucel) em Cacia, que libera seus efluentes no Rio Vouga e o parque industrial de Estarreja.

O complexo industrial de Estarreja produz fertilizantes, soda cáustica, corantes e outros produtos diversos, que liberam os seus efluentes líquidos no esteiro de Estarreja; e ainda a produção de plásticos, cujos efluentes são liberados para o Canal de Ovar (PEREIRA et al., 2005; HALL et al., 1987).

A cidade de Aveiro desenvolveu uma base importante para várias indústrias de cerâmica e vidro, principalmente no Canal do Cojo que serviu como local de descargas de materiais e resíduos (MARTINS et al., 2010). Segundo Martins et al. (2013) além dessa área, próximo do Canal do Alboi, existia também uma indústria metalúrgica denominada Fábrica Bóia (Tabela 1). O desenvolvimento urbano levou a um aumento de esgoto liberado in natura diretamente nos canais da cidade.

Tabela 1 – Indústrias mais importantes localizadas na Cidade de Aveiro, desde o final do século XVIII.

Tipo de Fábrica (Nome)	Período de Laboração	Localização	Produtos e Serviços
Loiças e Cerâmicas (Cojo)	1775-1907	Canal do Cojo	Cerâmica, barro vidrado, pratos, louças e porcelanas.
Loiças e Cerâmicas (Fábrica Fonte Nova)	1882-1937	Canal do Cojo	Cerâmica, barro vidrado, pratos, louças e porcelanas.
Tijolo (Fábrica Fonte Nova)	1888-1891	Canal do Cojo	Tijolos, telhas e vidro.
Telhas, louça e cerâmica (Fábrica Fonte Nova)	1903-1908	Canal do Cojo	Telhas, louça e cerâmica.
Vidro e Tijolo (Fábrica Aveirense)	1911-1916	Canal do Cojo	Vidraria e tijolos.
Cerâmica e vidro (Fábrica Campos)	1896-1906	Canal do Cojo	Fabricação de vidro, azulejos, telhas, tijolos e cimentos.
Porcelanas e Loiças (Fábrica Aleluia)	1905-1955	Canal do Cojo	Pratos, louças e porcelanas.
Pedras de polimento: mármore e granito	Até meados do século XX	Canal do Cojo	Arenito e Grés.
Metalúrgica (Fábrica Bóia)	Início no século XX até á atualidade	Próximo do Canal do Alboi	Serviços e máquinas industriais.

Fonte: Martins et al. (2010)

Através dos tempos, a Ria de Aveiro recebeu as descargas finais de todo o tipo de poluentes porque não existiam infraestruturas de tratamento e destino final. Esse fato gerou a necessidade da construção do Sistema Multimunicipal de Recolha, Tratamento e Rejeição dos Efluentes Líquidos (SIMRIA) em 1997. Este foi criado para servir os municípios de Águeda, Albergaria-a-Velha, Aveiro, Estarreja, Ílhavo, Mira, Murtosa, Oliveira do Bairro, Ovar e Vagos. Este sistema recebe as águas residuais urbanas e também os efluentes da fábrica da Portucel, em Cacia. Após tratamento de nível secundário, o efluente é descarregado no mar via emissário submarino, situado a cerca de 3 km da praia de São Jacinto (MARTINS et al., 2013)

Os problemas de contaminação da Ria de Aveiro têm sido estudados há alguns anos pelo Instituto Hidrográfico e por diversos pesquisadores da Universidade de Aveiro (PALMA et al., 2011).

Muitos dos estudos sobre a contaminação ambiental e o seu impacto nas comunidades biológicas têm sido desenvolvidos levando em consideração o equilíbrio ambiental e danos que podem ser causados na saúde pública (PEREIRA et al., 1997; PEREIRA et al., 1998; RAMALHOSA et al., 2001), como por exemplo estudos sobre plantas (VÁLEGA et al., 2008), comunidades planctônicas (PEREIRA et al., 2009) e aves aquáticas (TAVARES et al., 2008, TAVARES et al., 2005).

Segundo Reis et al. (2009), os efluentes contendo diferentes tipos de contaminantes produzidos pelas unidades industriais da CQE (até 1975) foram despejados diretamente em vários cursos de água próximos a campos agrícolas gerando possível contaminação de seres humanos através da cadeia alimentar; além da contaminação de plantas em áreas ao redor da zona industrial, na qual era distribuído o lodo do sedimento dragado do fundo contaminado e espalhado sobre os campos agrícolas (PEREIRA et al., 2005).

Todos estes trabalhos acima referidos sugerem que a Ria de Aveiro apresenta um processo de poluição intensa que pode ter gerado um processo biomagnificação, instalado durante décadas de contaminação tanto do sedimento quanto da água.

Desse modo, esse estudo tem como objetivo interpretar e avaliar o estado de contaminação dos sedimentos de alguns pontos da Ria de Aveiro por metais, assim como, avaliar a quantidade e qualidade da matéria orgânica associada a esses contaminantes.

4.2 Material e Métodos

Em Julho de 2011 foram coletadas 53 amostras de sedimento de fundo, distribuídos na Ria de Aveiro (Figura 15), utilizando uma draga do tipo Petit-Ponar aberta na sua extremidade superior. Em cada local de amostragem, foram separados os primeiros dois centímetros de sedimento superficial com uma espátula. Os sedimentos recolhidos destinaram-se a análises granulométricas e geoquímicas. Os locais de amostragem foram georreferenciados com um Global Positioning System (GPS). A profundidade da coluna de água foi determinada com um ecobatímetro. Em cada local de amostragem foram efetuadas medições de temperatura e de salinidade, na água, e de pH e Eh, no sedimento.

Para a análise granulométrica, foi usada uma porção homogeneizada de cerca de 150-250 g, de cada subamostra de sedimento seco. A fração fina foi separada da fração areia, com uma peneira de 63 μm , por via úmida. A fração seca $>63 \mu\text{m}$ foi peneirada através de malhas com aberturas de 125 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm .

O teor total de carbono orgânico (COT) foi determinado em 2g de sedimento. As determinações foram realizadas, no aparelho SC 144 da LECO através dos métodos ASTM D 4239 (*American Society for Testing and Materials* - ASTM, 2008) e NCEA-C-1282 (*United States Environmental Protection Agency* - US EPA, 2002). Todas as análises foram feitas em triplicata utilizando-se os 2 cm de sedimento superficial.

Os lipídios totais foram extraídos com clorofórmio – metanol segundo Bligh & Dyer (1959) e Marsh & Weinstein (1966). Como padrão foi utilizado tripalmitato. As proteínas

foram analisadas seguindo o método de Hartree (1972), modificado por Rice (1982) para compensar a interferência do fenol, e utilizado como padrão albumina bovina. Carboidratos foram analisados segundo Gerchacov & Hatcher (1972), e como padrão utilizou-se glicose, baseado no princípio do método de Dubois et al. (1956) adaptado para sedimentos. As análises bioquímicas foram todas adaptadas para sedimentos e determinadas segundo Pusceddu et al. (1999; 2004).

A concentração dos elementos químicos, Al, As, Cd, Hg, Ni, Fe, Co, Cr, Cu, Pb, S e Zn foi efetuada na fração sedimentar fina (<63 µm) por ICP-MS, após a digestão total do sedimento com quatro ácidos (HClO₄–HNO₃–HCl–HF, em ACME *Analytical Laboratories*, Canadá).

O índice de carga poluente (*Load Pollution Index*, LPI), definido por Tomlinson et al. (1980) foi usado para estimar o nível de poluição global das amostras. Este índice é baseado nas concentrações determinadas por digestão total dos sedimentos através da equação:

$$LPI = \sum_{n=1}^{n-x} EF_n^{1/x}$$

Onde EF é o fator de enriquecimento definido como $EF = C_n/B_n$; C_n representa a concentração medida do metal n e B_n é a concentração de fundo do metal n; x é o número de metais considerados. O valor de x, neste estudo, é de 7 e inclui os seguintes metais: As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn. Os valores de fundo destes metais foram determinados de acordo com (MARTINS et al., 2011).

O processo estatístico consistiu numa análise de agrupamento em modo - R no Software Pcord5 usando-se distância Euclidiana e método Ward de ligação, e em análises de DCA (*Detrended Correspondence Analysis*) no software PCord 5 objetivando identificar quais dos parâmetros ambientais analisados tem mais influência na distribuição dos elementos químicos (LAUT et al., 2009).

4.3 Resultados

Os valores dos dados granulométricos, dos parâmetros ambientais e bioquímicos (Carbono Orgânico Total, Carboidratos, Proteínas e Lipídios) analisados neste trabalho foram incluídos na Tabela 2, já os dados geoquímicos (concentrações totais dos elementos químicos e o índice de enriquecimento), encontram-se na Tabela 3. Os resultados granulométricos variaram entre 10,44 – 98,69 % na fração arenosa e 1,31- 89,56 % na fração fina. A estação

A1 que é a área mais confinada do Canal do Ovar apresentou o maior valor de fração fina enquanto A51 próxima ao Canal da Barra apresentou o maior valor de fração arenosa.

Tabela 2 – Valores dos dados granulométricos, físico-químicos e bioquímicos da Ria de Aveiro.

Estações	FineF (%)	SandF (%)	Sal (‰)	Temp (°C)	pH	Eh (mV)	COT (%)	CHO (mg.g ⁻¹)	PTN (mg.g ⁻¹)	LIP (mg.g ⁻¹)
A1	89,56	10,44	39,60	20,80	6,80	-33,40	3,48	2,22	3,47	2,11
A2	87,41	12,59	39,60	20,80	8,87	-22,00	3,20	2,81	3,27	1,19
A3	88,59	11,41	29,80	20,70	7,40	-41,90	2,90	1,99	3,27	1,68
A4	70,18	29,82	41,00	20,70	7,27	-33,40	2,23	2,59	3,03	1,37
A5	71,65	28,35	39,90	22,10	7,21	-31,60	2,14	3,15	4,01	1,24
A6	47,52	52,48	40,50	22,30	7,36	-39,70	1,36	1,59	2,37	1,02
A7	2,73	97,27	41,60	20,80	7,65	-55,30	0,08	0,03	0,23	0,05
A8	22,73	77,27	40,40	23,60	7,93	-72,00	3,20	2,70	3,75	2,00
A9	80,01	19,99	46,00	26,00	7,34	-23,90	3,05	1,83	3,66	1,80
A10	79,49	20,51	41,02	21,80	7,40	-43,40	3,00	1,88	3,62	1,70
A11	39,91	60,09	42,50	20,40	7,15	-28,30	1,25	2,11	2,51	0,84
A12	10,31	89,69	42,20	20,10	7,38	-41,00	0,25	0,43	0,89	0,25
A13	35,70	64,30	42,60	20,50	7,21	-32,00	1,15	0,40	1,81	0,57
A14	76,73	23,27	40,10	19,70	7,22	-31,00	3,26	1,37	3,23	1,64
A15	67,67	32,33	37,10	19,70	7,03	-20,00	2,20	0,83	4,51	1,06
A16	77,67	22,33	40,00	19,70	7,00	-20,00	2,51	0,99	3,41	1,22
A17	75,24	24,76	38,60	20,80	7,27	-34,00	2,07	0,84	5,04	1,56
A18	67,02	32,98	40,10	19,70	7,32	-37,00	1,70	0,75	4,19	1,28
A19	36,87	63,13	41,20	21,40	7,48	-46,00	1,27	0,66	2,06	0,57
A20	62,43	37,57	32,10	17,90	7,50	-49,00	2,10	0,88	5,04	1,17
A21	44,15	55,85	32,90	18,70	7,20	-30,00	3,80	0,86	4,17	1,50
A22	17,82	82,18	42,50	18,50	7,20	-29,00	0,51	0,37	2,11	0,67
A23	44,68	55,32	40,40	19,70	7,10	-27,00	3,47	0,86	4,73	1,60
A24	76,94	23,06	38,40	20,30	7,00	-19,00	4,13	0,89	5,43	2,78
A25	69,50	30,50	40,90	23,50	7,10	-23,00	3,53	1,99	3,77	2,50
A26	71,73	28,27	40,10	19,50	7,00	-16,00	3,14	1,91	4,23	1,82
A27	72,21	27,79	38,80	21,00	6,90	-13,00	2,85	0,70	3,73	1,05
A28	30,64	69,36	39,50	20,00	6,90	-12,00	1,40	1,12	3,40	0,89
A29	67,44	32,56	38,60	20,80	7,10	-27,00	2,19	1,69	3,95	1,12
A30	71,92	28,08	40,10	21,40	7,06	-19,00	4,05	2,91	5,13	2,50
A31	17,16	82,84	28,40	10,80	7,10	-26,00	0,37	0,46	1,18	0,42
A32	32,57	67,43	58,80	15,00	7,20	-30,00	1,77	0,77	2,92	0,51
A33	21,69	78,31	64,10	10,50	6,30	-8,00	0,29	0,36	0,96	0,35
A34	30,07	69,93	53,30	11,10	4,20	134,00	0,45	0,37	0,89	0,35
A35	55,92	44,08	48,80	16,10	5,10	84,00	1,80	1,04	3,13	0,80
A36	12,98	87,02	56,70	17,20	6,20	30,00	0,68	0,52	1,56	0,67
A37	33,78	66,22	56,80	18,50	5,60	56,00	2,35	1,20	3,77	0,73
A38	54,02	45,98	12,50	20,90	5,30	76,00	2,15	1,16	5,61	0,62
A39	47,19	52,81	58,90	17,50	5,90	-38,00	1,75	1,11	2,65	1,13
A40	28,62	71,38	42,20	16,50	5,30	90,00	0,54	0,71	1,81	0,60
A41	26,20	73,80	47,00	14,80	6,80	-7,00	0,64	0,58	1,76	0,58
A42	20,76	79,24	50,00	14,80	7,30	-36,00	1,30	0,81	2,26	1,03
A43	41,08	58,92	51,80	16,10	7,30	-34,00	0,90	0,58	2,04	0,71
A44	26,29	73,71	46,90	19,00	6,90	-14,00	1,53	0,72	2,50	0,95
A45	74,56	25,44	42,80	16,50	7,10	-23,00	2,49	1,44	3,62	1,60
A46	58,41	41,59	47,50	18,20	7,00	-18,00	1,34	1,02	2,84	1,01
A47	73,26	26,74	50,80	16,90	7,00	-20,00	3,52	1,84	3,62	0,79
A48	69,17	30,83	20,20	23,10	6,90	-15,00	7,36	2,13	3,68	3,62
A49	63,73	36,27	45,70	19,30	7,20	-31,40	1,40	1,10	2,85	1,20
A50	12,00	88,00	28,60	21,60	7,40	-41,50	0,35	0,42	1,04	0,46
A51	1,31	98,69	41,70	20,60	7,30	-38,20	0,62	0,94	2,05	1,13
A52	17,40	82,60	46,90	19,50	6,90	-12,10	0,66	0,80	1,48	0,81
A53	89,08	10,92	53,90	18,60	7,10	-22,90	2,55	1,97	3,32	2,50

Fonte: O autor, 2015.

A salinidade da Ria variou entre 12,50 – 64,1 ‰, sendo o menor valor localizado na amostra A38 (próximo ao Rio Vouga) e o maior em A33 (próximo ao Canal do Jacinto). Entretanto, a menor temperatura observada foi 10,5°C em A33 e a maior 26°C em A9 (Canal do Ovar). Os valores de pH ficaram em torno de 4,20 e 8,87 onde o menor valor foi

encontrado em A34 (Zona central da Ria) e o maior em A2 (Canal do Ovar). O menor valor de Eh encontrado foi -72,0 mV na estação A8 (Canal do Ovar) enquanto o maior foi 134,0 mV em A34 (Zona central da Ria).

A Ria apresentou valores de Carbono Orgânico Total (COT) que variaram entre 0,08 – 7,36 %, o menor percentual foi observado na estação A7 (no Canal do Ovar) em contrapartida, o maior foi achado próximo à cidade de Aveiro na amostra A48.

Os valores de Carboidratos (CHO) encontrados variaram entre 0,03 mg.g⁻¹ na estação A7 (Canal do Ovar) e 3,15 mg.g⁻¹ na amostra A5 (também localizado no Canal do Ovar). Contudo os valores de Proteínas (PTN) variaram entre 0,23 mg.g⁻¹ em A7 e 5,61 mg.g⁻¹ na estação A38 próximo ao Rio Vouga. Os valores de Lipídios (LIP) também apresentaram a menor concentração em A7 com 0,05 mg.g⁻¹, porém a maior concentração foi observada em A48 (cidade de Aveiro) com 3,62 mg.g⁻¹.

As concentrações de metais pesados variaram ao longo da Ria de Aveiro, como observado na Tabela 3. Os valores encontrados de Cobre (Cu) ficaram entre 13,50 – 91,10 ppm, onde o menor valor foi achado em A27 (próximo a Murtosa) e o maior em A48 (Cidade de Aveiro). O mesmo foi observado para o Chumbo (Pb), os valores variaram entre 21,2 ppm (A27) e 99,8 ppm (A48).

Contudo, a maior concentração de metal pesado no sedimento foi a do Zinco (Zn), os valores deste ficaram entre 69,0 – 684,0 ppm. Outra vez, A27 possuiu as menores concentrações no sedimento, porém as maiores foram encontradas em A7 (Canal do Ovar).

As concentrações de Arsênio (As) foram de 12 a 81 ppm, as menores concentrações foram encontradas em A27 e as maiores em A30 (próximo ao complexo industrial de Estarreja). Os valores de Cádmio (Cd) variaram entre 0,1 – 4,1 ppm, os menores valores foram observados nas estações A31 e A32 (Canal do Jacinto) e o maior em A7 (Canal do Ovar). Os teores de Cromo (Cr) ficaram no entorno de 40 - 76 ppm, sendo o menor localizado nas amostras A7 e A37 (Zona central da Ria) e o maior em A2 (área mais interna do Canal do Ovar).

A diferença de concentração de Mercúrio (Hg) no sedimento foi grande em algumas amostras, os valores foram de 6 ppm em A39 (próximo ao canal da Barra) a 459 ppm em A27 (próximo ao Murtosa). Já as concentrações de Níquel variaram entre 17,3 e 31 ppm, onde a menor foi encontrada em A7 e a maior em A2, ambos na região do Ovar.

Os percentuais de teores de Ferro (Fe) foram de 1,75 – 3,55 %, o menor teor em A7 e o maior em A2 como observado anteriormente com o Ni. Os valores de Cobalto (Co) variaram entre 5,6 ppm em A27 (Murtosa) e 11,4 ppm em A6 (região do Ovar). As

porcentagens de Alumínio (Al) ficaram em torno de 3,44 – 14,02 %, o menor valor encontrado foi em A34 (zona central da Ria) e o maior em A24 (Largo do Laranjo).

Tabela 3 - Concentrações de metais pesados e o Índice de enriquecimento (LPI) nos sedimentos da Ria de Aveiro.

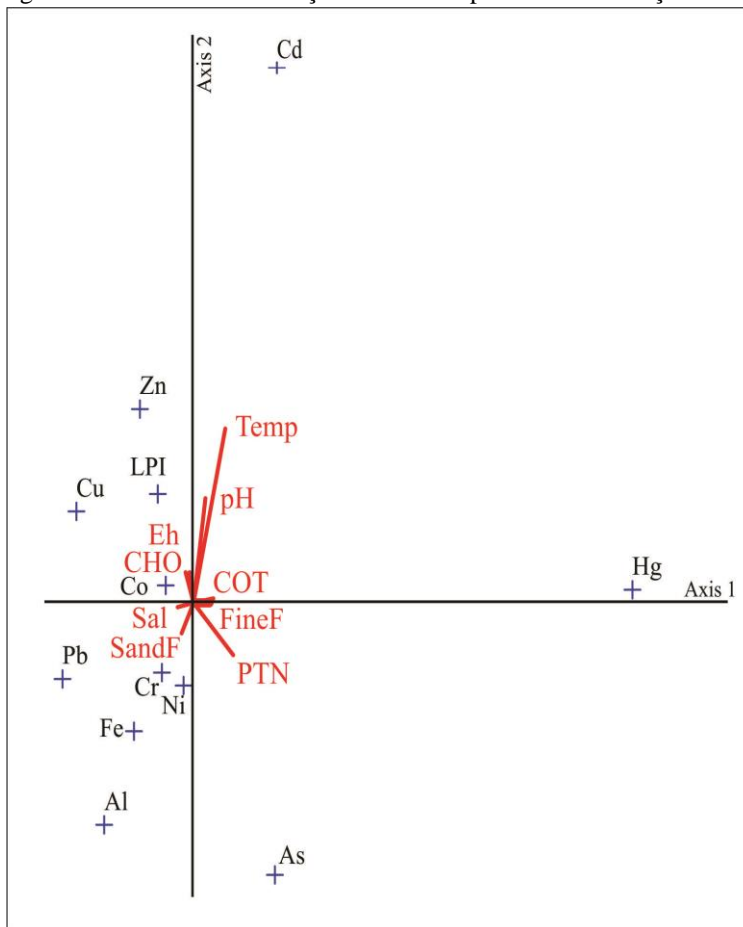
Estações	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Hg (ppm)	Ni (ppm)	Fe (%)	Co (ppm)	Al (%)	LPI (%)
A1	41,50	34,60	401,00	22,00	0,90	70,00	124,00	30,00	3,28	10,40	5,13	40,48
A2	39,10	41,30	411,00	23,00	0,90	76,00	17,00	31,00	3,55	10,30	6,08	41,99
A3	35,60	38,30	372,00	20,00	0,60	70,00	12,00	29,50	3,28	9,90	5,23	37,12
A4	31,20	37,80	377,00	23,00	0,70	68,00	12,00	32,20	3,20	11,30	5,24	38,80
A5	30,30	39,30	417,00	22,00	0,70	69,00	12,00	30,90	3,28	11,10	5,58	38,90
A6	38,50	39,20	523,00	23,00	1,00	72,00	9,00	30,10	3,15	11,40	4,87	43,57
A7	21,10	28,70	684,00	12,00	4,10	40,00	66,00	17,30	1,75	8,10	3,54	36,73
A8	33,80	36,20	431,00	21,00	1,00	62,00	9,00	25,60	2,97	9,00	5,02	38,25
A9	34,50	66,40	380,00	19,00	0,70	63,00	12,00	27,50	3,12	9,70	5,00	39,26
A10	37,50	37,80	355,00	23,00	0,70	69,00	9,00	28,40	3,11	10,20	5,26	38,36
A11	32,30	37,10	343,00	20,00	0,60	59,00	22,00	26,70	3,00	9,50	5,80	34,78
A12	26,10	33,40	226,00	18,00	0,70	52,00	12,00	24,50	2,97	9,10	5,73	30,91
A13	25,10	26,40	205,00	16,00	0,50	47,00	12,00	21,70	2,31	7,40	3,97	26,42
A14	46,00	29,70	501,00	24,00	1,10	63,00	12,00	27,10	3,06	10,10	4,44	41,64
A15	36,90	35,90	453,00	22,00	0,80	54,00	12,00	26,00	2,74	8,90	5,61	37,40
A16	34,40	31,70	339,00	18,00	0,80	49,00	12,00	23,50	2,59	8,10	4,92	33,09
A17	27,60	43,70	220,00	28,00	0,40	70,00	15,00	28,40	3,24	10,20	6,22	33,91
A18	20,20	34,50	104,00	19,00	0,20	56,00	81,00	26,60	2,96	9,50	5,48	24,08
A19	23,60	31,40	137,00	18,00	0,50	46,00	80,00	22,30	2,32	6,90	4,29	25,65
A20	19,90	24,00	107,00	18,00	0,40	50,00	81,00	26,20	2,61	8,90	4,77	24,37
A21	20,60	23,80	111,00	27,00	0,30	44,00	82,00	20,80	2,48	7,30	4,22	23,25
A22	29,40	35,20	162,00	29,00	0,60	52,00	19,00	24,90	2,63	7,60	4,39	30,90
A23	27,10	35,80	138,00	30,00	0,30	46,00	22,00	22,60	2,59	7,60	4,62	26,92
A24	21,70	50,10	135,00	30,00	0,20	55,00	14,00	24,60	3,31	10,60	14,02	27,89
A25	39,10	36,00	218,00	45,00	0,80	58,00	27,00	26,50	2,61	8,20	4,12	37,65
A26	33,80	33,40	188,00	39,00	0,50	51,00	30,00	23,40	2,41	7,40	3,74	31,85
A27	13,50	21,20	69,00	12,00	0,20	43,00	459,00	18,60	2,07	5,60	3,54	16,73
A28	38,00	37,20	224,00	73,00	0,50	58,00	53,00	28,20	2,81	10,40	4,79	39,31
A29	28,00	33,30	169,00	57,00	0,50	48,00	50,00	25,70	2,51	9,00	4,04	33,11
A30	40,30	35,30	244,00	81,00	0,60	55,00	85,00	27,20	2,77	8,60	4,26	39,80
A31	17,80	32,40	96,00	18,00	0,10	51,00	9,48	20,90	2,38	6,80	4,15	19,50
A32	19,00	29,50	113,00	22,00	0,10	49,00	10,24	22,40	2,54	7,70	4,15	20,73
A33	18,30	30,60	106,00	18,00	0,40	46,00	8,34	20,10	2,10	6,50	3,76	22,85
A34	21,40	33,10	120,00	18,00	0,30	43,00	11,00	21,50	2,29	6,20	3,44	22,92
A35	21,30	30,70	89,00	19,00	0,30	46,00	11,38	21,60	2,07	6,50	4,15	22,34
A36	30,40	69,90	124,00	24,00	0,30	54,00	12,00	20,60	2,35	7,90	4,05	28,87
A37	33,60	68,90	122,00	25,00	0,50	40,00	13,00	23,90	2,32	8,10	3,52	30,72
A38	24,80	46,30	126,00	24,00	0,40	46,00	14,00	26,80	2,50	9,50	4,69	28,79
A39	20,90	38,10	105,00	19,00	0,30	43,00	6,00	21,10	2,32	6,60	4,54	23,16
A40	24,30	43,60	122,00	19,00	0,30	52,00	8,00	24,20	2,65	7,80	5,60	26,01
A41	23,30	40,70	118,00	19,00	0,40	64,00	8,00	24,20	2,65	7,90	6,99	27,22
A42	20,40	35,70	111,00	18,00	0,30	60,00	8,00	25,40	2,79	8,10	5,85	25,07
A43	30,20	56,00	167,00	20,00	0,80	60,00	9,00	27,40	2,32	10,10	4,64	34,85
A44	23,50	37,00	111,00	19,00	0,30	52,00	9,00	22,80	2,37	7,40	4,79	24,73
A45	26,70	35,70	122,00	21,00	0,20	52,00	12,00	26,60	2,61	7,40	4,82	24,84
A46	24,70	42,60	122,00	20,00	0,40	56,00	14,00	24,20	2,78	7,80	6,22	27,37
A47	85,80	86,10	270,00	17,00	0,60	70,00	9,00	29,00	2,94	8,60	5,51	42,32
A48	91,10	99,80	428,00	13,00	0,60	60,00	9,00	22,30	2,25	8,20	4,59	41,98
A49	83,30	74,00	251,00	15,00	0,60	68,00	11,00	28,00	2,76	8,40	4,83	39,92
A50	31,20	31,30	115,00	22,00	0,20	58,00	8,00	26,20	3,28	8,80	4,98	25,72
A51	31,50	33,90	120,00	22,00	0,20	62,00	7,00	27,30	3,25	9,20	5,06	26,65
A52	28,00	32,90	117,00	19,00	0,20	58,00	12,00	25,70	2,90	8,20	5,49	24,84
A53	36,40	41,20	138,00	19,00	0,30	67,00	15,00	27,40	3,02	8,50	5,83	29,23

Fonte: O autor, 2015.

O índice de enriquecimento foi maior na região da cidade de Aveiro (42,32 %) e na zona interna do Canal do Ovar (41,99 %), já o menor percentual foi encontrado na estação A27.

Para as análises de correlação e agrupamento os valores foram padronizados para evitar discrepâncias na estatística. As análises de correlação (DCA) indicaram uma relação entre Pb, Fe, Cr, Ni, Al com fatores de hidrodinâmica mais alta como a salinidade e a granulometria mais arenosa. No entanto, o Hg e As respondem positivamente a uma granulometria mais fina, ao COT e a proteína (Figura 17).

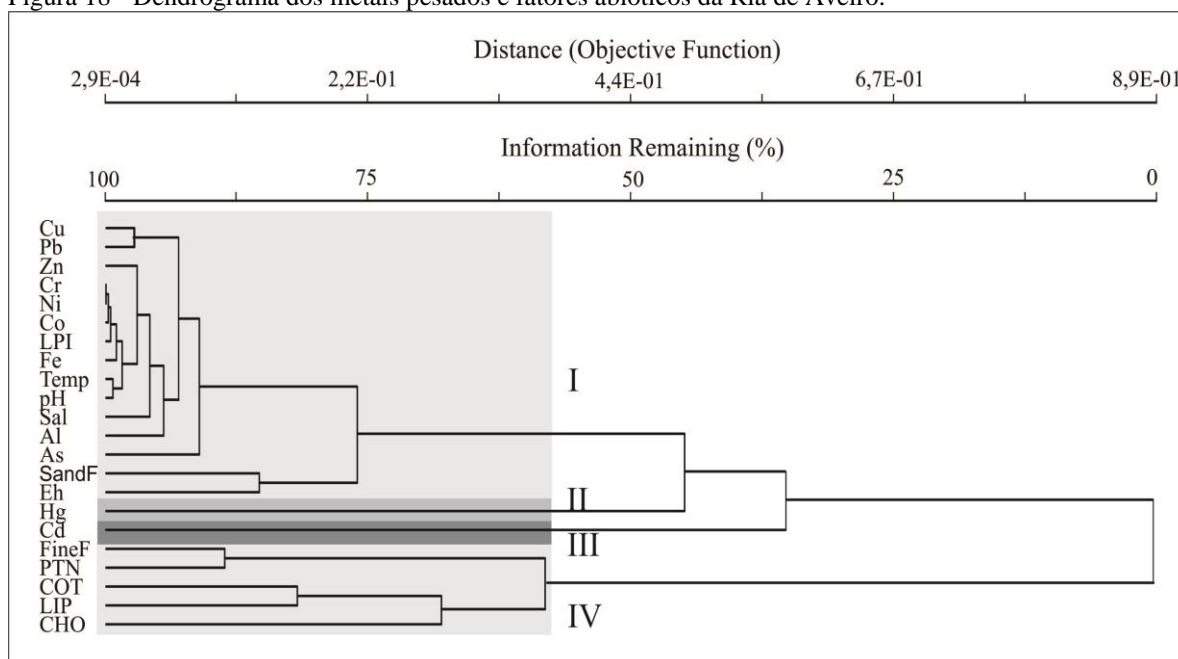
Figura 17 - DCA da distribuição dos metais pesados com relação aos fatores abióticos.



Fonte: O autor, 2015.

A análise de agrupamento através do método *Ward* gerou quatro grupos. O grupo I demonstrou uma relação entre a maioria dos metais pesados com fatores abióticos de maior hidrodinâmica. Os grupos II e III isolaram os metais Hg e Cd, já os biopolímeros (PTN, CHO e LIP) agruparam com sedimento mais fino e com o COT (Figura 18).

Figura 18 - Dendrograma dos metais pesados e fatores abióticos da Ria de Aveiro.



Fonte: O autor, 2015.

4.4 Discussão

A Ria de Aveiro apresentou uma tendência nos parâmetros físico-químicos, as áreas mais confinadas possuem uma granulometria mais fina, salinidade mais baixa, temperaturas mais altas, pH mais altos e Eh mais baixos. Entretanto, o inverso destes fatores aparece nas áreas menos confinadas, esse fato pode estar vinculado à hidrodinâmica.

Segundo Pereira et al. (2010) & Teodoro et al. (2011), os ambientes estuarinos e lagunares são zonas altamente complexas, pois possuem parâmetros abióticos que mudam de forma natural diariamente devido aos ciclos de marés.

A circulação da Ria é dominada pelas marés, que são predominantemente semidiurnas, com uma amplitude média de maré de 2,0 m. A ação destas correntes junto com o escoamento dos rios gera o selecionamento do sedimento e as variações de salinidade e temperatura (DIAS et al., 1999).

Nas áreas mais próximas do canal da Barra, onde a velocidade das correntes se torna mais intensa, a granulometria e a salinidade são maiores, boa oxigenação do sedimento e baixas temperaturas na água. Contudo, nas áreas mais internas a velocidade das correntes decresce gerando características abióticas inversas (DIAS et al., 2011).

Os valores encontrados de Carbono Orgânico Total foram maiores nas zonas mais confinadas da Ria e próximo à Cidade de Aveiro. Esse aumento nessas áreas também pode

estar relacionado à menor hidrodinâmica local. Uma vez que, em locais onde a velocidade das correntes é menor, ocorre acúmulo de sedimentos finos e conseqüentemente aumento de COT (VIGURE et al, 2002; SIQUEIRA et al., 2006; UEHARA et al., 2007). Os valores de COT acima de 4%, são característicos de ambientes desóxico-anóxico com alta taxa de preservação (VILELA et al., 2003; MENDONÇA-FILHO et al., 2003; SILVA et al., 2011).

A Cidade de Aveiro apresentou as maiores concentrações sugerindo influência antropogênica, de acordo com Sabadini-Santos et al. (2008) esses teores mais elevados (7 – 9%) estão relacionados diretamente à grande descarga de efluentes.

Os componentes da matéria orgânica (CHO, PTN, LIP) também possuíram um padrão de distribuição de acordo com a hidrodinâmica e com a atividade humana. A quantificação destes biopolímeros serve como ferramenta bioquímica para caracterização e interpretação ambiental (SILVA et al., 2013).

Os maiores valores de CHO foram encontrados no interior do canal de Ovar em zonas de marismas. Segundo Cotano e Villate (2006) esse biopolímero pode possuir origem detritica, neste caso, possivelmente resultante da vegetação local.

A maior concentração de PTN foi encontrada próximo ao rio Vouga, que pode ser causado pela contaminação de efluentes urbanos e industriais do escoamento superficial de áreas adjacentes (SCAVIA et al. 2002). As altas concentrações de proteínas e lipídeos indicam a origem antrópica da matéria orgânica (COTANO & VILLATE 2006).

A maior concentração de LIP ocorreu na Cidade de Aveiro, provavelmente ocasionada pelo descarte de efluentes. Ambientes altamente industrializados localizados em zonas confinadas possuem registros de elevadas concentrações de LIP, pois o sedimento funciona como armadilha para a matéria orgânica, facilitando a sua acumulação. Os processos intensos de degradação da matéria orgânica dão lugar à redução da taxa de oxigênio o que tende a preservar as concentrações de LIP no substrato (FABIANO et al., 1995; PINTURIER-GEISS et al., 2002; COTANO & VILLATE, 2006; SILVA et al., 2013).

A maioria dos metais pesados analisados neste estudo encontrou-se dentro do limite máximo permitido no sedimento pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA 2006 (Tabela 4). Estes dados permanecem ainda em vigência de acordo com as últimas resoluções, tendo como exceção o Arsênio (As) e o Mercúrio (Hg) que possuem concentrações muito acima do permitido em algumas áreas na Ria de Aveiro.

Tabela 4 - Concentração máxima de compostos inorgânicos no sedimento.

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg/kg, base seca)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromio	1000
Mercúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Fonte: CONAMA, (2006).

As concentrações de metais pesados mantiveram o padrão de distribuição semelhante ao observado com os demais fatores referidos neste estudo. A hidrodinâmica e os pontos de poluição produzidos pela atividade humana conduziram os teores de concentração de determinados metais. O índice de enriquecimento foi maior na região da cidade de Aveiro e na zona interna do Canal do Ovar.

Os maiores valores de Cobre (Cu) e Chumbo (Pb) foram encontrados também na Cidade de Aveiro. A presença destes componentes no sedimento pode estar relacionado com as indústrias de tinta, cerâmicas, metalúrgicas, entre outras, que foram instaladas nesta área conforme observado na tabela 1 (MARTINS et al., 2010)

A região do Ovar apresentou os maiores valores de Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Cobalto (Co). Segundo Pastourinho et al. (2012) os rios seriam as principais fontes de enriquecimento de sedimento contaminado por estes elementos químicos e dispersados para as áreas mais confinadas pela ação das correntes de marés.

As maiores concentrações de Alumínio (Al), Arsênio (As) e Mercúrio (Hg) foram encontrados próximo a Murtosa e a Estarreja (Largo do Laranjo). Nessa área existe um complexo industrial que por muitos anos liberou substâncias *in natura* diretas no ambiente. De acordo com Martins et al. (2013) estes contaminantes resultariam de efluentes de unidades fabris do Complexo Industrial de Estarreja, que liberaram descargas ricas em diversos metais pesados e de uma indústria de soda cáustica (Unitec) que teria sido responsável pela contaminação por mercúrio na zona do Canal da Murtosa.

Segundo alguns autores, aproximadamente 27 toneladas de mercúrio foram lançados na Ria durante quatro décadas (50-90), e um grande percentual ficou confinado no Largo do Laranjo (PEREIRA et al., 1998; NUNES et al., 2007; MARTINS et al., 2013).

Algumas medidas foram tomadas para amenizar o problema da contaminação das águas residuais da indústria, porém estudos feitos com diversas ferramentas ambientais demonstram que o mesmo ainda permanece no ambiente (PEREIRA et al., 2009; REIS et al., 2009).

As análises de correlação e agrupamento sugeriram uma relação direta da maioria dos metais pesados com os fatores físico-químicos indicadores de hidrodinâmica corroborando com as interpretações anteriormente aferidas. As análises também demonstraram uma relação positiva do Hg com o COT e alguns biopolímeros, esse fato pode sugerir uma agregação deste elemento tóxico à cadeia alimentar. Fenômenos de biomagnificação ao longo de cadeias alimentares já foram observados em estudos na Ria, vinculando a taxa de acumulação aos níveis de contaminante na matéria particulada em suspensão (COELHO et al., 2011).

4.5 Conclusão

As análises geoquímicas e bioquímicas no sedimento revelaram que a hidrodinâmica é o fator responsável pelo padrão observado ao longo de toda a Ria de Aveiro. Esse fator conduz os parâmetros físico-químicos, COT, componentes da matéria orgânica (CHO, PTN, LIP) e os metais pesados.

No entanto ocorre um aumento de biopolímeros e de metais pesados também nas áreas associadas à poluição produzida pela atividade humana, como Canal do Ovar, Largo do Laranjo, Cidade de Aveiro e nas zonas portuárias.

A maioria dos metais pesados analisados neste estudo encontra-se dentro do limite máximo permitido no sedimento pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2006) com exceção do Arsênio e do Mercúrio que possuem concentrações muito elevadas em algumas áreas da Ria, como por exemplo, próximo ao Complexo Industrial de Estarreja. Esses metais são descritos na literatura como perigosos para os seres vivos.

5 COMPOSIÇÃO DA ASSEMBLEIA DE FORAMINÍFEROS DA RIA DE AVEIRO.

5.1 Introdução

Os foraminíferos bentônicos são micro-organismos eucariontes, unicelulares e heterotróficos, pertencentes ao Reino Protista. Frequentemente são diferenciados pela morfologia e composição de suas carapaças, sendo as mais comuns de natureza: proteica, aglutinante, calcária microgranular, calcária porcelanosa e calcária hialina (LOEBLICH & TAPPAN, 1988).

Atualmente existem aproximadamente 900 gêneros e 10000 espécies (HASLETT, 2002) e estão presentes em uma ampla gama de ambientes marinhos, de estuários de água salobra a bacias oceânicas profundas, e em todas as latitudes. Estas espécies são muito sensíveis a mudanças ambientais (ELLISON e NICHOLS, 1976).

As zonações de foraminíferos estão frequentemente relacionadas a fatores abióticos como os limites naturais de massas d'água, influência do escoamento superficial, mudanças sazonais, correntes, processos biogeoquímicos e fatores bióticos como nutrientes, competição, predação, entre outros (EICHLER et al., 2006). Podem tolerar diversas alterações ambientais como liberação de poluentes no meio e refletir tanto no condicionamento e estabelecimento de algumas espécies como também em deformações nas carapaças (SILVA, 2006).

Estes padrões de distribuição das assembleias de foraminíferos têm sido utilizados com sucesso em interpretações ambientais, assim como em estudos biológicos, biocronológicos, bioestratigráficos e paleoecológicos porque apresentam elevada frequência, diversidade, abundância, tamanho diminuto, ciclo de vida bem curto e bom potencial de preservação em sedimentos marinhos (BOLTOVSKOY, 1965; HANNAN e ROGERSON, 1997; LAUT et al., 2009). A grande variabilidade e sensibilidade ao ambiente permite que eles sejam indicadores de diferentes idades geológicas, uma vez que respondem rapidamente às mudanças ambientais (CARVALHO, 1980).

Vários trabalhos recentes de caracterização e monitoramento ambiental com base na distribuição das assembleias de foraminíferos foram feitos na Ria de Aveiro, sendo relacionados a diversos fatores abióticos e à poluição referente à influência antrópica. Estes estudos revelaram que grande parte dos canais dessa área possui a associação dominada por espécies euritéricas e eurihalinas, onde os fatores físico-químicos são os que mais condicionam o desenvolvimento de populações densas e diversificadas dentro da Ria (MARTINS et al., 2010; 2011; 2013; 2014).

Contudo, o objetivo desse estudo foi analisar qualitativamente e quantitativamente a composição das assembleias de foraminíferos bentônicos da Ria de Aveiro, associando-as a fatores abióticos que contribuem para distribuição destes ao longo da Ria.

5.2 Material e Métodos

Em Julho de 2011 foram coletadas 53 amostras de sedimento de fundo, distribuídos na Ria de Aveiro (Figura 15), utilizando uma draga do tipo Petit-Ponar aberta na sua extremidade superior. Em cada local de amostragem, foram separados os primeiros dois centímetros de sedimento superficial com uma espátula. Os sedimentos recolhidos destinaram-se a análises granulométricas, geoquímicas, mineralógicas e microfaunais. Os locais de amostragem foram georreferenciados com um Global Positioning System (GPS).

Para a análise da fauna de foraminíferos foram reservados 50 ml de sedimento, corados com rosa de Bengala e preservados em etanol. O processamento da análise das assembleias de foraminíferos em laboratório seguiu a metodologia descrita em Boltovskoy (1965). Esta consiste em passar o sedimento a úmido pelas peneiras de 500 μm e 63 μm , descartando-se as frações acima e abaixo deste intervalo. As amostras sedimentares (do intervalo 500-63 μm) foram secas em estufa sob temperatura de 50°C e os foraminíferos foram separados do sedimento por flotação em tricloroetileno (C_2HCl_3). O material sobrenadante foi examinado sob estereomicroscópico.

A identificação taxonômica supraespecífica foi realizada com base em Loeblich & Tappan (1988). A designação das espécies foi também baseada na nomenclatura apresentada no Worms (<http://www.marinespecies.org/>).

A densidade de foraminíferos (n.º/ 50 ml) foi estimada considerando-se um volume de sedimento de 50 ml. Em todas as amostras foi encontrado um número de espécimes superior a 100 exemplares, o que pode ser considerado adequado para a realização de análises estatísticas (FATELA & TABORDA, 2002). Com base nos dados da matriz de dados biológicos foi determinada em cada estação a abundância relativa das espécies, a riqueza específica (n.º de espécies/local), índice de Shannon ($H = -\sum p_i \ln p_i$), como medida de diversidade (Shannon, 1948) e equitabilidade ($J = H / \ln S$).

Como técnica multivariada foi realizada uma análise de agrupamento em modo - R no Software Pcord5 usando-se distância Euclidiana e o método Ward de ligação (LAUT et al., 2009). Para esta análise foi considerada a percentagem das espécies presentes em pelo menos 10 % das estações amostradas e com uma abundância relativa maior que 3%.

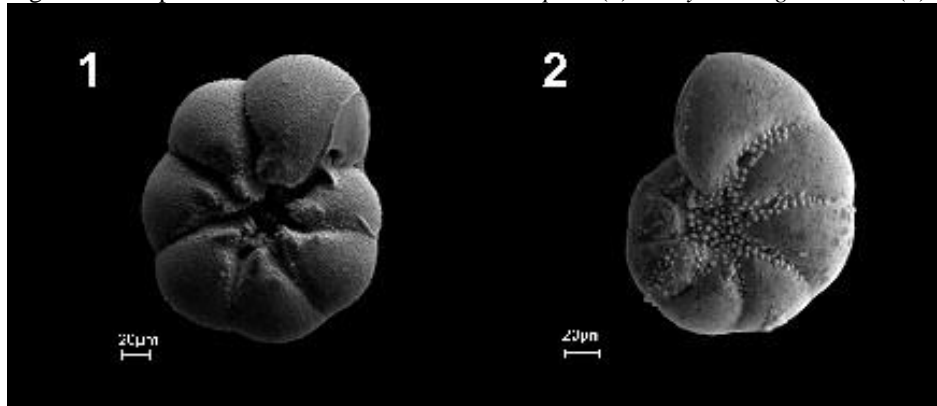
As análises em DCA (*Detrended Correspondence Analysis*) no software PCord 5 foram feitas objetivando identificar quais dos parâmetros ambientais analisados tem mais influência na distribuição das espécies. Esse método implica em usar uma distância equi-quadrada da distância medida, sendo necessária a elevação da abundância relativa das espécies à potência de 0,5 e minimização das espécies raras (LAUT et al., 2009).

5.3 Resultados

A composição da assembleia total consistiu em 65 espécies, sendo a grande maioria calcária (Tabela 5). A densidade total de foraminíferos variou entre 100 - 2700 exemplares por 50 ml de sedimento. Dentre estes, a densidade de foraminíferos vivos foi baixa variando entre 5 - 306 exemplares.

As espécies mais constantes foram *Ammonia tepida* (7-91%) e *Haynesina germanica* (2-54%) que estão presentes em todas as amostras (Figura 19). Além destas, as espécies que atingiram um percentual superior a 2% (em pelo menos um local) e estão presentes em pelo menos 10 % dos locais são, por ordem decrescente de abundância relativa *Miliammina fusca* (<69%), *Planorbulina mediterranensis* (<41%), *Trochammina inflata* (<40%), *Quinqueloculina seminula* (<35%), *Ammonia parkinsoniana* (<27%), *Elphidium margaritaceum* (<25%), *Lepidodeuterammmina ochracea* (<24%), *Cibicides ungerianus/Lobatula lobatula* (<19%), *CribrorCibrorElphidium excavatum* (<12%), *Arenoparrella mexicana* (<10%), *Bolivina ordinaria* (<9%), *Bolivina pseudoplicata* (<9%), *Remaneica helgolandica* (<7%), *Entzia macrescens* (<7%), *Eggerelloides scaber* (<6%), *Remaneicella gonzalezi* (<6%), *Bulimina elongata/Bulimina gibba* (6%), *Elphidium gerthi* (<5%), *Rotaliammina concava* (<5%), *Elphidium williamsoni* (<3%), *Tiphotrocha comprimata* (<3%) e *Buliminella elegantissima* (<2%).

Figura 19 - Espécies mais abundantes *Ammonia tepida* (1) e *Haynesina germanica* (2).

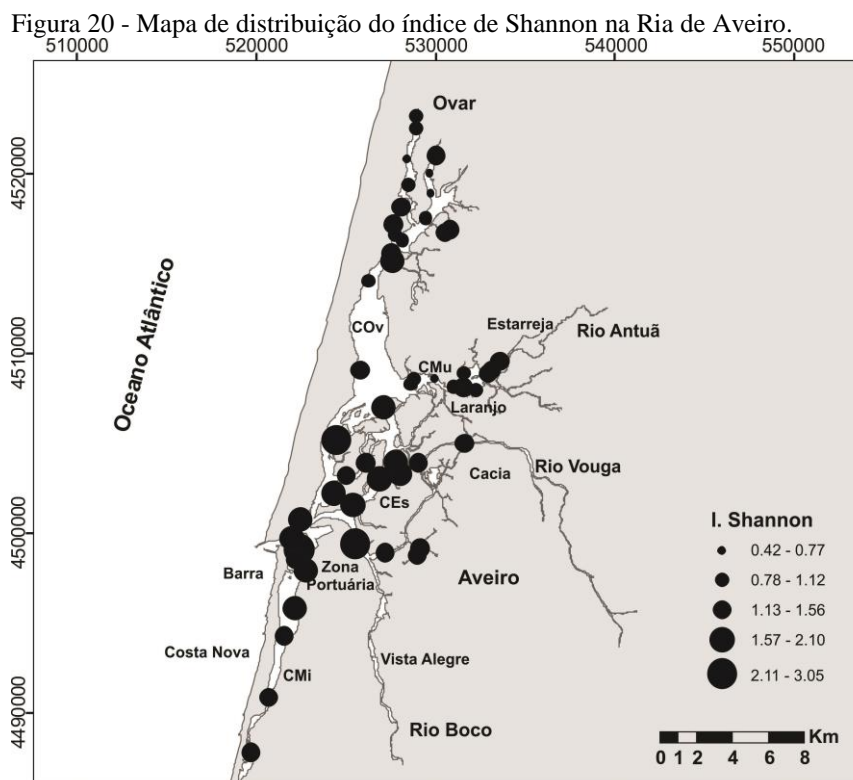


Fonte: O autor, 2015.

Algumas destas espécies ou grupos de espécies apresentam valores baixos por toda a Ria de Aveiro, porém com aumentos significativos em determinados pontos, como por exemplo, *A. parkinsoniana* e *B. pseudoplicata* (máximo na cidade de Aveiro), *M. fusca* e *T. comprimata* (máximo na zona de influência do Rio Vouga), *P. mediterramensis*, *L. ochracea*, *R. gonzalezi*, *R. concava*, *B. elegantissima* (máximo próximo da embocadura), *E. macrescens*, *A. mexicana* em zonas intermareais lamosas, *R. helgolandica* próximo da embocadura, *E. scaber* (máximo no canal de Ovar).

As espécies *A. tepida* e *C. excavatum* atingiram os maiores valores de abundância relativa na zona interna da laguna (estações do Canal do Ovar e Largo do Laranjo). *H. germanica* tanto atinge valores elevados nas zonas internas quanto externas da laguna. *T. inflata* aumenta em locais associados a zonas de sapal. *Q. seminula* atinge abundâncias relativas mais elevadas, sobretudo ao longo do Canal de Mira, *E. margaritaceum* próximo da embocadura, *C. ungerianus/L. lobatula*, *E. gerthi*, *B. elongata/B. gibba*, *E. willinasoni* em zonas próximas do canal da Barra de Aveiro, *B. ordinaria* em zonas confinadas próximo da embocadura.

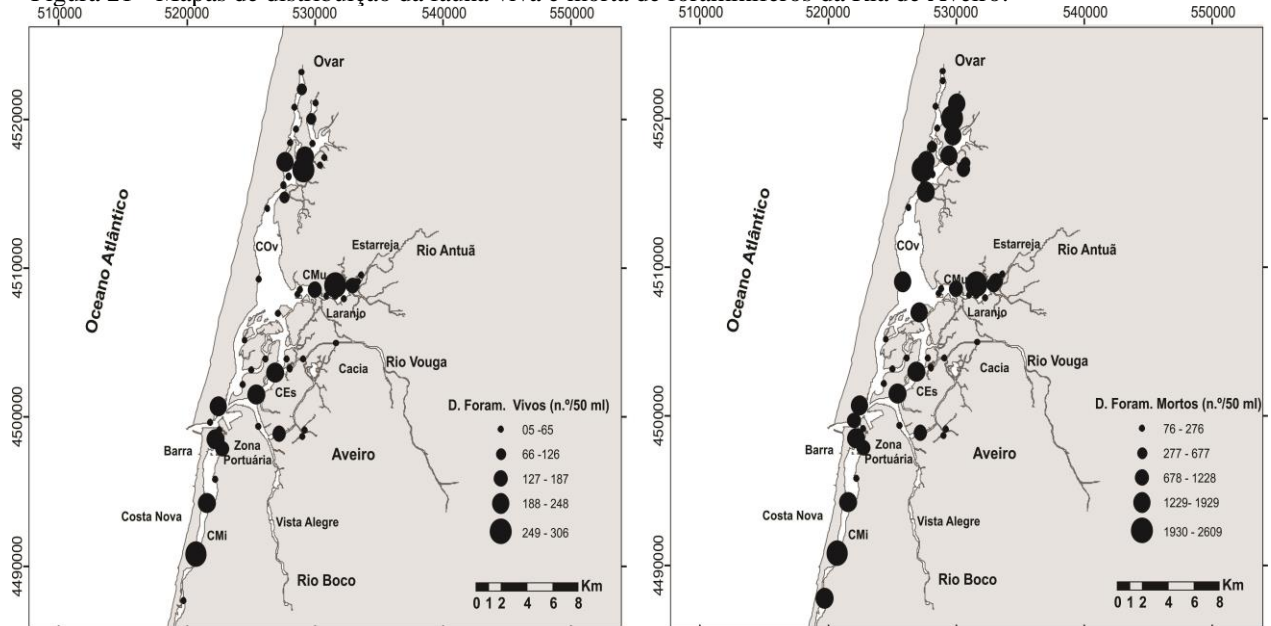
Os valores da riqueza específica, do índice de Shannon e da equitabilidade variaram entre 5-30, 0,4-3,1 e 0,3-0,9, respectivamente (Tabela 5). O mapa de distribuição dos valores do índice de Shannon mostra uma tendência nítida de aumento nos locais próximos da embocadura (Figura 20).



Fonte: O autor, 2015.

O mapa de distribuição da fauna viva e da fauna morta mostra um padrão semelhante, porém com um acúmulo maior de organismos mortos nas áreas mais confinadas de alguns canais (Figura 21). Dentre a fauna viva, as espécies mais constantes também foram *Ammonia tepida* e *Haynesina germanica*.

Figura 21 - Mapas de distribuição da fauna viva e morta de foraminíferos da Ria de Aveiro.

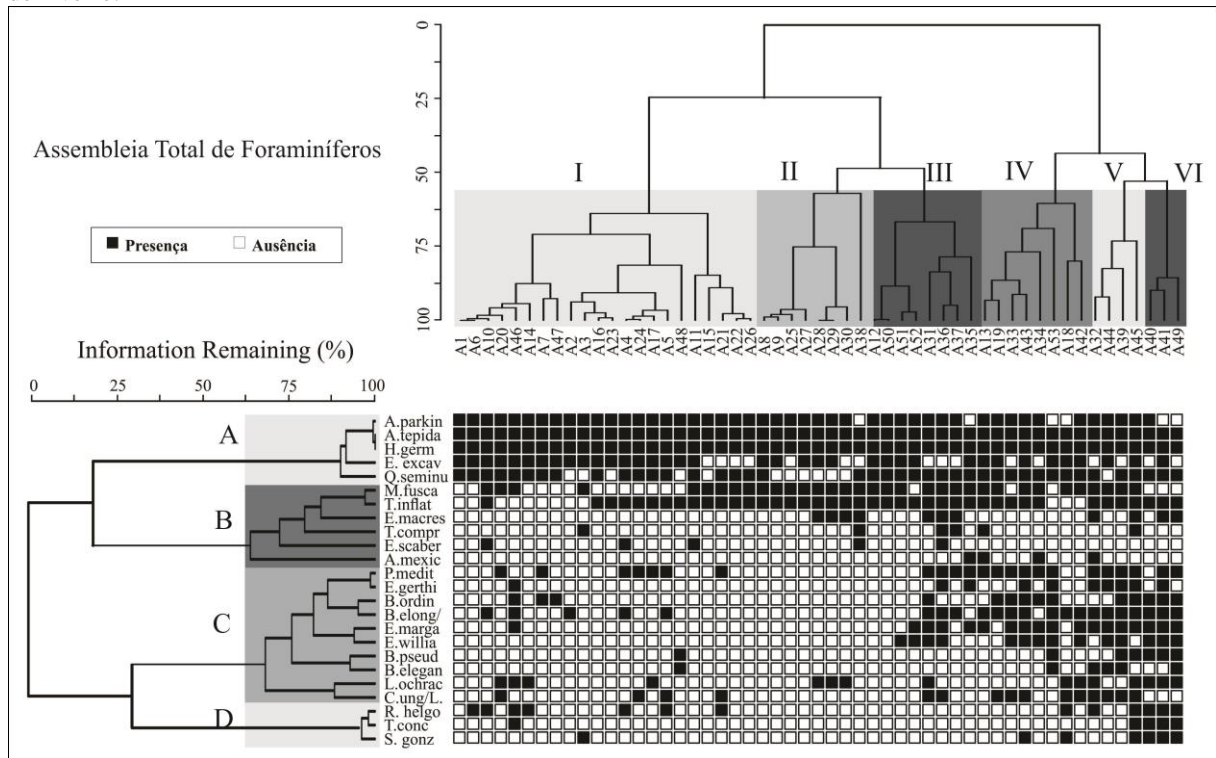


Fonte: O autor, 2015.

A análise de agrupamento em modo – Q com base na abundância relativa das espécies de foraminíferos da Ria de Aveiro usando o nível de similaridade de 56% (Figura 22), demonstrou a existência de seis grupos de estações. Grupo I – estações: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A10, A11, A14, A15, A16, A17, A20, A21, A22, A23, A24, A26, A46, A47, A48; Grupo II – estações: A8, A9, A25, A27, A28, A29, A30, A38; Grupo III: A12, A31, A35, A36, A37, A50, A51, A52; Grupo IV: A13, A18, A19, A33, A34, A42, A43, A53; Grupo V: A32, A39, A44, A45; Grupo VI: A40, A41, A49.

Quatro assembleias de micro-organismos foram definidas pela análise de agrupamento em modo-R ao longo da Ria usando similaridade de 62%. Assembleia A – *A. parkinsoniana*, *A. tepida*, *H. germanica*, *Q. seminula* *C. excavatum*; Assembleia B – *M. fusca*, *T. inflata*, *E. macrescens*, *T. comprimata*, *E. scaber*, *A. mexicana*; Assembleia C – *P. mediterraneensis*, *E. gerthi*, *B. ordinaria*, *B. elongata* / *B. gibba*, *E. margaritaceum*, *E. williamsoni*, *B. pseudoplicata*, *B. elegantissima*, *L. ochracea*, *C. ungerianus* / *L. lobatula*; Assembleia D - *R. helgolandica*, *R. gonzalezi*, *R. concava*.

Figura 22 - Análise de agrupamento Modo- Q e -R, segundo o padrão de distribuição dos foraminíferos na Ria de Aveiro.



Fonte: O autor, 2015.

5.4 Discussão

A composição da assembleia total de foraminíferos da Ria de Aveiro é de espécies euritéricas e eurialinas, ou seja, possuem uma grande tolerância à variação de temperatura e salinidade (MURRAY, 2001; MARTINS et al., 2013; 2014). Comumente a distribuição destes organismos dentro de um ambiente estuarino / lagunar é diretamente influenciada pela amplitude das marés, consequentemente pela variação da salinidade e pela natureza do substrato (YASSINI & JONES, 1989). A distribuição destes organismos na Ria é o reflexo do comportamento hidrodinâmico da região como apontado por Dias et al. (2011), onde águas marinhas penetram através das correntes de marés pelo Canal da Barra e chegam aos locais mais internos alterando as características físico-químicas ao longo do dia.

As grandes variações abióticas induzem a colonização de espécies de foraminíferos que também são capazes de viver em meios eutróficos e de suportar redução significativa dos teores de oxigênio no sedimento. Esse fato pode explicar a redução da densidade e diversidade de foraminíferos em algumas amostras sugerindo um possível estresse ambiental (SEN GUPTA, 1999; MARTINS et al., 2010; 2013; 2014; LAUT et al., 2014).

As espécies de foraminíferos mais constantes foram *Ammonia tepida* e *Haynesina germanica* que estão presentes em todas as amostras. Estas espécies possuem caráter oportunista adaptando-se a condições ambientais muito diversificadas, como observado também por Martins et al. (2010; 2013; 2014). As assembleias de foraminíferos indicaram vários micro-habitats sugerindo que a hidrodinâmica local influencia diretamente no padrão de distribuição destes organismos, uma vez que os dados do índice de Shannon mostram uma tendência nítida, de aumento nos locais próximos da embocadura onde o aporte de água oceânica e sua renovação são mais intensos. Os valores mais baixos de diversidade estão relacionados às marinas, locais onde ocorre uma grande variação nos parâmetros ambientais limitando a sobrevivência destes organismos.

Algumas das espécies ou grupos de espécies encontrados neste estudo apresentaram valores baixos por toda a Ria, porém aumentam significativamente em algumas estações. Esse fato pode estar relacionado com algumas das variações dos fatores abióticos, como exemplo, em águas onde a salinidade é um pouco abaixo da salinidade marinha, os foraminíferos tendem a ser calcários hialinos como *Ammonia* spp., *Elphidium* spp. e *Haynesina* spp.. No entanto em baixas salinidades as espécies tendem a ser aglutinantes *Trochammina* spp. e *Jadammina* spp. (MURRAY, 1991; USERA et al., 2002; MARTINS et al., 2014)

Os foraminíferos são excelentes ferramentas ambientais, uma vez que respondem rapidamente às mudanças do meio onde vivem (ALVE, 1991, 1995; YANKO et al., 1994, 1999; MARTIN, 2000; MURRAY, 2001; EICHLER et al., 2003; VILELA et al., 2003) e tem sido utilizados como bioindicadores dentro da Ria de Aveiro em alguns estudos (MARTINS et al., 2010; 2011; 2013; 2014).

Esses autores sugerem que a presença da *Quinqueloculina seminula* em áreas dentro da laguna está associada a regiões submetidas à forte influência das marés. *Trochammina inflata* e *Miliammina fusca* estão associadas a áreas mais internas, próximas do aporte de água doce, onde ocorre variação de salinidade e/ou em ambientes onde ocorre uma redução do pH, já que a diminuição deste fator pode causar dissolução das carapaças para espécies calcárias. A presença da espécie marinha *B. ordinaria* está associada à locais com elevados teores de matéria orgânica e pobres em oxigênio caracterizando o comportamento desta espécie como oportunista.

A densidade de foraminíferos mortos é superior a dos vivos ao longo de toda a Ria de Aveiro. Esses dados também foram encontrados por Martins et al. (2014), e segundo os autores este fato ocorre porque as carapaças vazias representam um registro temporal maior e

também pode ser uma consequência de efeitos tafonômicos, acrescentando exemplares transportados pelas correntes.

No entanto, os resultados apresentados na Figura 21 sugerem que o padrão de distribuição da assembleia morta tem uma relação direta com a viva, indicando que na maioria das estações a assembleia morta reflete as condições atuais, como observado também por Martins et al. (2014) em algumas áreas da Ria.

De acordo com as análises de agrupamento modo-R desenvolvida a partir do padrão de distribuição de foraminíferos foram definidas quatro assembleias ao longo da Ria e com base no comportamento dessas espécies (Martins et al., 2013; 2014) que sugerem: Assembleia A: espécies calcárias estuarinas de comportamento oportunista; Assembleia B: espécies aglutinantes que suportam grandes variações; Assembleia C: espécies estuarinas de água fria; Assembleia D: espécies de ambiente de água fria e pouca variação de salinidade.

A correlação entre as análises demonstrou que os Grupo I e II foram compostos basicamente pelas assembleias A e B contendo espécies resistentes a variações dos parâmetros ambientais e oportunistas a contaminação orgânica e antrópica, englobando a maior parte das estações com baixa hidrodinâmica e em ambientes confinados.

Os grupos III e IV englobam as assembleias A, B e C sugerindo um ambiente semiconfinado com mistura de águas.

Os grupos V e VI caracterizam-se como ambientes com maior influência marinha, onde as estações estão próximas ao Canal da Barra, demonstrando a entrada de água marinha comprovada pelas espécies das assembleias C e D.

5.5 Conclusão

As análises de composição da assembleia de foraminíferos sugeriu que a composição total foi de espécies euritéricas e eurialinas, onde as espécies mais constantes foram *Ammonia tepida* e *Haynesina germanica*.

A densidade de foraminíferos mortos foi superior a dos vivos ao longo de toda a Ria de Aveiro. No entanto, o padrão de distribuição da assembleia morta sugeriu uma relação direta com a viva, indicando que na maioria das estações a assembleia morta reflete as condições atuais.

As distribuições das assembleias de foraminíferos indicaram a existência de vários micro-habitats na laguna, sugerindo que a hidrodinâmica local influencia no comportamento destes organismos.