



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

FANNY ROXANA MAMANI MATAMET

**“BIODISPONIBILIDADE DE MERCÚRIO E OUTROS METAIS-TRAÇO EM
SEDIMENTOS DO RIO CUBATÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS – CUBATÃO
(SP)”**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

CAMPINAS – SÃO PAULO

Agosto – 2007

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

M31b Mamani Matamet, Fanny Roxana
Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em
sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)
/ Fanny Roxana Mamani Matamet.-- Campinas,SP.: [s.n.], 2007.

Orientador: Wanilson Luiz da Silva
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Geociências.

1. Sedimentos (Geologia). 2. Contaminação. 3. Mercúrio -
Contaminação. 4. Poluição – Cubatão (SP). I. Silva, Wanilson Luiz
da. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências. III. Título.

Título em inglês: Bioavailability of mercury and other trace-metals in sediments of Cubatão
River, Santos-Cubatão Estuarine System (SP).

Keywords: - Sediment (Geology),

- Contamination,
- Mercury - Contamination,
- Pollutin – Cubatão (SP).

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Wanilson Luiz da Silva;

- Jacinta Enzweiler;
- Wilson Thadeu Valle Machado.

Data da defesa: 29/08/2007



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTORA: FANNY ROXANA MAMANI MATAMET

**BIODISPONIBILIDADE DE MERCÚRIO E OUTROS METAIS-TRAÇO EM
SEDIMENTOS DO RIO CUBATÃO, SISTEMA ESTUARINO DE
SANTOS-CUBATÃO (SP)**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

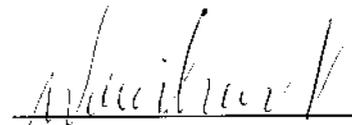
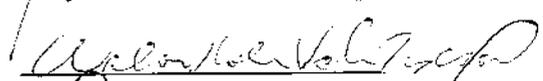
Aprovada em 29/08/2007

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 **Presidente**



Campinas, 29 de agosto de 2007

2008 033 00

DEDICATÓRIA

*A Deus
Por seu infinito amor
que sempre guia meus passos.*

*Aos meus pais, I. Juan e Elsa E, pelo apoio, carinho e
incentivo para continuar nesta etapa de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com a participação de várias pessoas e entidades, as quais registro aqui meus sinceros agradecimentos.

- ❖ Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar disposição, força de vontade e saúde para realizar este trabalho.*
- ❖ Ao Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva, meu orientador, pelo apoio, pelas horas de paciência e pela excelente orientação que recebi; pela liberdade de pensamento e de trabalho ao longo de nossa jornada.*
- ❖ Aos professores Jacinta Enzweiler e Wilson Machado pela revisão, pelas críticas e sugestões que certamente foram valiosas na confecção deste trabalho.*
- ❖ Ao Laboratório do Instituto de Geociências da UNICAMP, pela utilização de suas instalações.*
- ❖ À Lúcia dos Santos Carvalho e a Aparecida Vendemiatto, pela constante ajuda nas tarefas de laboratório.*
- ❖ Ao Laboratório de Análises Química da UFF, Rio de Janeiro, pelas análises de AVS-SEM realizadas.*
- ❖ Ao Laboratório da School of Earth and Ocean Science, University of Victoria (Canadá), pelas analyses de mercúrio.*
- ❖ Às secretárias da pós-graduação: Edinalva, pela dedicação e, especialmente, Valdirene, pelo carinho e apoio constantes; Aos funcionários do Instituto de Geociências da UNICAMP, pela colaboração nesses dois anos;*
- ❖ Ao pessoal de informática, pelo auxílio nos problemas técnicos.*
- ❖ As minhas queridas amigas mais próximas: Silvana, Telma, Lucíola e aos colegas do IG, pela alegria e ajuda de todos os dias: Sergio, Wagner, Juliana, Veridiana, Oderson, Felipe, Alberto e Paulo. Enfim a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.*
- ❖ A Reinilson, pelo carinho e apoio em cada momento.*
- ❖ À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Proc. nº 04/00059-6) pelo auxílio financeiro, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pós-graduação.*

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Apresentação.....	1
1.2. Usos e ciclos do mercúrio nos sistemas aquáticos.....	3
1.3. Aspectos Patológicos devido à intoxicação por mercúrio.....	5
1.4. Distribuição Geoquímica de mercúrio em sedimentos de rio.....	6
1.5. Sistema estuarino.....	7
1.6. Mecanismos de retenção e liberação de Metais-traço.....	7
1.6.1. AVS (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação).....	7
2. OBJETIVO.....	12
3. LOCALIZAÇÃO, ASPECTOS GEOLÓGICOS E FISIOGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1. Coleta das amostras de sedimento e tratamento em laboratório.....	14

4.2. Análise total.....	16
4.2.1. Determinação da concentração total de mercúrio nas amostras de sedimento.....	16
4.2.2. Determinação da concentração total de metais de interesse nas amostras de sedimento.....	16
4.3. Determinação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM).....	17
4.4. Determinação do teor de matéria orgânica.....	18
4.5. Determinação da granulometria dos sedimentos.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. Mercúrio total e metais totais em sedimento.....	19
5.2. Sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM).....	23
5.3. Parâmetros físico-químicos.....	28
5.4. Matéria orgânica e relação com os metais nos sedimentos.....	29
5.5. Granulometria e relação com os metais nos sedimentos.....	32
6. CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS.....	40
APÊNDICE.....	46

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Ciclo do mercúrio (adaptada de Baird, 2002)..... 4
- Figura 2** – Diagrama que mostra a relação do metal total presente na crosta terrestre e o metal biodisponível que pode ser absorvido pelos seres vivos, segundo (Valberg *et al.*, 1994)..... 8
- Figura 3** – Localização da área de estudo Rio Cubatão, Sistema Estuarino Santos-Cubatão (SP)....13
- Figura 4** – Área de coleta no Rio Cubatão, próximo à desembocadura no Largo de Caneu, Estuário Santos-Cubatão (SP)..... 15
- Figura 5** – Aspecto da coleta de sedimentos no Rio Cubatão: (a) Introdução do tubo de coleta; (b) Retirada do testemunho coletado para as análises..... 16
- Figura 6** – Concentrações de metais simultaneamente extraídos (Σ SEM = Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb) e sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) em testemunhos coletados no rio Cubatão no inverno/2005 (a)-(b) e verão/2006 (c)-(d)..... 28
- Figura 7** – Relação entre AVS e matéria orgânica em sedimentos do Rio Cubatão amostrados em testemunhos: (a) inverno/2005 e (b) verão/2006. Os símbolos quadrados e triangulares representam os testemunhos PP e QQ (a), e XX e YY (b), respectivamente. A seta indica o ponto de inflexão na curva de dispersão ($\sim 1,2 \mu\text{mol/g}$ de AVS), a partir do qual a correlação AVS - matéria orgânica é perdida..... 32
- Figura 8** – Distribuição da fração silte (quadrados) e argila (triângulos) ao longo dos testemunhos (a) XX, (b) YY, ambos coletados no inverno de 2005, (c) PP e (d) QQ, ambos coletados no verão de 2006, estuário do Rio Cubatão..... 33
- Figura 9** – Perfis granulométricos simplificados amostrados no Rio Cubatão (XX e YY = inverno/2005 e QQ e PP = verão/2006). As camadas de silte - argila contém entre 51 e 93% de partículas $<63 \mu\text{m}$, enquanto as camadas de areia contém entre 50 e 63% de partículas $> 63 \mu\text{m}$36
- Figura 10** – Concentrações médias de Fe (%), Cd ($\mu\text{g/kg}$), Cu, Ni, Pb, Zn (mg/kg) e Hg ($\mu\text{g/kg}$) nos testemunhos XX - YY (inverno/2005), e PP - QQ (verão/2006) amostrados no Rio Cubatão. Os valores são da camada silte - argilosa (51 a 93% de partículas $<63 \mu\text{m}$) do topo dos testemunhos, que apresentou espessura de 6-9 cm (testemunhos de inverno) e 24-30 cm (testemunhos de verão)..... 37
- Figura 11** – Concentrações médias molares de Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb, além do somatório dessas concentrações (SEM) e da relação SEM/AVS nos testemunhos XX-YY (inverno/2005) e PP-QQ (verão/2006) amostrados no Rio Cubatão. Os valores são da camada silte-argilosa (51 a 93% de partículas $<63 \mu\text{m}$) do topo dos testemunhos, que apresentou espessura de 6-9 cm (testemunhos de inverno) e 24-30 cm (testemunhos de verão)..... 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produtos de solubilidade de sulfetos metálicos, segundo (Di Toro <i>et al.</i> , 1992).....	9
Tabela 2 – Limites de detecção para os elementos analisados por ICP-MS (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb) e AAS-Zeeman (Hg) e as concentrações encontradas nos materiais de referência analisados.....	17
Tabela 3 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho XX coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	20
Tabela 4 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho YY coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	20
Tabela 5 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho PP coletados em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	20
Tabela 6 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho QQ coletados em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	21
Tabela 7 – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão de Hg e metais de interesse (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimento de testemunhos curtos coletados em setembro/2005 e fevereiro/ 2006 no Rio Cubatão.....	22
Tabela 8 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho XX coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	23
Tabela 9 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho YY coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	24
Tabela 10 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho PP coletados em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	24
Tabela 11 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho QQ coletados em fevereiro 2006 (verão) no Rio Cubatão.....	24
Tabela 12 – Somatório dos metais extraídos simultaneamente (SEM), Sulfetos voláteis em ácido (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos nos testemunhos XX e YY coletados em setembro/2005 no Rio Cubatão.....	25
Tabela 13 – Somatório dos metais extraídos simultaneamente (SEM), Sulfetos voláteis em ácido (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos nos testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro/2006 no Rio Cubatão.....	26
Tabela 14 – Valores médios (\pm desvio padrão) e intervalos da somatória de metais extraídos simultaneamente (SEM), sulfetos voláteis em ácido (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos de testemunhos coletados em 09/ 2005 (XX e YY) e 02/2006 (PP e QQ) no Rio Cubatão.....	27

Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos de água intersticial dos sedimentos coletados em setembro/2005 (XX e YY) e fevereiro/2006 (PP e QQ) no Rio Cubatão.....	28
Tabela 16 – Concentrações de matéria orgânica (MO), estimada com base em perda ao fogo (550° C), e AVS em sedimentos dos testemunhos XX e YY coletados em setembro/2005 no Rio Cubatão.....	30
Tabela 17 – Concentrações de matéria orgânica (MO), estimada com base em perda ao fogo (550° C), e AVS em sedimentos dos testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro/2006 no Rio Cubatão.....	30
Tabela 18 – Porcentagem máxima e mínima para areia, silte e argila nas amostras de sedimentos nos testemunhos XX e YY coletados em setembro de 2005 (inverno) e testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro de 2006 (verão) no Rio Cubatão.....	33
Tabela 19 – Matriz de correlação de Pearson (N=36) com dados dos testemunhos XX e YY coletados em setembro de 2005 (inverno) e testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro de 2006 (verão) no Rio Cubatão. Todas as correlações da matriz são significantes em $p < 0,05$	36
Tabela A1 – (SEM), (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos XX coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	46
Tabela A2 – (SEM), (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos YY coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	46
Tabela A3 – (SEM), (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos PP coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	47
Tabela A4 – (SEM), (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos QQ coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	47
Tabela A5 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho XX coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	48
Tabela A6 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho YY coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.....	48
Tabela A7 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho PP coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	48
Tabela A8 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho QQ coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.....	49
Tabela A9 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho XX coletados em setembro de 2005.....	49

Tabela A10 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho YY coletados em setembro de 2005..... 49

Tabela A11 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho PP coletados em fevereiro de 2006..... 50

Tabela A12 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho QQ coletados em fevereiro de 2006..... 50



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fanny Roxana Mamani Matamet

Os ecossistemas costeiros da Baixada Santista no Estado de São Paulo encontram-se degradados, em consequência da concentração populacional e da instalação de um pólo petroquímico e siderúrgico. Essa degradação iniciou-se na década de 1950, com a construção do mais importante complexo de fábricas da América Latina, o Pólo Industrial de Cubatão. Apesar do controle por órgãos de governo das emissões de efluentes industriais, elevados níveis de mercúrio e outros metais têm sido encontrados nos sedimentos do rio Cubatão, um dos mais impactados do sistema estuarino de Santos-Cubatão. O mercúrio constitui um dos poluentes de maior risco para o equilíbrio ecológico e para a saúde humana, justificado pela elevada toxicidade e potencial de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. Este estudo objetivou analisar o risco de biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do rio Cubatão e a variabilidade de suas concentrações totais e lábeis no inverno e no verão. Para isso, vários aspectos específicos foram investigados em sedimentos de testemunhos curtos, tais como, os níveis totais de mercúrio e outros metais de interesse; as concentrações de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM = Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg), cuja razão molar SEM/AVS < 1 é um indicativo de não biodisponibilidade dos elementos-traço de interesse; o papel do pH e Eh da água intersticial, da matéria orgânica e granulometria como possíveis reguladores dos níveis de metais no ambiente sedimentar. Os resultados mostraram concentração média de Hg total nos sedimentos amostrados no verão (0,70 mg/kg) superior àquela do inverno (0,05 mg/kg). Em adição, maiores concentrações de metais totais (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb) também foram notificadas na estação chuvosa. As análises de AVS e SEM dos sedimentos mostraram excesso de metais em relação aos sulfetos (SEM/AVS > 1) especialmente no verão, sugerindo que o papel do AVS no controle da biodisponibilidade de metais é limitado na estação quente. Condições de pH levemente ácidas a neutras, Eh redutor e incremento nos níveis de matéria orgânica mostraram-se favoráveis à formação de sulfetos, aspectos importantes na fixação dos metais nos sedimentos. Em adição, a textura fina dos sedimentos mostrou-se particularmente importante no controle de metais totais, AVS e SEM.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Bioavailability of mercury and other trace-metals in sediments of Cubatão River, Santos-Cubatão Estuarine System (SP)

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Fanny Roxana Mamani Matamet

Coastal-estuarine ecosystems from the south of São Paulo State are presently degraded specially in Cubatão municipality, in consequence of population concentration and, industrial and petrochemical complexes. These environmental impacts have begun in the 1950's after the construction of the largest Latin America petrochemical complex in the Cubatão city. Despite the control by government agencies, effluent emissions from these industries have raised mercury (Hg) concentrations to critical levels within the Cubatão river sediments. Mercury (Hg) constitutes one of the greatest risk pollutants for ecological balance and human health risus. This metal has high toxicity and bioaccumulation potential, as well as biomagnification potential through food chains. The objective of this study is to analyze seasonal bioavailability of mercury and trace-metals concentrations in Cubatão river sediments. Several aspects were investigated in sediment cores as mercury and other metals concentrations in whole sample, acid volatile sulfides (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM = Ni, Zn, Cd, Cu, Pb and Hg). The molar ratio SEM/AVS < 1 is an indication of non bioavailability of trace-metals. The roles of pH and Eh from pore water, organic matter and grain-size were also studied as potential regulators of metal concentrations in the sedimentary environment. As results, mean mercury concentrations in sediments during summer (0.7 mg/kg) are higher than in winter (0.05 mg/kg) and other trace-metal concentrations (Ni, Zn, Cd, Cu and Pb) have the same behavior. AVS and SEM molar ratios were less than one, indicating an excess of trace-metal in relation to sulfides, especially in summer. This means that AVS control bioavailability is limited in this season. Conditions as slightly acid to neutral pH, reduced Eh and greater organic matter content favor sulfide formation, which are important for metal sorption by sediments. In addition, the fine texture of sediments was important to control total metal concentrations, AVS and SEM.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação

Há diversas décadas, o mercúrio foi identificado como um poluente ambiental e seus efeitos adversos provocados à saúde humana têm adquirido *status* de “preocupação global”. Esse elemento, ao lado do Pb e do As, encontra-se no topo da lista dos 10 maiores contaminantes de interesse ambiental de acordo com a instituição norte americana *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR, 2005).

Quando o Hg é lançado diretamente nas águas por uma fonte antrópica ou através de deposição atmosférica, preferencialmente é incorporado ao sedimento. Uma vez no sedimento, pode-se encontrá-lo na forma metálica, metilmercúrio, HgS ou também complexado com espécies inorgânicas (em geral, ferro ou manganês), e com substâncias orgânicas que possuem grupos sulfidril (-SH) (Canela, 1995).

A presença do mercúrio em sedimentos pode ser um indício de contaminação da água, flora e fauna de um ecossistema. Embora não exista uma legislação no Brasil que regulamente o teor limite de mercúrio em sedimentos, consideram-se contaminados os sedimentos que apresentem níveis de mercúrio acima do teor natural encontrados em ambientes com ausência de atividade antropogênica. Este valor depende do local da coleta, geralmente variando de 20 a 100 µg Hg/kg (WHO, 1989).

As contribuições naturais do mercúrio são principalmente originadas pelas atividades vulcânicas, desgaseificação do magma, e minas de mercúrio, as quais são responsáveis pela emissão de mercúrio na faixa de 2.700 – 6.000 t/a (WHO, 1989).

O Relatório da Organização Mundial de Saúde informa que até 1972 os efluentes industriais lançaram no ambiente cerca de 10.000 t de mercúrio, das quais 4.500 t seriam provenientes das minas de carvão fóssil (Adad, 1990). A emissão de mercúrio em função dessas atividades antrópicas é estimada entre 2.000 a 3.000 t/a (WHO, 1989).

Para se ter uma idéia da intensidade que atinge a utilização do mercúrio pela moderna sociedade industrial, em 1967, somente a Suécia, um país europeu de população e dimensões territoriais relativamente reduzidas, gerou emissões de mercúrio para o meio ambiente da ordem de 100 toneladas (HSDB, 2000).

No caso do Brasil, o mercúrio tem provocado interesse governamental, especialmente devido às indústrias, que, em termos de emissão atmosférica, têm contribuído com aproximadamente 120 t/a. Nesse contexto, as indústrias de cloro álcali contribuem com cerca de 10% das emissões, o que

representa um total de 12 t/a, embora elas tenham sido a mais importante fonte de contaminação ambiental no Brasil até os anos 1970 (Lacerda & Marins, 1997).

O Município de Cubatão, nesse panorama, configura-se como um ponto estratégico de contaminação ambiental, pois nele abriga-se um dos mais importantes pólos industriais do Brasil, que contém dezenas de fábricas de grande porte responsáveis pelas emissões de sólidos, líquidos e de gases poluentes no ambiente. Dessas indústrias, a produção eletrolítica de cloro e soda cáustica na indústria de cloro-álcali é a principal fonte de contaminação por Hg do sistema local (Luiz-Silva *et al.*, 2002). Cubatão ficou conhecida como uma das cidades mais poluídas do mundo na década de 1980, porque foi cenário da poluição descontrolada por intensas descargas de efluentes industriais e despejos domésticos da população residente, que acarretaram profundas transformações no ambiente (Lemos, 1998).

Apesar da poluição em grande escala na área da cidade de Cubatão, foram desenvolvidos poucos estudos prévios sobre o comportamento geoquímico de Hg e metais pesados nos sedimentos do sistema estuarino local. Pereira (1980), Tommasi (1979, 1985) e Silva *et al.* (1983), por exemplo, apresentaram resultados de concentração máxima de Hg em sedimentos de fundo (concentrações totais) de 1,15 mg/kg, 1,19 mg/kg e 1,70 mg/kg, respectivamente. Outros estudos mais recentes têm demonstrado grandes intervalos de concentração deste metal nos sedimentos estuarinos, com valores entre 0,10 e 6,77 mg/kg (fração silte-argila, Luiz-Silva *et al.*, 2002) e 0,04 a 1,19 mg/kg (sedimentos integrais, Hortellani *et al.*, 2005). Um estudo mais detalhado, com a avaliação de vários metais na fração silte-argila de sedimentos de superfície (incluindo Fe, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg) em vários rios do sistema estuarino no entorno da cidade de Cubatão, foi realizado por Luiz-Silva *et al.* (2006).

Estes autores apontaram maiores concentrações de mercúrio nos sedimentos do Rio Cubatão, enquanto outros metais apresentaram concentrações menos significativas neste ambiente (compatíveis com a média dos folhelhos globais). Por outro lado, as concentrações de Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb nos sedimentos do Rio Morrão foram superiores à média dos folhelhos globais e acima dos valores de background estimados por estes autores para o referido sistema estuarino.

Boldrini & Navas-Pereira (1987) apresentaram o primeiro estudo sobre bioacumulação de metais (Cu, Pb, Zn, Hg, Cd e Cr) no sistema estuarino de Santos-Cubatão. Foi verificado que o Hg, Zn e Cu apresentaram fatores de concentração significativos nos peixes (razão das concentrações médias do metal no peixe e na água), ou seja, acima de mil vezes o teor do metal encontrado na água. Os teores destes metais na musculatura e víscera dos peixes foram de 0,09 a 1,01 µg/g (Hg), 3,76 a 725 µg/g (Zn) e 0,12 a 57,5 µg/g (Cu), enquanto na água foram de 0,00025-0,00036 mg/L (Hg), 0,030 a 0,048 mg/L (Zn) e 0,012 a 0,022 mg/L (Cu). O mercúrio foi o único que apresentou fatores de concentração significativos (500 a 1500) na musculatura das 20 espécies de peixe analisadas

(incluindo filtradores, onívoros e carnívoros), mostrando uma contaminação em longo prazo desse metal na região.

A grande maioria desses estudos já realizados na região de Cubatão abordou especialmente a concentração total de Hg e outros metais no sistema aquático com indicativos de contaminação da biota aquática. A realização de investigações que permitam estabelecer parâmetros que predigam riscos de biodisponibilidade de contaminantes, com análises espaciais e temporais sobre eventuais impactos no ambiente estuarino, é de fundamental importância para a tomada de decisões referentes às práticas de controle ou remediação.

1.2. Usos e ciclos do mercúrio

Levantamentos revelam que desde épocas pré-históricas, especialmente até a Idade Média, o mercúrio e seu principal mineral cinábrio eram usados na medicina. Na Grécia esse metal foi usado também como unguento medicinal e os antigos chineses acreditavam que o mercúrio tinha propriedades que alongavam a vida. Já os Hindus acreditavam que o mercúrio possuía propriedades afrodisíacas (D'itri, 1972).

O mercúrio desperta grande interesse, principalmente pelo fato de ser o único metal na forma líquida à temperatura ambiente e por apresentar características químicas e físicas bem definidas, com uma elevada tensão superficial, altas condutividades térmica e elétrica, expansão uniforme de volume ao longo de ampla faixa de temperatura e densidade elevada $13,6 \text{ g/cm}^3$ (Cheminfo, 2000; Aylett *et al.*, 1975).

Por essas características, o mercúrio é utilizado na indústria química na formulação de bactericidas e fungicidas, aparelhos elétricos, termômetros, barômetros e processos de transferência de calor, etc. Também é bastante utilizado na indústria, nos processos de produção de cloro/soda, papel e celulose, metalurgia, tintas e vernizes, e instrumentos de medição. Na odontologia foi muito empregado em amálgamas, mas atualmente em desuso (Adad, 1990; Aylett *et al.*, 1975).

O mercúrio forma diversos compostos, dependendo das características do ambiente. A natureza desses compostos tem papel importante nos ciclos ambientais deste metal, sejam globais ou regionais. Existem dois ciclos que controlam a distribuição e eventual disponibilidade do mercúrio no ambiente: o ciclo atmosférico e o ciclo hidrobioquímico (Figura 1).

O mercúrio pode apresentar-se nas formas inorgânica e orgânica. Na forma inorgânica pode ser encontrado em três estados de oxidação: (i) na forma metálica ou elementar (Hg^0), sob a forma de gás

e levado a longas distâncias pelo transporte atmosférico, constituindo a principal forma de dispersão do metal; (ii) mercúrio I (Hg^{1+}) e (iii) mercúrio II (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o mercúrio é ligado ao átomo de carbono de um grupo metil, etil ou propil (Who, 1989; Micaroni *et al.*, 2000).

No que diz respeito ao escopo desta dissertação, o mercúrio, é encontrado no sedimento especialmente sob a forma de Hg^{1+} em equilíbrio com a forma Hg^{2+} . Na forma Hg^{1+} sofre ação bacteriana, e é reduzido em mercúrio metálico (Hg^0), que é volátil e permanece no sedimento, ou em metilmercúrio [$(\text{CH}_3\text{Hg})^+$], que é altamente tóxico e se acumula na cadeia alimentar. Essa transformação do íon mercúrio em metilmercúrio ocorre de diferentes modos, como os intermediados por ácidos húmicos e fúlvicos ou pela metilcobalamina ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$), macromolécula similar à vitamina B12, que pode doar um radical metil ao Hg. Os organismos mais ativos nessa função são as bactérias redutoras de sulfato, mas outros (bactérias aeróbias, fungos, microalgas) podem permitir a transferência do grupamento metil da vitamina B12 ao mercúrio, formando dimetilmercúrio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$]. Este é convertido sob a ação dos raios ultravioletas em metano, etano e mercúrio metálico (Olivero *et al.*, 1997).

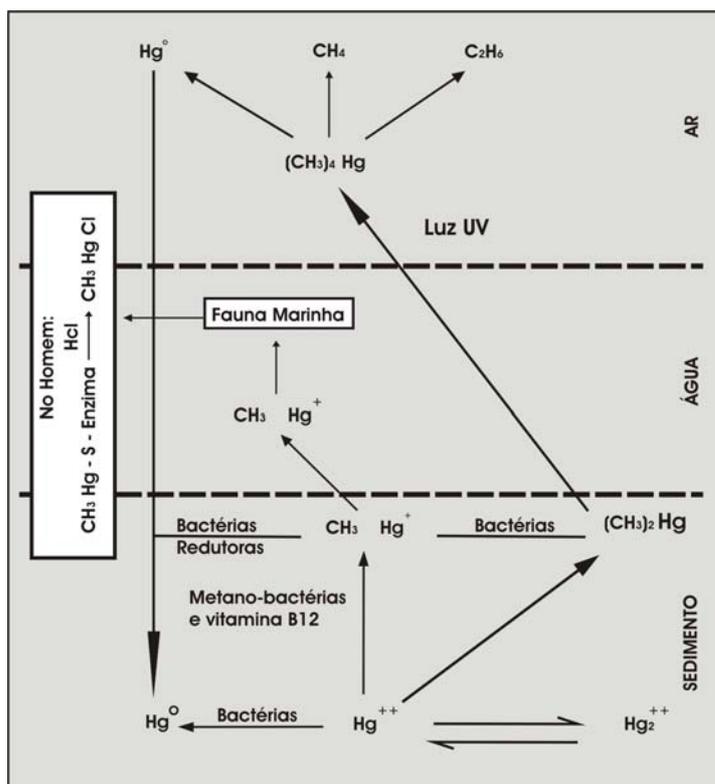


Figura 1 – Ciclo do mercúrio (adaptada de Baird, 2002).

1.3. Aspectos patológicos devido à intoxicação por mercúrio

Para o homem, o mercúrio é tido como um dos mais tóxicos dos metais, provocando distúrbios neurológicos irreversíveis, podendo inclusive, levar a morte. Após o acidente de Minamata (Japão), em 1953, o mercúrio tornou-se uma preocupação real. Nesta região, 52 pessoas que consumiram peixes contaminados por cloreto de metilmercúrio sofreram de encefalopatia aguda, cujos sintomas e sinais principais eram restrições no campo visual, surdez neurológica, ataxia, inibição motora, tremores e diminuição da sensibilidade. Essa doença ficou conhecida como “Doença de Minamata”. Somente em 1959 foi descoberto que o envenenamento era devido à contaminação dessa região por metilmercúrio. Em 1964, nova epidemia se desenvolveu em Niigata, com seis casos fatais de envenenamento (Eysink *et al.*, 1988). Essa contaminação ambiental foi causada pelo despejo de subprodutos de uma indústria química, na qual o mercúrio era utilizado como catalisador em um processo de obtenção de acetaldeído a partir de acetileno (Lacerda, 1997; Harada, 1995).

Com referência à Minamata, verificou-se que a população ingeriu peixes e moluscos contaminados por mercúrio, cujos teores variaram de 10 a 50 µg/g (USEPA, 1972). Os pescadores intoxicados revelaram ter consumido peixe cozido até três vezes por dia. Calcula-se que a ingestão de mercúrio, nos casos fatais, foi da ordem de 1,64 mg/pessoa/dia (OMS, 1974).

Dentre outros registros de envenenamento por compostos desse metal incluem-se dezenas de casos fatais que ocorreram em 1972 no Irã, quando sementes para plantio, tratadas com produtos mercuriais (sais), como fungicidas para tratamento de sementes de grão, foram usadas como alimento (Canela, 1995).

Outro acidente com bastante repercussão nos meios científicos ocorreu com Karen E. Wetterhahn, uma renomada pesquisadora do Dartmouth College, que trabalhava com o impacto de metais tóxicos sobre os organismos vivos. A pesquisadora utilizava o metilmercúrio para estabelecer um padrão da toxicidade para os demais compostos de mercúrio envolvidos em sua pesquisa. Em 1997, a pesquisadora morreu vítima de intoxicação por esse metal. Através de pesquisas na literatura médica, o Dartmouth College levantou que esse mesmo composto foi responsável pela morte de um químico de 28 anos em 1971 e dois assistentes de laboratório em 1865 (Associated Press, 1997).

No Brasil, problemas envolvendo o mercúrio vêm ocorrendo periodicamente, comprometendo seriamente o ambiente aquático. Dois exemplos ilustrativos podem ser dados. Primeiro, o lançamento contínuo de mercúrio na enseada dos Tainheiros, na Bahia, em 1975, contaminou peixes e crustáceos na região, os quais eram consumidos pela população local (CETESB, 1983). Segundo, a contaminação do rio Botafogo, em Pernambuco, provocada por efluentes de indústria produtora de

cloro e soda. Além de comprometer a água e o sedimento daquele corpo de água, esses efluentes atingiram também o estuário e o canal de Santa Cruz. Conseqüência dessa contaminação: 54% da fauna aquática atingiram níveis acima dos limites permissíveis para o consumo humano (CETESB, 1981). Atualmente no Brasil, as áreas mais atingidas são os locais onde se pratica garimpos de ouro, prejudicando principalmente os rios amazônicos e estuários (Brabo, 2006).

1.4. Distribuição geoquímica de mercúrio em sedimentos de rio

A contaminação de um ambiente aquático por emissões de elementos-traço pode ser monitorada por teores nas águas no material particulado em suspensão e nos sedimentos. Na prática, a determinação dos teores de metais contaminantes nas águas fornece resultados não tão precisos devido às mudanças nos fluxos de emissão, que provocam fortes oscilações nesses teores.

As concentrações de Hg e de outros metais-traço no material particulado em suspensão em um mesmo ponto de amostragem também podem apresentar fortes variações em função de emissões no tempo e no espaço (Förster & Muller, 1974).

O sedimento é um meio semi-sólido formado por minerais, água intersticial e uma mistura de compostos físicos, químicos e biológicos, estruturados em macro e micro ambientes, muitas vezes interligados. Vivendo em diferentes profundidades, bilhões de bactérias são encontrados em cada grama de sedimento, metabolizando e ciclando ácidos orgânicos, nitrogênio, metano e compostos orgânicos. Sedimentos contendo determinadas concentrações de matéria orgânica concentram produtos altamente tóxicos como amônia e sulfetos de hidrogênio (Burton & Macpherson, 1995). O sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos e freqüentemente utilizado na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos continentais. Nele podem ser acumulados compostos orgânicos e/ou inorgânicos como metais-traço, algumas vezes em concentrações elevadas (Esteves, 1998).

Segundo Esteves (1988), os sedimentos, principalmente suas frações granulométricas mais finas, constituem indicadores de contaminação dos ambientes aquáticos por metais-traço, especialmente mercúrio. Na contaminação de sistemas aquáticos, a quase totalidade de metais-traço (entre 90 e 99%) é encontrada no sedimento de corrente, no qual, peixes, invertebrados e plantas acumulam menos de 1% do total que contamina o sistema.

Os sedimentos apresentam um quadro real de contaminação em comparação às águas que, devido às variações de fluxo, apresentam concentrações variáveis. Os metais-traço estão ligados de forma predominante ao material particulado em suspensão e, finalmente, precipitam nos sedimentos (Förstner & Muller, 1974; Hakanson, 1980; Förstner & Patchineelam, 1976; Förstner & Wittman,

1983).

1.5. Sistema estuarino

Os estuários constituem ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestres e marinhos. Como resultado, sofrem influência das águas doces fluviais e salgadas por efeito das marés.

Os estuários apresentam fatores especiais para seu desenvolvimento. O primeiro fator é a dinâmica marinha que no interior deles promove a mistura da água salgada do mar com a água doce dos rios, produzindo um gradiente de salinidade em direção a áreas internas. O segundo fator dos estuários é a baixa declividade deles, que condiciona baixas velocidades das águas e reduz o arraste de sedimentos até o mar. A distribuição do sedimento condiciona também as comunidades vegetais instaladas no estuário, algumas delas distribuídas segundo a granulometria mais ou menos arenosa do substrato.

Além disso, os estuários estão constituídos por espécies vegetais lenhosas halófilas (plantas que vivem em condições salinas) chamadas mangues. Esses mangues propiciam uma condição única de eficiente “armadilha de nutrientes” na qual a decomposição da matéria orgânica é feita por bactérias anaeróbicas que, ao desprender grande quantidade de gás sulfídrico (H_2S), conferem odor característico a esses ambientes (Schaeffer-Novelli, 1999).

O manguezal é um ecossistema dinâmico de grande importância ecológica e geomorfológica e geralmente está associado a estuários, baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras (Schaeffer-Novelli, 1999). A proximidade de portos torna essas regiões estratégicas e tem levado a instalações de distritos industriais. Como resultado, quantidades de resíduos e efluentes gerados por atividades industriais (petroquímicos e cloro-químico) impactam e degradam os manguezais em grande parte dos litorais dos trópicos em todo o mundo (Lacerda, 1984).

1.6. Mecanismos de retenção e liberação de metais-traço

1.6.1. AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação)

A geodisponibilidade é definida como a fração da concentração total do elemento químico presente de forma natural na crosta terrestre que pode ser liberada ao meio ambiente mediante processos mecânicos, químicos e biológicos (Plumlee, 1994). Por outro lado, o conceito de biodisponibilidade é muito amplo e depende da área de aplicação. Neste trabalho, ela se refere à

fração do material geodisponível que pode ser potencialmente liberada para o ambiente e, como consequência, pode ser absorvida pelos seres vivos e causar toxicidade ao seu organismo (Davis *et al.*, 1992). Desta forma, a toxicidade é a capacidade do elemento químico absorvido de afetar adversamente alguma função biológica de um organismo (Figura 2).

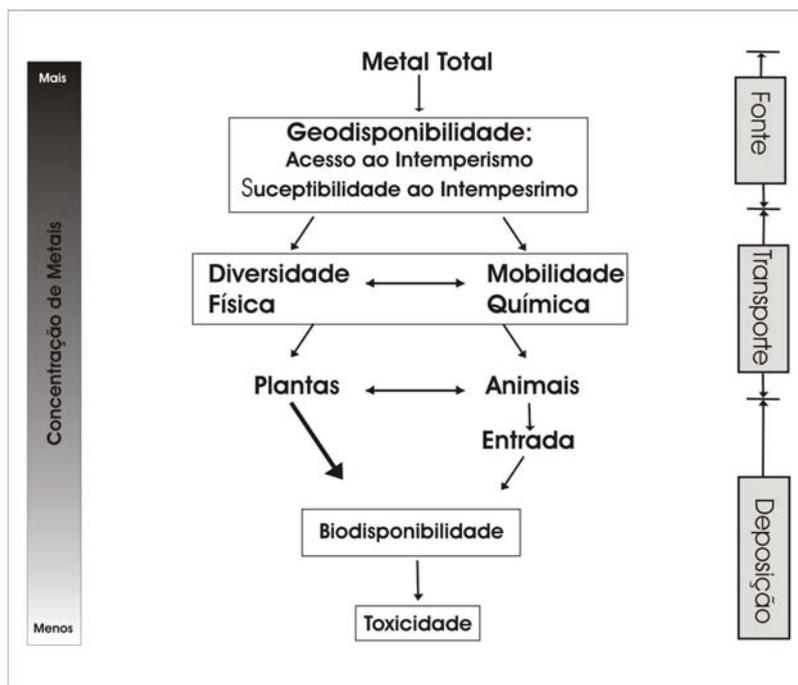


Figura 2 – Diagrama que mostra a relação do metal total presente na crosta terrestre e o metal biodisponível que pode ser absorvido pelos seres vivos, segundo (Valberg *et al.*, 1994).

Para resultar em toxicidade, o contaminante deve estar biodisponível. Isso significa que a presença de altas concentrações de poluentes nos sedimentos não necessariamente resulta em toxicidade aos organismos bentônicos.

A biodisponibilidade dos metais em sedimentos de estuários tem se mostrado relacionada com as concentrações de sulfeto volatilizável por acidificação (AVS). O AVS é a medida da fração facilmente extraída do conteúdo de sulfeto associado ao sedimento (Di Toro *et al.*, 1992).

A maior parte dos sulfetos em sedimentos está na forma de sulfetos metálicos, como o sulfeto de Fe amorfo (FeS), a mackinawita (FeS), a pirrotita (FeS), a greigita (Fe₃S₄), a marcasita (FeS₂), a pirita (FeS₂) e MnS ou também na forma de compostos orgânicos. A fase geoquímica dos sulfetos metálicos, especialmente na forma de mackinawita e greigita, foi definida como sulfetos

volatilizáveis por acidificação - AVS (Di Toro *et al.*, 1992). Para um melhor conhecimento químico, a definição operacional de AVS corresponde aos sulfetos que são deslocados de minerais específicos por meio da ação direta do ácido clorídrico sob condições experimentais bem estabelecidas.

De forma geral, os sulfetos de ferro são divididos em três classes operacionais: (i) sulfetos volatilizáveis por acidificação, AVS, extraídos com HCl a frio, (ii) a pirita, FeS₂(s) (e outros sulfetos de ferro muito insolúveis), e (iii) os sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos. Estes dois últimos não são extraídos por HCl a frio.

O AVS é formado a partir da redução de sulfato, através da ação direta das bactérias (redutoras de sulfato) e por via indireta (aceptores de elétrons na oxidação bacteriana da MO). Em sedimentos anaeróbicos, ou na presença de bactérias redutoras de sulfato, o AVS pode ser a fase ligante predominante para a associação de metais. As bases químicas deste fato:

(1) O íon sulfeto compete sucessivamente com qualquer outro ligante de íons metálicos presentes, dissolvidos na água intersticial ou associados nas partículas, para formar sulfetos metálicos muito pouco solúveis.

(2) Os produtos de solubilidade (K_{ps}) dos sulfetos metálicos dos elementos-traço mais importantes do ponto de vista toxicológico são tão baixos, que a atividade do metal no sistema (interface sedimento-água) deve ser inferior à atividade que causaria toxicidade aos organismos expostos. Na Tabela 1, nota-se que os K_{ps} dos sulfetos de metais de interesse ambiental são muito menores que os do FeS (e também MnS). Como o FeS e o MnS têm solubilidades mais altas que os outros sulfetos de metais de transição, então todos os metais-traço formadores de sulfeto pouco solúveis deslocarão o Fe do FeS e o Mn do MnS para formar um monossulfeto metálico mais insolúvel, como mostram as equações:

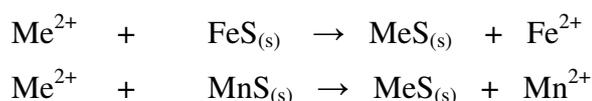


Tabela 1 – Produtos de solubilidade de sulfetos metálicos, segundo (Di Toro *et al.*, 1992).

Sulfeto Metálico	K _{ps}	K _{ps} (MeS) / K _{ps} (MnS)	K _{sp} (MeS) / K _{sp} (FeS)
MnS	3,98x10 ⁻¹	-	1,74x10 ³
FeS	2,29x10 ⁻⁴	5,75x10 ⁻⁴	-
NiS	5,89x10 ⁻¹⁰	1,48x10 ⁻⁹	2,57x10 ⁻⁶
ZnS	1,58x10 ⁻¹¹	3,97x10 ⁻¹¹	6,90x10 ⁻⁸
CdS	7,94x10 ⁻¹⁵	2,0x10 ⁻¹⁴	3,47x10 ⁻¹¹
CuS	6,31x10 ⁻²³	1,59x10 ⁻²²	2,76x10 ⁻¹⁹
PbS	8,0x10 ⁻²⁸	2,01x10 ⁻²⁷	3,49x10 ⁻²⁴
HgS	4x10 ⁻⁵³	1,0x10 ⁻⁵²	1,74x10 ⁻⁴⁹

A Tabela 1 mostra que o Hg é o mais insolúvel dos metais computados no SEM (Ni, Zn, Cd, Cu, Pb, Hg) e, portanto, deve ser potencialmente o último a entrar em risco de biodisponibilidade quando o SEM supera o AVS.

Embora o ferro (FeS) e manganês (MnS) sejam os principais metais formadores de AVS, a contribuição do Mn deve ser baixa, considerando sua concentração, em geral, muito inferior à do Fe nos sedimentos estuarinos. No sistema estuarino de Santos-Cubatão, por exemplo, o background do Mn é de 226 mg/kg, enquanto o do Fe é de 2,9% na fração silte-argila (Luiz-Silva *et al.*, 2006).

Os estudos conduzidos por Di Toro *et al.* (1992), relativos à toxicidade aguda medida pela exposição de organismos bentônicos ao cádmio e níquel nos sedimentos, mostram influências das concentrações do sulfeto e de metais, ambos extraídos com ácido clorídrico. A toxicidade não é observada quando a concentração de AVS é maior que a soma das concentrações molares dos metais. Experimentalmente, a toxicidade em sedimentos é considerada quando a razão SEM/AVS aproxima-se de 1. Adams *et al.* (1992) mencionam que esse estudo é tão importante quanto o carbono orgânico é importante para a partição dos compostos orgânicos nos sedimentos.

Muitos estudos têm investigado a participação dos sulfetos na biodisponibilidade de metais. Pesquisadores como Hansen *et al.* (1996) e Berry *et al.* (1996) comentam trabalhos que utilizaram testes de toxicidade e comparações com metais/AVS em estudos de exposição de organismos bentônicos à água intersticial e extração de AVS e metais. Para os autores, o fundamento teórico do equilíbrio de partição baseado na predição metais/AVS é que os sulfetos de Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg têm solubilidade menor que o sulfeto de ferro e manganês, os quais são formados naturalmente em sedimentos como produtos da oxidação da matéria orgânica. Como resultado, esses metais são deslocados quando presentes nas formas de monossulfetos de manganês ou de ferro (Morse *et al.*, 1987).

Sedimentos com moderada concentração de AVS têm capacidade de seqüestrar metais em uma forma não disponível. Os resultados obtidos por Di Toro *et al.* (1992) mostraram apenas 2 de 107 resultados com biodisponibilidade de metais para a biota aquática quando a relação molar entre Σ metais e sulfeto foi inferior a 1. Os autores apresentam a possibilidade de outras substâncias tóxicas estarem presentes no sistema pelo fato das amostras serem provenientes de locais industrializados. Ainda, com base em seus estudos, os autores concluíram que nos casos onde ocorrem razões metais/AVS > 1, nem sempre se tem que tais proporções ocasionam resultados de toxicidade. Supõe Di Toro que outras fases importantes devem controlar também a biodisponibilidade dos metais,

citando, por exemplo, a matéria orgânica e oxi-hidróxidos de Fe e Mn (FeOOH e MnOOH) existentes no sedimento.

De acordo com Líber *et al.* (1996), a biodisponibilidade de metais depende de sua concentração na água intersticial, porém a ingestão das partículas de sedimento contendo metais aderidos é também importante. A água intersticial é o maior componente do sedimento de granulometria fina, representando até 50% de seu volume, seguida pela fase inorgânica derivada de fragmentos de rochas e mineral. Em estudos realizados com a água intersticial dos sedimentos, esses autores relatam que não houve complexação da matéria orgânica apenas com cobre, zinco e cádmio. O aumento do pH e oxigênio promove a formação de hidróxidos de ferro e manganês, os quais são importantes sorventes de metais pesados.

A matéria orgânica também tem grande afinidade por cátions de metais pesados, formando complexos, o que tem sido confirmado por estudos que revelam grande correspondência entre a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento e os níveis de metais (Moalla *et al.*, 1998). Segundo Salomons *et al.* (1987), na coluna de água, os metais encontram-se complexados com matéria orgânica, mas na água intersticial o sulfeto compete com a matéria orgânica para estabelecer essa complexação. Ademais, os metais contaminantes são associados aos finos grãos do sedimento, pois nessas partículas é alta a razão área de superfície/volume, o que aumenta a capacidade de sorção. A ligação com os grãos finos, a sorção pelos hidróxidos de ferro e de manganês e a associação com matéria orgânica são mecanismos que favorecem a acumulação de metais nos sedimentos (Förstner, 1982).

Os grãos sedimentares geralmente são classificados em: (1) argila, cujo tamanho é menor que 2 μm , (2) silte, com 2 a < 50 μm , (3) materiais arenosos, com tamanho maior que 2000 μm (Ingersoll, 1995). A areia possui menor conteúdo de carbono orgânico e a fração mais favorável à presença de metais nos sedimentos parece ser < 50 μm (Burton, 1991). Mas isso pode não ser uma realidade em alguns casos. Estudos realizados por Förstner (1982) relatam o aumento da presença de ferro e zinco, por exemplo, apenas em sedimentos arenosos em uma área a jusante de um foco de contaminação.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva, principalmente, avaliar o risco de biodisponibilidade de mercúrio e de outros elementos de interesse ambiental em sedimentos do Rio Cubatão, e a variabilidade de suas concentrações lábeis e totais no inverno e verão.

A fim de concretizar esse objetivo maior, alguns objetivos específicos foram estabelecidos, todos em análises sazonais:

- a) Quantificar as concentrações totais de Fe, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg, verificando seus graus de contaminação na coluna de sedimento e suas variabilidades nas diferentes épocas do ano (inverno e verão);
- b) Quantificar os sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM) em colunas de sedimentos (testemunho);
- c) Avaliar os parâmetros físico-químicos (pH, Eh) da água intersticial dos sedimentos;
- d) Determinar os teores de matéria orgânica nos sedimentos;
- e) Determinar a granulometria dos sedimentos;
- f) Avaliar o papel da matéria orgânica, dos fatores físico-químicos e da textura dos sedimentos no controle das concentrações lábeis e totais dos elementos de interesse.

3. LOCALIZAÇÃO, ASPECTOS GEOLÓGICOS E FISIAGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO.

A área de estudo desta pesquisa está localizada entre a Ilha de São Vicente e a Serra do Mar, litoral sul do Estado de São Paulo, distante 60 km da capital do Estado. A pesquisa deteve-se ao Rio Cubatão (Figura 3), que pertence ao Sistema Estuarino de Santos-Cubatão, mais especificamente perto da desembocadura do Largo do Caneu.

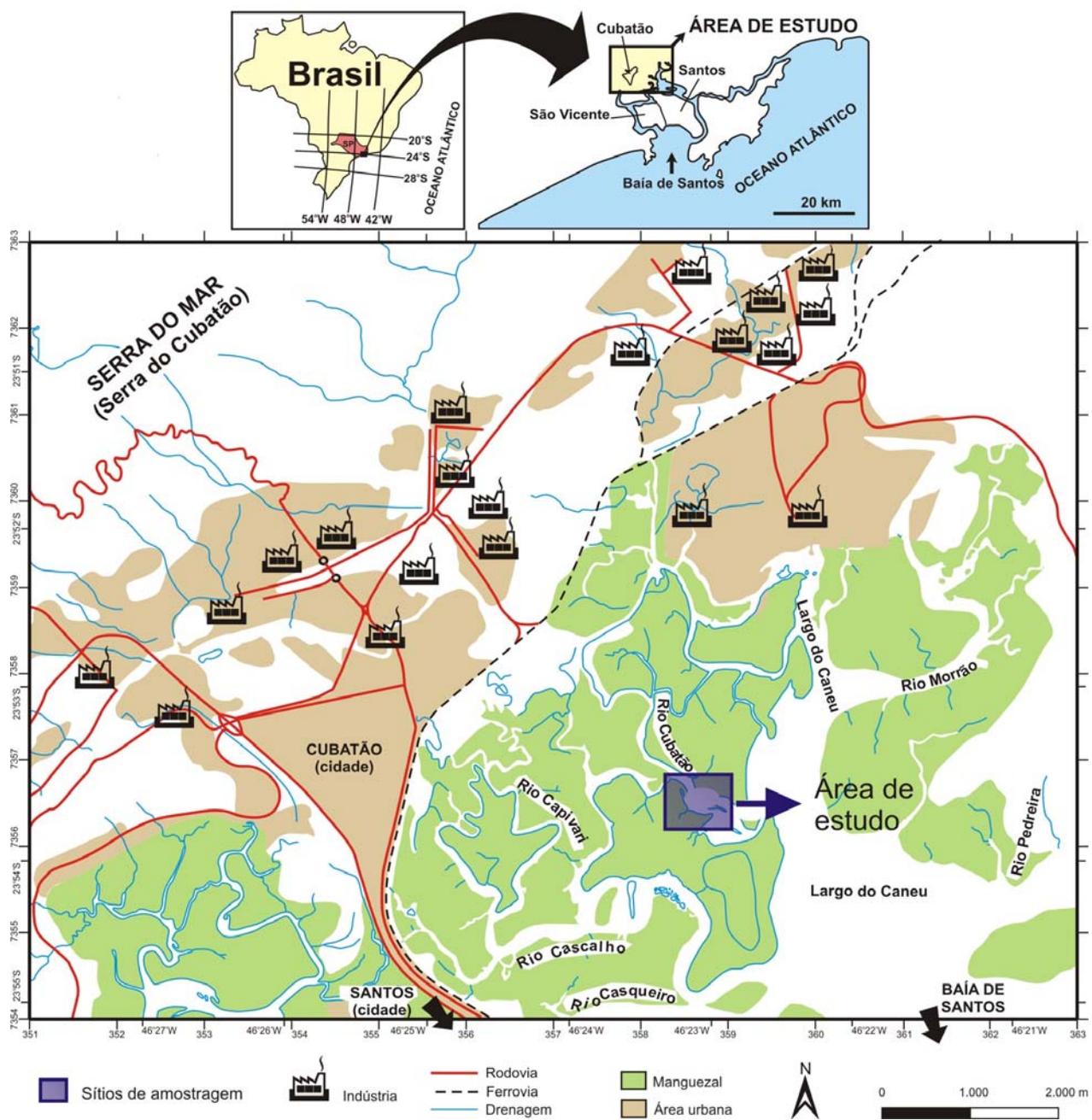


Figura 3 – Localização da área de estudo, Rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP).

Este estuário ocupa a parte inferior do segmento da Serra do Mar, localmente denominada Serra de Cubatão. De acordo com Almeida & Carneiro (1998), uma grande falha de expressão regional (denominada Falha de Cubatão), com direção NE, marca geologicamente a Serra do Mar e atravessa todo o planalto atlântico no Estado de São Paulo. Essa falha põe em contato rochas de diferentes resistências à erosão. O bloco norte da falha, que domina a porção mais serrana da área de estudo, está representado por metassedimentos que incluem filitos, xistos, quartzitos e rochas cálcio-silicatadas. O bloco sul domina a zona da baixada e está representado por um complexo gnáissico-

migmatítico-granítico.

Na região predomina um clima tropical e subtropical (Braga *et al.*, 2000). O sistema estuarino de Santos-Cubatão possui um exuberante manguezal, que constitui um valioso fornecedor de alimentos (peixe e crustáceos) consumidos pela população local. Além disso, ele serve de abrigo para dezenas de milhares de aves residentes e migratórias do hemisfério norte (Matos, 2002; Kristosch, 2003). Essa região compreende um clima úmido de verões quentes com temperatura média do mês mais quente entre 23 °C e 25 °C, e inverno ameno, com temperaturas médias a 15 °C. O período seco se inicia em março e se estende até setembro, e o período chuvoso, de outubro a fevereiro. A pluviosidade no mês mais seco é de 60 mm e a precipitação anual varia entre 1600 e 2000 mm (Rossi, 1999).

As diversas indústrias do Pólo Industrial de Cubatão concentram-se no entorno da área próxima ao rio Cubatão, na qual predominam as atividades da indústria de cloro-álcali, fertilizantes e petroquímica, instaladas há cerca de 40 anos (Ferrer, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos todos os aspectos relacionados aos locais escolhidos para este estudo, locais estes representativos para a coleta de amostras, bem como serão descritos os materiais e os métodos empregados na execução das diversas fases analíticas.

Para o desenvolvimento desta pesquisa, contou-se com o apoio das seguintes instituições: Laboratório do IG – UNICAMP (Campinas SP), Departamento de Química UFF (Niterói – RJ), Acme lab (laboratório de serviço, Canadá) e da *School of Earth and Ocean Science* (Universidade de Victoria, Canadá).

4.1. Coleta das amostras de sedimento e tratamento em laboratório

O trabalho foi executado mediante duas campanhas de amostragem de sedimentos no Rio Cubatão (Figura 4). A primeira foi realizada na estação de inverno (setembro de 2005) e a segunda foi realizada na estação de verão (fevereiro de 2006). O local da amostragem foi georeferenciado com GPS (coordenadas UTM 0358681 e 7356520) e marcado com piquete de PVC.

Em cada estação do ano foram coletados dois testemunhos curtos, distando aproximadamente 1m um do outro, denominados XX (50 cm de profundidade) e YY (40 cm), para o inverno, e para o verão PP (50 cm) e QQ (60 cm). As coletas foram realizadas durante a maré baixa. Os sedimentos foram coletados com tubos de PVC (10 cm de diâmetro), previamente lavados e ambientados com

água do local de amostragem (Figura 5). Imediatamente após a coleta, os tubos com sedimento foram mantidos sob refrigeração (4 °C) e conduzidos ao laboratório do IG-UNICAMP.

No laboratório, os tubos com amostras foram abertos dentro de uma câmara hermeticamente fechada (confeccionada com alumínio, acrílico e silicone), com atmosfera de N₂, forçada pelo fluxo contínuo desse gás. Os sedimentos foram amostrados em intervalos de 3 cm (até os 12 cm), 6 cm (dos 12 aos 30 cm) e 10 cm (a partir dos 30 cm).

Em seguida, as amostras foram acondicionadas em bolsas de plástico bem fechadas e congeladas a -20 °C até futuras análises (17 amostras referentes ao inverno/2005 e 19 amostras, ao verão/2006). Para todas as amostras de sedimento foram realizadas determinações de parâmetros físico-químicos da água intersticial (pH e Eh) em temperatura ambiente, por meio de eletrodos específicos inseridos diretamente na amostra (equipamento DIGIMED DM-2) e calibrados adequadamente.

Para a determinação da concentração de mercúrio total, metais totais e da matéria orgânica, uma porção de cada amostra foi separada e seca em liofilizador (secagem por sublimação) e, em seguida, pulverizada em moinho com potes de ágata. A alíquota da amostra destinada à estimativa do conteúdo de matéria orgânica não passou pelo processo de moagem. Para as determinações de AVS e SEM e da granulometria, as amostras foram apenas congeladas até os procedimentos em laboratórios da UFF (Niterói-RJ).



Figura 4 – Área de coleta de amostras no Rio Cubatão, próximo à desembocadura no Largo de Caneu, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP).



(a)

(b)

Figura 5 – Aspecto da coleta de sedimentos no Rio Cubatão: (a) Introdução do tubo de coleta; (b) Retirada do testemunho coletado para as análises.

4.2. Análise total

4.2.1. Determinação da concentração total de mercúrio nas amostras de sedimento

A determinação do mercúrio total nas amostras de sedimento foi efetuada na *School of Earth and Ocean Science*, Universidade de Victoria (Canadá) por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com forno RA-915, instrumento Ohio Lumex com correção de background por efeito Zeeman (AAS-Zeeman). Detalhes adicionais na metodologia de análises podem ser encontrados em Telmer *et al.* (2002, 2005).

O Hg nas amostras foi quantificado após a integração do sinal analítico e a comparação com a curva analítica obtida com o material de referência certificado SRM 2709 (San Joaquin Soil, NIST, USA). No material de referência analisado, o resultado do mercúrio foi coerente com o valor recomendado (Tabela 2).

4.2.2. Determinação da concentração total de metais de interesse nas amostras de sedimento

O conteúdo total dos demais elementos de interesse como Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb foi determinado no laboratório Acme Lab. (Vancouver, Canadá).

Para o procedimento analítico foram usadas 0,5 g de amostra, adicionadas uma solução multi-

ácida (H₂O-HF-HCl₄-HNO₃), e aquecida a uma temperatura de 90 °C, durante 2,5 h aproximadamente. Após esfriar, as soluções foram transferidas aos tubos de prova de polipropileno e diluídas com uma solução de 10 mL de HCl diluído. As concentrações dos elementos foram determinadas via Espectrometria de Massas com flama Acoplada Indutivamente (ICP-MS).

O controle da qualidade dos resultados foi certificado por dois padrões em termos de precisão e exatidão: o material de referência da CANMET (Mining and Mineral Sciences Laboratories; amostra LKSD-3) e uma amostra denominada DST-6 do próprio Acme lab. Pelo menos três amostras da área de estudo foram analisadas em duplicatas e a reprodutibilidade das concentrações apresentou diferenças percentuais relativas (DPR) inferiores a 4%, com exceção de Pb, que apresentou até 12%. Os limites de detecção dos elementos-traço e os resultados das análises dos materiais de referência estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites de detecção para os elementos quantificados por ICP-MS (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Pb) e AAS-Zeeman (Hg) e as concentrações encontradas nos materiais de referência analisados.

Material de Referência			DST-6 (Acme lab.)		LKSD-3 (Canmet)	
Elemento	Unidade	L.D	Valor obtido	Valor recomendado	Valor obtido	Valor recomendado
Fe	%	0,02	4,07	3,9	4,2	4,2
Ni	mg/kg	0,1	30,4	30,4	50,8	47,0
Zn	mg/kg	0,2	175,8	176,0	166,1	152,0
Cd	mg/kg	0,02	5,65	5,6	-	-
Cu	mg/kg	0,02	129,9	129,7	38,2	35,0
Pb	mg/kg	0,02	37,1	36,7	32,8	29,0
			NIST SRM 2709			
Hg	µg/kg	0,5	1440	1400±80		

4.3. Determinação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e de metais simultaneamente extraídos (SEM)

O procedimento para extração de sulfeto e de metais baseou-se na proposição de USEPA (1991) e Allen *et al.*, (1993). A extração simultânea do sulfeto e dos metais (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg) foi conduzida no laboratório de geoquímica do Departamento de Química da UFF.

No procedimento, foi utilizado sedimento recém-descongelado (cerca de 1 g em peso úmido) que foi pesado diretamente em balão em duplicata. Para cada amostra com o sistema fechado, o sedimento foi inicialmente purgado por 10 minutos com argônio, para a eliminação de qualquer H₂S residual livre que pudesse estar presente na amostra. Em seguida, uma seringa hipodérmica foi utilizada para injetar 20 mL de ácido clorídrico 6 M. O H₂S produzido foi recolhido numa solução de

80 mL de hidróxido de sódio 0,5 M durante uma hora. O sulfeto presente no frasco receptor foi quantificado por espectrofotometria para determinação da concentração de sulfetos.

Para a determinação de metais na forma de SEM, a solução residual do balão foi filtrada em papel de filtro quantitativo e elevada a 50 mL com água ultra pura (Milli-Q). A determinação de mercúrio e demais metais nesta solução foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), com limite de detecção (todos os elementos) de 0,025 mg/kg. Os recipientes e os materiais usados nas análises químicas de AVS e SEM foram lavados com água de Milli-Q para evitar contaminação.

Todas as determinações de AVS e SEM foram realizadas em amostras em duplicata e os valores médios foram considerados nos resultados.

4.4. Determinação do teor de matéria orgânica

Os teores de matéria orgânica foram determinados segundo o método da perda ao fogo e baseou-se na proposição de Dean (1974), Bengtsson & Enell (1986) e Heiri *et al.* (2001). Sua realização foi no laboratório do IG-UNICAMP.

Foram usadas nesse procedimento amostras secadas por liofilização (~1 g do sedimento total). As alíquotas de sedimentos foram postas em cadinhos confeccionados em folha de alumínio, utilizando como molde um cadinho de porcelana pequeno. Estes cadinhos foram confeccionados manualmente com luvas para evitar transmissão de umidade. Após a pesagem, as amostras foram levadas à estufa a 110 °C por 12 horas (uma noite) com o propósito de eliminar toda a umidade. No dia seguinte, foram resfriados em dessecador. Após aproximadamente 30 minutos foram pesadas, obtendo assim seu peso seco.

A segunda parte do experimento consistiu na condução dessas amostras à mufla a 550 °C e na manutenção delas ali por 5 horas. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até alcançarem a temperatura ambiente. Por conseqüente, as amostras de sedimento foram pesadas e a diferença entre esse peso final e o peso da amostra sem umidade foi usada para calcular o percentual de matéria orgânica. Entretanto, esse valor percentual deve exceder a quantidade real de matéria orgânica devido à calcinação provocar outras perdas de massa, como a perda de água contida nos argilominerais. Por outro lado, estudos experimentais, como o de Heiri *et al.* (2001), mostraram que os resultados obtidos com essa técnica apresentam boa correlação com dados obtidos por técnicas mais exatas (e.g. via úmida - Wlakley & Black, 1934). Por isso pode ser empregado como uma estimativa do conteúdo de matéria orgânica.

Para o controle da qualidade foram realizadas 36 amostras em duplicatas, as quais mostraram diferenças percentuais relativas inferiores a 5%. Cadinhos de alumínio vazios (brancos) também acompanharam todo o processo de aquecimento e a variação de peso dos mesmos foi desprezível.

4.5. Determinação da granulometria dos sedimentos

As análises granulométricas dos sedimentos foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Química da UFF, utilizando-se o difrator granulométrico a laser (analisador de partículas granulométricas).

As amostras de sedimento foram descongeladas e 2 g de amostras foram adicionadas em uma proveta e foram pesadas. Logo após, foram adicionados 30 mL de dispersante (pirofosfato de sódio) e, em seqüência, introduzido em um agitador mecânico por 24 h. Em seguida, adicionou-se água no material que foi peneirado em malha de 500 μm para evitar grãos mais grossos do sedimento. Essa dimensão de partícula é o limite superior do equipamento, que mede grãos tão pequenos quanto 0,03 μm (limite inferior). Nas amostras processadas deste estudo não foram encontradas partículas maiores que 500 μm , exceto ocasionais fragmentos vegetais.

Colocou-se por fim a amostra no analisador de partículas e as leituras foram feitas a cada minuto, a partir do instante inicial do ensaio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Mercúrio total e metais totais em sedimentos

Encontram-se nas Tabelas 3 a 6 os resultados para as concentrações de Hg total, obtidos por Espectrometria de Absorção Atômica, e a determinação de metais totais (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb) obtida por ICP-MS nas amostras dos sedimentos de testemunhos curtos do Rio Cubatão coletados em setembro 2005 (inverno) e fevereiro 2006 (verão).

Tabela 3 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho XX coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Prof. (cm)	Fe (%)	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg
0 – 3	3,06	20,10	84,80	0,10	21,66	22,06	0,21
3 – 6	2,94	20,30	74,30	0,09	20,86	19,91	0,07
6 – 9	2,37	18,00	61,30	0,06	16,95	15,87	0,05
9 – 12	1,87	14,50	50,80	0,05	13,20	15,41	0,03
12 – 18	2,34	19,00	58,80	0,03	16,00	15,49	0,01
18 – 24	2,32	17,60	58,10	0,06	14,96	15,58	0,01
24 – 30	3,24	24,50	76,70	0,06	22,54	21,19	0,03
30 – 40	4,81	42,00	109,80	0,11	46,30	35,53	0,04
40 – 50	5,84	59,70	117,00	0,11	66,09	39,26	0,06

Tabela 4 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho YY coletados em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Prof. (cm)	Fe (%)	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg
0 – 3	2,45	18,70	71,90	0,10	17,90	16,72	0,14
3 – 6	2,22	17,50	61,90	0,07	16,29	17,35	0,07
6 – 9	2,18	15,90	59,20	0,05	13,76	15,78	0,02
9 – 12	2,16	15,00	53,90	0,06	13,26	15,86	0,01
12 – 18	2,46	18,20	56,50	0,06	15,35	17,65	0,02
18 – 24	4,18	29,40	93,90	0,10	28,50	30,66	0,04
24 – 30	5,15	40,20	105,40	0,12	44,12	32,33	0,05
30 – 40	5,48	43,90	113,00	0,13	47,36	41,67	0,05

Tabela 5 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho PP coletados em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.

Prof. (cm)	Fe (%)	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg
0 – 3	3,49	24,50	111,20	0,19	28,90	32,91	0,58
3 – 6	4,94	38,00	155,80	0,37	40,55	47,50	1,22
6 – 9	4,42	31,70	148,10	0,23	34,30	41,02	0,99
9 – 12	5,00	40,70	160,70	0,35	43,06	48,57	1,53
12 – 18	4,83	39,10	168,30	0,36	45,28	42,61	1,12
18 – 24	4,58	35,45	136,50	0,26	40,70	39,34	0,64
24 – 30	2,22	15,80	54,50	0,06	15,14	18,81	0,05
30 – 40	1,90	14,10	48,60	0,05	11,86	13,67	0,02
40 – 50	2,17	16,10	57,20	0,03	13,88	18,06	0,01

Tabela 6 – Teores de Hg e metais totais (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimentos do testemunho QQ coletados em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.

Prof. (cm)	Fe (%)	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg
0 – 3	3,75	24,60	125,40	0,18	30,71	32,04	0,48
3 – 6	3,69	29,10	122,60	0,21	32,38	35,62	0,64
6 – 9	5,47	44,10	173,60	0,40	46,38	51,08	1,11
9 – 12	4,79	36,40	161,60	0,32	40,28	45,27	1,92
12 – 18	4,97	41,40	176,10	0,37	44,26	50,93	1,49
18 – 24	4,93	41,20	165,50	0,38	43,70	41,92	1,35
24 – 30	2,92	20,60	71,80	0,05	20,49	37,14	0,08
30 – 40	1,91	13,60	47,40	0,05	11,55	13,83	0,02
40 – 50	2,08	16,30	58,60	0,03	13,39	16,15	0,01
50 – 60	2,85	21,80	78,10	0,06	19,58	19,10	0,02

Nos testemunhos de inverno (XX e YY) foram observadas concentrações mais elevadas na base dos testemunhos (30-50 cm/XX e 18-40 cm/YY; Tabelas 3 e 4), exceto Hg, com valores médios de 5,09% (Fe), 43,04 mg/kg (Ni), 107,82 mg/kg (Zn), 0,11 mg/kg (Cd), 46,47 mg/kg (Cu) e 35,89 mg/kg (Pb). Essas concentrações diminuíram em direção ao topo dos testemunhos, com os valores mais baixos em profundidades intermediárias (3-24 cm no XX e 3-18 cm no YY – tabelas 3 e 4). Na média, as concentrações nas profundidades de 0-30 cm/XX e 0-18 cm/YY foram de 2,47% (Fe), 18,28 mg/kg (Ni), 64,02 mg/kg (Zn), 0,07 mg/kg (Cd), 16,89 mg/kg (Cu) e 17,41 mg/kg (Pb). O mercúrio mostrou um comportamento diferente em relação aos outros metais, com concentrações máximas observadas no topo dos testemunhos (0-3 cm), com valores de 0,21 mg/kg (testemunho XX) e 0,14 mg/kg (testemunho YY). Em profundidades maiores, as concentrações do Hg situaram-se entre 0,01 e 0,07 mg/kg em ambos os testemunhos de inverno.

Ao contrário dos testemunhos de inverno, nos testemunhos de verão (PP e QQ) foram observadas maiores concentrações de todos os metais analisados nos sedimentos mais ao topo dos perfis (0-24 cm), as quais diminuíram na base das seqüências (Tabelas 5 e 6). Nos sedimentos de topo (0-24 cm, ambos os testemunhos), foram encontrados valores médios de 4,57% (Fe) 35,52 mg/kg (Ni), 150,45 mg/kg (Zn), 0,30 mg/kg (Cd), 39,21 mg/kg (Cu), 42,40 mg/kg (Pb) e 1,09 mg/kg (Hg). Em contraste, na base (24-60 cm) foram notificadas concentrações menores, com médias (ambos os testemunhos) de 2,29% (Fe) 16,90 mg/kg (Ni), 59,46 mg/kg (Zn), 0,05 mg/kg (Cd), 15,13 mg/kg (Cu), 19,54 mg/kg (Pb) e 0,03 mg/kg (Hg).

Os resultados desse estudo (Tabelas 3-6) mostraram que as concentrações de Fe, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg ao longo dos testemunhos amostrados no inverno exibiram padrão de variabilidade na forma de “C”, ao passo que nos testemunhos de verão, a forma foi de “P”. Possivelmente, os

diferentes modelos de distribuição de concentrações ao longo dos testemunhos de inverno e verão foram conseqüências dos diferentes tipos texturais de sedimentos amostradas nas duas estações do ano (seção 5.5).

A Tabela 7 mostra um resumo com os valores máximos, mínimos, médias, medianas e desvios padrões dos metais analisados neste estudo. Nota-se que os sedimentos de verão apresentaram, em média, maiores concentrações de metais, em comparação aos sedimentos amostrados no inverno. Entretanto, atribuição sazonal a esta variação deve ser cautelosa, considerando que relações texturais podem ter implicações neste aspecto, discutidas na seção 5.5 desta dissertação. Um aspecto importante a ser destacado nas Tabelas 3-6 é a uniformidade dos valores de concentração entre os testemunhos de cada estação, o que revela uma boa homogeneidade da amostragem.

Tabela 7 – Valores máximos, mínimos, média, mediana e desvio padrão de Hg e metais de interesse (mg/kg, exceto Fe) nas amostras de sedimento de testemunhos curtos coletados em setembro/2005 e fevereiro/ 2006 no Rio Cubatão.

Estação		Fe (%)	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg
	Média	3,20	26,19	76,84	0,07	26,51	22,26	0,06
	Mediana	2,94	20,10	74,30	0,06	20,86	19,91	0,04
	Desv. Pad.	1,30	14,90	23,36	0,03	17,82	9,01	0,06
	Máximo	5,84	59,70	117,00	0,11	66,09	39,26	0,21
	Mínimo	1,87	14,50	50,80	0,03	13,20	15,41	0,01
	Média	3,29	24,85	76,96	0,09	24,57	23,50	0,05
	Mediana	2,46	18,45	66,90	0,09	17,10	17,50	0,04
	Desv. Pad.	1,42	11,54	23,64	0,03	13,94	9,97	0,04
	Máximo	5,48	43,90	113,00	0,13	47,36	41,67	0,14
	Mínimo	2,16	15,00	53,90	0,05	13,26	15,78	0,01
Resumo	Média	3,24	25,52	76,90	0,08	25,54	22,88	0,05
	Desv. Pad.	1,36	13,22	23,50	0,03	15,88	9,49	0,05
	Média	3,73	28,38	115,66	0,21	30,41	33,61	0,68
	Mediana	4,42	31,70	136,50	0,23	34,30	39,34	0,64
	Desv. Pad.	1,30	10,89	49,46	0,14	13,50	13,44	0,57
	Máximo	5,00	40,70	168,30	0,37	45,28	48,57	1,53
	Mínimo	1,90	14,10	48,60	0,03	11,86	13,67	0,01
	Média	3,74	28,91	118,07	0,21	30,27	34,31	0,71
	Mediana	3,72	26,85	124,00	0,20	31,55	36,38	0,56
	Desv. Pad.	1,27	11,18	50,49	0,15	13,27	13,87	0,71
	Máximo	5,47	44,10	176,10	0,40	46,38	51,08	1,92
	Mínimo	1,91	13,60	47,40	0,03	11,55	13,83	0,01
Resumo Verão	Média	3,73	28,65	116,86	0,21	30,34	33,96	0,70
	Desv. Pad.	1,29	11,04	49,97	0,15	13,39	13,65	0,64

As concentrações totais dos metais de interesse deste estudo foram comparadas às concentrações médias dos folhelhos globais (Fe = 4,72%, Ni = 68 mg/kg; Zn = 95 mg/kg; Cd = 0,3 mg/kg; Cu = 45 mg/kg; Pb = 20 mg/kg; e Hg = 0,4 mg/kg – Turekian & Wedepohl, 1961). Apenas alguns elementos nos testemunhos amostrados no verão apresentaram concentrações médias levemente acima dos folhelhos, tais como Zn (116,86 mg/kg), Pb (33,96 mg/kg) e Hg (0,7 mg/kg).

Os testemunhos do inverno apresentaram concentrações médias semelhantes (e.g. Pb = 22,88 mg/kg) ou inferiores à média dos folhelhos (Fe, Ni, Zn, Cd, Cu e Hg – Tabela 7).

Dados inéditos (Luiz-Silva, com. pes.) de concentração total de metais em sedimentos profundos (220 a 260 cm; constituídos por silte e argila) de um dos rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Rio Morrão) podem sugerir os níveis litogênicos (background) deste ambiente de sedimentação, tais como Fe (4,69%), Ni (27,08 mg/kg), Zn (92,25 mg/kg), Cd (0,18 mg/kg), Cu (18,78 mg/kg), Pb (29,52 mg/kg) e Hg (339,50 µg/kg). Com base nestes dados, nota-se que possivelmente os níveis médios litogênicos de Ni e Cu do sistema estuarino em foco sejam inferiores e o Pb superior àqueles dos folhelhos globais. Estes dados sugerem que os níveis de metais nos sedimentos da base dos testemunhos de inverno (30-50 cm) e sedimentos mais ao topo dos testemunhos de verão (0-30 cm) apresentaram concentrações de Ni, Zn, Cu e Pb maiores que 1,3 fatores acima dos teores dos sedimentos profundos do estuário. Em comparação com estes sedimentos profundos, Hg e Cd apresentaram valores de concentração superiores apenas nos testemunhos de verão.

5.2. Sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e de metais simultaneamente extraídos (SEM)

Os resultados de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e de metais simultaneamente extraídos (SEM) encontram-se nas Tabelas 8 a 11.

Tabela 8 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho XX coletado em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)
	Fe	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg	
0 – 3	52,5873	0,0329	0,1025	0,0013	0,0304	0,0090	<0,0002	0,1762
3 – 6	63,4199	0,0249	0,1557	0,0014	0,0392	0,0134	0,0008	0,2353
6 – 9	51,7547	0,0146	0,1172	0,0013	0,0285	0,0100	<0,0002	0,1718
9 – 12	61,7905	0,0228	0,1219	0,0014	0,0346	0,0182	<0,0002	0,1991
12 – 18	43,4915	0,0111	0,0642	0,0005	0,0179	0,0048	<0,0002	0,0986
18 – 24	49,8478	0,0155	0,0725	0,0012	0,0223	0,0060	<0,0002	0,1177
24 – 30	54,8165	0,0129	0,0859	0,0010	0,0270	0,0073	<0,0002	0,1342
30 – 40	133,0886	0,0283	0,1410	0,0014	0,0823	0,0173	<0,0002	0,2704
40 – 50	207,5022	0,0385	0,2164	0,0020	0,1333	0,0242	<0,0002	0,4146
Média	79,8110	0,0224	0,1197	0,0013	0,0462	0,0122	<0,0002	0,2020
Desv.Pad.	54,8941	0,0096	0,0473	0,0004	0,0377	0,0065	<0,0002	0,0968

Tabela 9 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho YY coletado em setembro/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)
	Fe	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg	
0 – 3	63,1334	0,0981	0,1530	0,0045	0,0320	0,0115	0,0005	0,2997
3 – 6	54,6553	0,0409	0,1208	0,0017	0,0271	0,0086	0,0002	0,1994
6 – 9	48,4960	0,0228	0,0863	0,0012	0,0261	0,0069	<0,0002	0,1436
9 – 12	49,5882	0,0185	0,0824	0,0012	0,0216	0,0063	<0,0002	0,1302
12 – 18	53,0707	0,0432	0,0853	0,0019	0,0260	0,0063	<0,0002	0,1627
18 – 24	80,2417	0,0303	0,1318	0,0020	0,0440	0,0122	<0,0002	0,2205
24 – 30	122,0054	0,0330	0,1591	0,0025	0,0800	0,0191	<0,0002	0,2938
30 – 40	162,9991	0,0272	0,1633	0,0014	0,0991	0,0238	<0,0002	0,3148
Média	89,0645	0,0197	0,1067	0,0011	0,0524	0,0112	<0,0002	0,1906
Desv.Pad.	56,8928	0,0099	0,0542	0,0005	0,0391	0,0071	<0,0002	0,1085

Tabela 10 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho PP coletado em fevereiro/2006 (verão) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)
	Fe	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg	
0 – 3	66,4785	0,0506	0,4323	0,0002	0,0670	0,0321	<0,0002	0,5825
3 – 6	115,8482	0,0965	1,1124	0,0009	0,1437	0,0864	0,0004	1,4402
6 – 9	95,4261	0,1448	1,0567	0,0015	0,1275	0,0917	0,0005	1,4227
9 – 12	95,1999	0,1007	1,0240	0,0014	0,1324	0,0751	0,0005	1,3340
12 – 18	116,0725	0,0672	1,0666	0,0006	0,1473	0,0649	0,0004	1,3470
18 – 24	103,7913	0,0748	0,6802	0,0002	0,1087	0,0455	<0,0002	0,9095
24 – 30	53,9144	0,0372	0,1896	0,0002	0,0432	0,0169	<0,0002	0,2872
30 – 40	40,9503	0,0297	0,1385	0,0002	0,0217	0,0095	<0,0002	0,1997
40 – 50	56,0779	0,0264	0,1481	0,0002	0,0413	0,0119	<0,0002	0,2280
Média	82,6399	0,0698	0,6498	0,0006	0,0925	0,0482	<0,0002	0,8612
Desv.Pad.	39,2169	0,0245	0,0327	0,0011	0,0273	0,0061	<0,0002	0,0700

Tabela 11 – Concentração de metais de interesse na forma de SEM nas amostras de sedimentos no testemunho QQ coletado em fevereiro 2006 (verão) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)
	Fe	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Hg	
0 – 3	136,4752	0,0412	0,6459	0,0002	0,1027	0,0360	0,0002	0,8262
3 – 6	147,0915	0,0684	0,9414	0,0002	0,1225	0,0614	0,0004	1,1943
6 – 9	104,3012	0,0659	0,9330	0,0002	0,1112	0,0791	0,0006	1,1901
9 – 12	102,9576	0,0887	1,0438	0,0009	0,1232	0,0885	0,0006	1,3456
12 – 18	122,5492	0,0993	1,3970	0,0020	0,1841	0,1189	0,0007	1,8020
18 – 24	96,6296	0,0645	0,7382	0,0005	0,1218	0,0550	0,0003	0,9804
24 – 30	47,6320	0,0173	0,1632	0,0002	0,0343	0,0130	<0,0002	0,2281
30 – 40	40,5407	0,0154	0,1495	0,0002	0,0258	0,0114	<0,0002	0,2025
40 – 50	42,9232	0,0253	0,1243	0,0002	0,0263	0,0096	<0,0002	0,1859
50 – 60	64,1391	0,0230	0,2072	0,0002	0,0402	0,0156	<0,0002	0,2864
Média	90,5239	0,0509	0,6344	0,0005	0,0892	0,0489	<0,0002	0,8241
Desv.Pad.	39,4669	0,0306	0,4526	0,0006	0,0541	0,0381	<0,0002	0,5737

Em geral, as concentrações de metais envolvidos no modelo AVS/SEM nas duas estações do ano investigadas foram da ordem Zn > Cu > Ni > Pb > Cd > Hg. Não obstante, a concentração molar do Fe, principal formador de sulfetos no ambiente estuarino, foi a mais significativa. Nas análises de metais de interesse do SEM, elementos como Zn, Cu e Ni são os elementos dominantes nas amostragens de inverno e verão, computando cerca de 90% do somatório dos metais envolvidos nos cálculos. As concentrações molares de Hg foram em geral baixas, e inferiores ao limite de detecção instrumental (0,0002 $\mu\text{mol/g}$), com valores mensuráveis mais frequentes nos sedimentos de verão.

As Tabelas 8 e 9 mostram para o Hg uma maior concentração no topo dos sedimentos amostrados no inverno, com valor máximo de 0,0008 $\mu\text{mol/g}$ (XX 3-6) e 0,0005 $\mu\text{mol/g}$ (YY 0-3). Em adição, a concentração molar desse metal não foi detectável em direção à base dos testemunhos. Para os demais metais analisados as concentrações máximas estão na base dos testemunhos (30-50 cm). No verão, o comportamento das concentrações de SEM ao longo dos testemunhos foram similares, incluindo o Hg, conforme mostram as Tabelas 10 e 11. Nesta estação, as concentrações máximas estiveram representadas nas primeiras camadas (até os 24 cm), com valores para Hg de 0,0007 $\mu\text{mol/g}$ (QQ 12-18) e 0,0005 $\mu\text{mol/g}$ (PP 6-12).

Tabela 12 – Somatório dos metais extraídos simultaneamente (SEM), sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos nos testemunhos XX e YY coletados em setembro/2005 no Rio Cubatão.

Épocas Profundidades (cm)	Testemunho XX – Inverno			Testemunho YY – Inverno		
	ΣSEM ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	Relação SEM/AVS	ΣSEM ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	Relação SEM/AVS
0 – 3	0,18	0,40	0,44	0,30	0,27	1,11
3 – 6	0,24	0,30	0,78	0,20	0,15	1,29
6 – 9	0,17	0,25	0,70	0,14	0,30	0,49
9 – 12	0,20	0,24	0,84	0,13	0,27	0,49
12 – 18	0,10	0,31	0,32	0,16	0,25	0,66
18 – 24	0,12	0,47	0,25	0,22	0,31	0,72
24 – 30	0,13	0,24	0,56	0,29	1,28	0,23
30 – 40	0,27	1,24	0,22	0,31	2,60	0,12
40 – 50	0,41	1,40	0,33			

Tabela 13 – Somatório dos metais extraídos simultaneamente (SEM), sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimento nos testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro/2006 no Rio Cubatão.

Épocas Profundidades (cm)	Testemunho PP – Verão			Testemunho QQ – Verão		
	ΣSEM (μmol/g)	AVS (μmol/g)	Relação SEM/AVS	ΣSEM (μmol/g)	AVS (μmol/g)	Relação SEM/AVS
0 – 3	0,58	0,12	4,66	0,83	0,38	2,20
3 – 6	1,44	4,52	0,32	1,19	1,34	0,89
6 – 9	1,42	1,01	1,41	1,19	1,31	0,91
9 – 12	1,33	4,52	0,30	1,35	0,34	4,00
12 – 18	1,35	1,04	1,30	1,80	1,66	1,09
18 – 24	0,91	0,60	1,52	0,98	1,10	0,89
24 – 30	0,29	0,03	11,28	0,23	0,19	1,18
30 – 40	0,20	0,07	2,75	0,20	0,23	0,89
40 – 50	0,23	0,09	2,58	0,19	0,06	2,99
50 – 60				0,29	0,189	1,63

A Tabela 12 mostra os resultados das concentrações molares de AVS na estação de inverno. Verificaram-se altas concentrações na base dos testemunhos, com valores máximos de 1,24 μmol/g (XX 30-40) e 2,60 μmol/g (YY 30-40 cm). As concentrações mínimas foram notadas em profundidades intermediárias, com valores de 0,24 μmol/g (XX 9-12) e 0,15 μmol/g (YY 3-6 cm). Esses dados mostram uma expressiva variabilidade nas concentrações de AVS nas amostras do inverno.

Para o verão (Tabela 13), ao contrário do inverno, as altas concentrações de AVS foram verificadas no topo dos testemunhos. O valor máximo foi observado no testemunho PP (4,52 μmol/g, 3-6 cm) e o menor, no testemunho QQ (0,03 μmol/g, 24-30 cm).

O comportamento sazonal de AVS no Rio Cubatão pode ser comparado quanto à semelhança àquele demonstrado por Grabowski *et al.* (2001), que estudaram a sazonalidade e a biodisponibilidade de metais pesados no Rio Mississippi. Estes autores encontraram baixos valores de AVS no inverno (< 0,01 μmol/g) e valores tão elevados quanto 0,016 a 3,19 μmol/g em sedimentos profundos de seis sítios de amostragem. Estes autores atribuíram uma maior concentração de AVS na estação quente como uma consequência do incremento da atividade de microorganismos em um ambiente mais reductor.

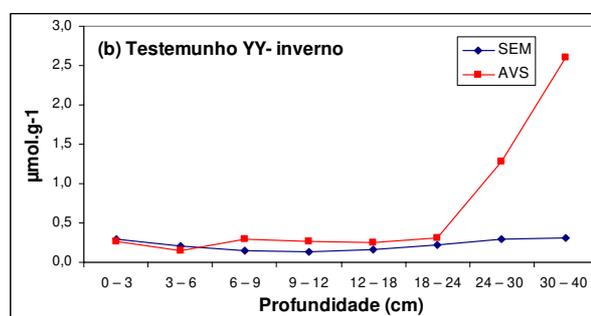
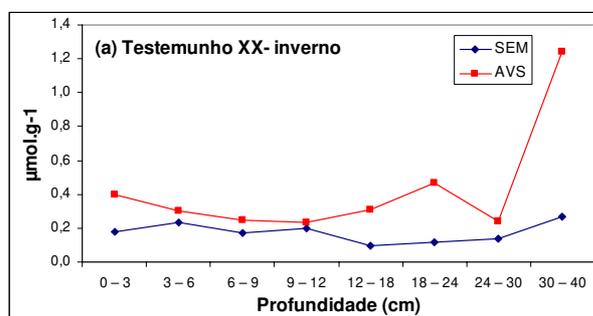
A Tabela 14 resume os valores médios e os desvios padrões das concentrações e relações molares de SEM e AVS nos testemunhos analisados (inverno e verão). A Figura 6 expõe a relação entre ΣSEM e AVS ao longo dos perfis sedimentares analisados. Nos testemunhos de inverno, os valores de SEM não variam muito ao longo dos perfis (figuras 6a-b). Ao contrário,

foram observadas variações de SEM significativas ao longo dos perfis de verão, com valores maiores nos sedimentos de topo das colunas estudadas. Nesta estação quente e úmida, a razão $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$ foi observada em algumas profundidades ao longo dos perfis (Figuras 6c-d). Ao contrário, nos sedimentos de inverno a relação $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} < 1$ foi comum ao longo dos perfis, ocasionalmente com SEM levemente superior ao AVS no topo da seqüência sedimentar (figuras 6a-b).

Considerando a inexistência de biodisponibilidade de Ni, Zn, Cd, Cu, Pb e Hg quando a concentração de AVS é maior que a concentração de ΣSEM , os sedimentos amostrados no inverno, em geral, satisfazem essa condição de não-biodisponibilidade. Entretanto, nos sedimentos de verão essa condição não foi satisfatória em alguns casos. Como resultados, o papel dos monossulfetos (AVS) no controle da biodisponibilidade de metais nos sedimentos do rio Cubatão pode ser menos significativo durante o verão, estação na qual o risco de incorporação de metais pela biota aquática pode ser maior.

Tabela 14 – Valores médios (\pm desvio padrão) e intervalos do somatório de metais extraídos simultaneamente (SEM), sulfetos voláteis em ácido (AVS) e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos de testemunhos coletados em 09/ 2005 (XX e YY) e 02/2006 (PP e QQ) no Rio Cubatão.

Testemunhos	ΣSEM ($\mu\text{mol/g}$)		AVS ($\mu\text{mol/g}$)		Relação: SEM/AVS	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo
XX (Inverno)	0,20 \pm 0,10	0,09-0,14	0,52 \pm 0,42	0,24-1,24	0,49 \pm 0,24	0,22-0,84
YY (Inverno)	0,22 \pm 0,07	0,13-0,31	0,68 \pm 0,86	0,15-2,60	0,64 \pm 0,40	0,12-1,29
PP (Verão)	0,86 \pm 0,54	0,20-1,44	1,33 \pm 1,85	0,03-4,52	2,90 \pm 3,42	0,30-11,28
QQ (Verão)	0,82 \pm 0,57	0,19-1,80	0,68 \pm 0,60	0,06-1,66	1,67 \pm 1,08	0,89-4,00



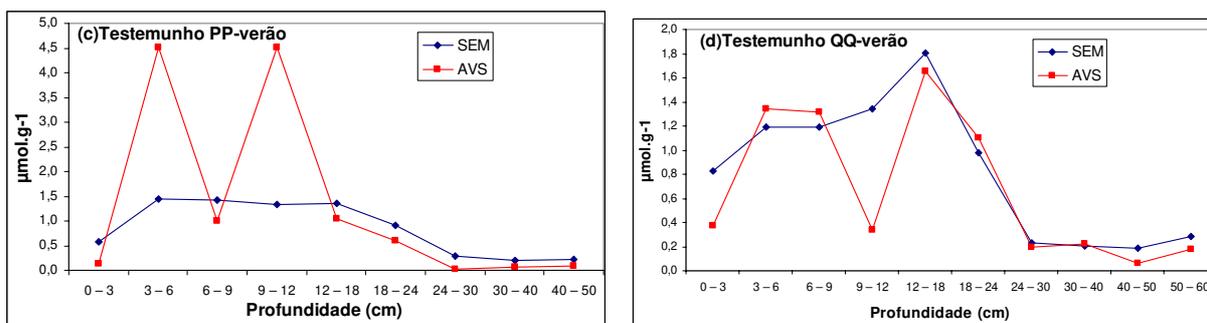


Figura 6 – Concentrações de metais simultaneamente extraídos ($\Sigma\text{SEM} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}$ e Hg) e sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) em testemunhos coletados no rio Cubatão no inverno/2005 (a)-(b) e verão/2006 (c)-(d).

5.3. Parâmetros físico-químicos

Valores de pH e Eh coletados em águas intersticiais ao longo das colunas sedimentares estudadas estão na Tabela 15. Nos testemunhos XX e YY (inverno), nas primeiras camadas (0-12 cm), as águas intersticiais são ligeiramente ácidas, com pH entre 6,04 e 6,95. A partir de então (12-50 cm) o ambiente torna-se levemente alcalino, com pH entre 7,10 e 7,66. Comportamento semelhante foi encontrado na amostragem de verão (testemunhos PP e QQ), na qual os valores de pH das camadas mais superficiais (0-9 cm) foram próximos à neutralidade (6,93-7,29). Nestes testemunhos, nas camadas inferiores (abaixo de 9 cm de profundidade), valores mais levemente alcalinos foram encontrados, com intervalo de pH entre 7,28 e 7,65.

Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos de água intersticial dos sedimentos coletados em setembro/2005 (XX e YY) e fevereiro/2006 (PP e QQ) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	Setembro de 2005 Período de estiagem				Fevereiro de 2006 Período das chuvas			
	Testemunho XX		Testemunho YY		Testemunho PP		Testemunho QQ	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
0 – 3	6,24	19	6,54	107	6,93	-103	6,79	-68
3 – 6	6,04	95	6,76	71	7,11	-103	6,96	-124
6 – 9	6,68	97	6,54	144	7,29	-383	7,06	-186
9 – 12	6,95	161	6,81	146	7,46	-55	7,29	-285
12 – 18	7,10	52	7,32	151	7,65	-330	7,32	-379
18 – 24	7,37	114	7,23	-86	7,34	-380	7,44	-330
24 – 30	7,09	-127	7,30	-131	7,40	-156	7,37	-172
30 – 40	7,08	-169	7,66	-141	7,45	93	7,61	92
40 – 50	7,15	-159			7,28	-34	7,35	124
50 – 60							7,34	-113

Com relação ao Eh, os valores apresentados na Tabela 15 mostram um comportamento mais oxidante nos sedimentos durante o inverno e mais redutores durante o verão. Nos testemunhos coletados no inverno, as águas intersticiais nas camadas superficiais (até 24 cm) apresentaram valores de Eh entre 19 e -86 mV, com níveis mais redutores em profundidades maiores que 24 cm (Eh entre -127 e -169 mV).

Nos testemunhos relativos ao verão, o Eh se mostrou em quase toda a profundidade amostrada (até 30 cm) com valores no intervalo entre -34 e -383 mV para o testemunho PP, e -68 e -379 mV para o testemunho QQ. Valores positivos de Eh foram encontrados a profundidades de 30-40 cm (93 mV, testemunho PP) e 30-50 cm (92 e 124 mV, testemunho QQ).

Os resultados deste estudo mostraram pH ligeiramente ácido a neutro. Esta acidez pode estar relacionada à presença de ácidos húmicos (Ponnampertuma, 1972) formados a partir da degradação da matéria orgânica, cuja ocorrência é abundante em ambientes de manguezal.

O Eh pode afetar diretamente a distribuição de metais nos sedimentos através de alteração no estado de oxidação do metal, ou indiretamente através de uma alteração do estado de oxidação dos íons que formam complexos com estes metais (Clark *et al.*, 1998). Em condições anóxicas com pH próximo da neutralidade e valores de Eh abaixo de -120mV, o sulfato (SO_4^{2-}) pode ser reduzido à forma de sulfeto (S^{2-}) que pode reagir formando sulfetos de metais (como greigita ou pirita), e a atividade microbiana tende a degradar o material orgânico de elevado peso molecular, produzindo ácidos orgânicos simples (Sposito & Page, 1985; Clark *et al.*, 1998). Bactérias redutoras de sulfato utilizam moléculas orgânicas simples para obter energia por redução do sulfato, potencializando a formação dos sulfetos ligantes de metais da forma estável e insolúvel em condições anóxicas (Baird, 2002; Clark *et al.*, 1998). Essa explanação mostra que no ambiente redutor, a produção maior de AVS deve ser esperada, como ocorreu nos testemunhos de verão deste estudo (relativo ao inverno = ambiente mais oxidante; Tabela 15). Isso deve permitir maior disponibilidade de monossulfetos para se ligar aos metais como Ni, Zn, Cd, Cu, Pb, e Hg corroborando a relação $\sum\text{SEM-verão} > \sum\text{SEM-inverno}$ nos sedimentos estudados do Rio Cubatão.

5.4. Matéria orgânica e relação com os metais nos sedimentos

As Tabelas 16 e 17 mostram os dados de concentração de matéria orgânica (MO) nas amostras analisadas, além dos valores de AVS. No momento da abertura dos testemunhos pôde-se observar a presença de diferentes tipos de coloração nos sedimentos, variando entre tons de cinza e preto. Com base nos dados dessas tabelas, deduziu-se que a cor mais intensa era devido à maior concentração de

matéria orgânica ou de sulfetos.

Tabela 16 – Concentrações de matéria orgânica (MO), estimadas com base em perda ao fogo (550° C), e AVS em sedimentos dos testemunhos XX e YY coletados em setembro/2005 no Rio Cubatão.

Pontos Profundidade (cm)	Testemunho XX – Inverno		Testemunho YY – Inverno	
	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	MO (%)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	MO (%)
0 – 3	0,40	6,12	0,27	3,96
3 – 6	0,30	5,93	0,15	2,80
6 – 9	0,25	6,15	0,30	2,82
9 – 12	0,24	2,93	0,27	4,16
12 – 18	0,31	2,60	0,25	2,62
18 – 24	0,47	3,88	0,31	7,58
24 – 30	0,24	5,92	1,28	10,02
30 – 40	1,24	9,41	2,60	10,14
40 – 50	1,24	10,52		

Tabela 17 – Concentrações de matéria orgânica (MO), estimadas com base em perda ao fogo (550° C), e AVS em sedimentos dos testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro/2006 no Rio Cubatão.

Pontos Profundidade (cm)	Testemunho PP – Verão		Testemunho QQ – Verão	
	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	MO (%)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	MO (%)
0 – 3	0,12	8,21	0,38	7,74
3 – 6	4,52	12,94	1,34	8,24
6 – 9	1,01	10,42	1,31	14,99
9 – 12	4,52	14,79	0,34	13,94
12 – 18	1,04	12,68	1,66	14,12
18 – 24	0,60	10,49	1,10	14,10
24 – 30	0,03	3,04	0,19	6,19
30 – 40	0,07	2,67	0,23	1,51
40 – 50	0,09	2,05	0,06	2,09
50 – 60			0,18	3,41

Nas amostras do inverno (Tabela 16), o conteúdo de matéria orgânica diminui do topo para profundidades medianas (0 a 18 cm) e cresce, desde então, em direção aos níveis mais profundos (18 a 40/50 cm), quando alcança o seu ápice. Estes valores máximos são de 10,52% na base (40-50 cm) e os valores mínimos são de 2,60% em 12-18 cm de profundidade no testemunho XX. O testemunho YY apresenta uma situação semelhante, com concentração de matéria orgânica de 2,62% (mínimo) e 10,14% (máximo) nos mesmos níveis de profundidade do testemunho XX.

O comportamento da matéria orgânica nos testemunhos do verão (PP e QQ; Tabela 17) é bem diferente do comportamento da MO nos testemunhos do inverno. No verão, os valores de MO

crecem do topo em direção a profundidades medianas (0-24 cm) e diminui em concentração a partir dessa posição em direção à base dos testemunhos. De acordo com a Tabela 17, o pico de concentração de MO em ambos os testemunhos ocorre em profundidades médias (6-24 cm de profundidade), alcançando valores próximos a 15%. Por outro lado, as concentrações menores de MO nesses perfis encontram-se na base dos testemunhos amostrados (30-60 cm), com valores entre 1,51 e 3,41%.

Os coeficientes de correlação entre MO e AVS, calculados a partir dos valores das Tabelas 16 e 17, oscilaram entre 0,53 e 0,65. Entretanto, essa correlação é bem mais clara quando os dados são exibidos em gráficos de dispersão. Na Figura 7, nota-se uma relação logarítmica entre MO e AVS, com um ponto de inflexão na curva de dispersão em 1,2 $\mu\text{mol/g}$ de AVS, aproximadamente. A partir dessa concentração de AVS sua correlação com MO é perdida. Os valores máximos de MO, referentes aos pontos de inflexão, equivalem a 14% para as amostras de verão e 10% nas amostras de inverno.

A eficiência da MO em ligar metais depende de suas propriedades complexantes. Há uma tendência desses constituintes químicos se associarem fortemente por reações de formação de quelatos, nas quais as substâncias húmicas representam um papel importante no transporte e fixação de metais nos sedimentos (Aiken *et al.*, 1985). Em geral, na área de estudo, focalizada neste trabalho, observou-se que a MO favorece a retenção de enxofre reduzido nos sedimentos e regula a distribuição de AVS ao longo dos perfis investigados até certo limite (Figura 7). O limite superior de AVS controlado (ou correlacionável) pela MO parece ser semelhante no inverno e verão (1,2 $\mu\text{mol/g}$). No entanto, os valores máximos de MO que regulam o AVS são maiores no verão.

Em todos os testemunhos de inverno e verão analisados neste estudo, a correlação do AVS com SEM apresenta um padrão logarítmico semelhante à Figura 7, enquanto a correlação entre MO e o ΣSEM (não mostrada) é linear e positiva. Essa última correlação apresenta R^2 de 0,53 nos testemunhos do inverno e 0,81 nos testemunhos do verão. Isso revela que há uma dependência maior entre os metais e a matéria orgânica no período chuvoso.

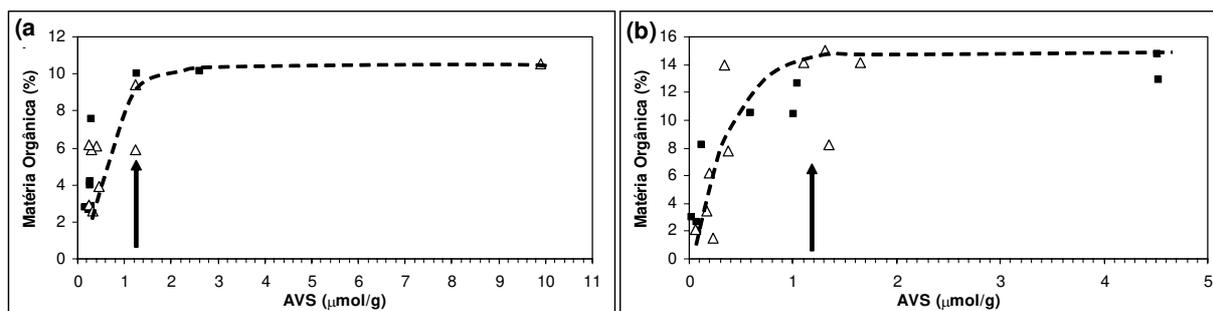


Figura 7 – Relação entre AVS e matéria orgânica em sedimentos do Rio Cubatão amostrados em testemunhos: (a) inverno/2005 e (b) verão/2006. Os símbolos quadrados e triangulares representam os testemunhos PP e QQ (a), e XX e YY (b), respectivamente. A seta indica o ponto de inflexão na curva de dispersão ($\sim 1,2 \mu\text{mol/g}$ de AVS), a partir do qual a correlação AVS - matéria orgânica é perdida.

Recentemente, Reginato & Luiz-Silva (2007) mostraram que no Rio Cubatão a matéria orgânica representa o principal fator regulador da fixação do mercúrio nos sedimentos. Sua maior presença condiciona maiores concentrações de mercúrio durante o verão, relativos ao inverno.

As Tabelas A5 a A8 (Apêndice) mostram os coeficientes de correlação para os metais nas estações de inverno e verão, considerando também sua correlação com a matéria orgânica. Nota-se que há uma boa correlação entre os metais e a matéria orgânica em ambas as estações, com exceção do Hg no inverno. Essa baixa correlação é devido aos valores de concentração $0,21 \text{ mg/kg}$ (testemunho XX) e $0,14 \text{ mg/kg}$ (testemunho YY), especialmente, que destoam dos demais valores ao longo dos perfis sedimentares. Sem esses valores, a correlação do Hg é mais linear e positiva com os demais componentes. Os coeficientes de correlação podem sugerir origem comum e comportamento idêntico durante o transporte para esses componentes avaliados (Thornton, 1983).

5.5. Granulometria e relação com os metais nos sedimentos

As informações granulométricas simplificadas observadas nos quatro pontos de amostragem durante as estações de inverno (XX e YY) e de verão (PP e QQ) do Rio Cubatão estão registradas na Tabela 18. Ela mostra de forma resumida os valores de porcentagem máximos e mínimos para as quantidades de areia, silte e argila nas duas estações de coleta. A Figura 8 apresenta de forma gráfica os resultados de granulometria de cada testemunho coletado nas estações de inverno e verão. Nessa figura são mostrados os dados de silte e argila. A fração complementar dos 100% em cada gráfico refere-se à proporção de areia omitida nas referidas figuras. Os dados detalhados das frações granulométricas estão representados nas Tabelas A9 – A12 (Apêndice).

Tabela 18 – Porcentagem máxima e mínima para areia, silte e argila nas amostras de sedimentos nos testemunhos XX e YY coletados em setembro de 2005 (inverno) e testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro de 2006 (verão) no Rio Cubatão.

Períodos	Pontos de amostragem	Areia		Silte		Argila	
		% máx.	% mín.	% máx.	% mín.	% máx.	% mín.
Inverno	Testemunho XX	63,50	7,30	83,30	34,60	9,40	2,00
	Testemunho YY	60,00	7,30	84,80	37,90	7,90	2,00
Verão	Testemunho PP	61,50	3,00	90,50	36,60	6,50	1,90
	Testemunho QQ	59,00	6,50	87,20	39,20	6,20	1,80

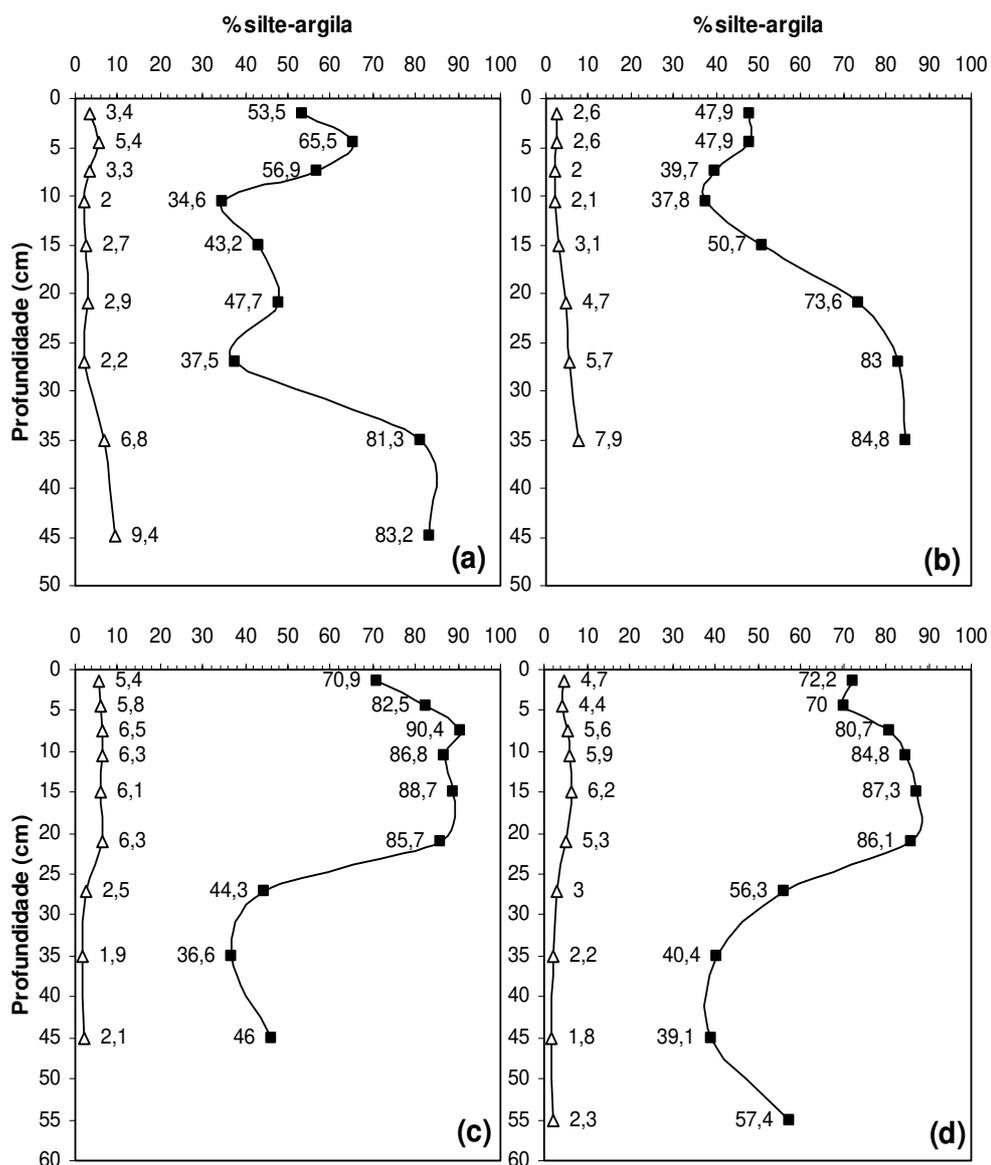


Figura 8 – Distribuição da fração silte (quadrados) e argila (triângulos) ao longo dos testemunhos (a) XX, (b) YY, ambos coletados no inverno de 2005, (c) PP e (d) QQ, ambos coletados no verão de 2006, estuário do Rio Cubatão.

A granulometria dos sedimentos nos testemunhos amostrados no inverno foi predominantemente siltosa nas bases dos perfis, com valores máximos semelhantes nas duas amostragens (83,2% em XX 40-50 cm e 84,8% em YY 30-40 cm). Essa concentração diminuiu em direção ao topo dos perfis, com o incremento da fração areia que superou os 50% em profundidades intermediárias das colunas sedimentares (Figuras 8 a-b). Ao longo dos perfis amostrados no inverno, a concentração da fração argila foi baixa (2 a 9,4 %) e foi levemente maior à medida que crescia a quantidade de silte.

Nos perfis de verão, ao contrário dos testemunhos de inverno, a fração silte foi dominante no topo das colunas amostradas (0-25 cm), com concentrações entre 70 e 88,7% em ambos os testemunhos (Figuras 8 c-d). Essas concentrações diminuíram em direção à base das colunas sedimentares (abaixo de 25 cm), cujos valores de areia foram da ordem de 40,3 a 61,5%. Em relação à fração argila, as concentrações foram baixas (2,1 a 6,5%), com os valores maiores no topo das seqüências (Figuras 8 c-d), coincidindo com os níveis mais siltosos.

Embora este estudo tenha sugerido variabilidade de metais nos sedimentos nas diferentes estações do ano amostradas (seções anteriores), aspectos texturais dos sedimentos podem influenciar essa variabilidade. A disposição das diferentes frações granulométricas que compõem o substrato de ambientes de manguezais deve refletir processos físicos da erosão atuantes durante a sedimentação, relacionados à fisiografia local. Ukpong (1997) descreve que os substratos são formados por vários processos geomorfológicos que incluem o transporte e a deposição de sedimentos por canais de fluxo, canais abandonados e subsidência. Desde que a intensidade desses processos não varie, a distribuição do tamanho de partículas se mantém. Em adição, Basilici (com. pes.) sugere que as comparações geoquímicas com o intuito de identificar sazonalidade sejam realizadas em uma mesma camada de sedimentação, para evitar a mistura de eventos distintos de deposição. Um esquema simplificado da distribuição de camadas com predominância de silte-argila (51 a 97% do sedimento total) e com predominância de areia (50 a 64% do sedimento total) ao longo dos testemunhos investigados no Rio Cubatão é mostrado na Figura 9. Para minimizar o efeito textural sobre os dados geoquímicos, foram calculadas as médias das concentrações dos metais totais na camada silte-argilosa do topo dos perfis de inverno e verão (evento mais recente de sedimentação na área de estudo), conforme Figura 10. A comparação geoquímica nesta camada sedimentar fina é interessante devido à sua maior capacidade de retenção de metais. Esta camada também foi facilmente identificada com uma inspeção visual nos testemunhos amostrados. Pode ser claramente observado na Figura 10 que os maiores valores de concentração total dos metais estão na amostragem de verão,

corroborando a provável sazonalidade geoquímica. Esse modelo de variabilidade, contudo, deve ser considerado como uma tendência, devido à limitada representatividade do volume de sedimentos em cada testemunho (cilindro com 10 cm de diâmetro). Entretanto, esta mesma camada de topo investigada neste estudo também foi estudada quanto à sazonalidade de mercúrio por Reginato & Luiz-Silva (2006). Estes autores estudaram, nos primeiros 3 cm de profundidade, a concentração do Hg em várias frações granulométricas (total, <177 μm e <63 μm) do sedimento em amostras em triplicata e do tipo composta (10 sub-amostras coletadas em uma área de 3 x 3 m). Os resultados de Reginato & Luiz-Silva (2007), em concordância com os dados desta dissertação, mostraram em todas as frações granulométricas examinadas maiores concentrações de mercúrio nos sedimentos coletados no verão.

As concentrações lábeis (em $\mu\text{mol/g}$) de Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb na primeira camada silte-argilosa (conforme esquema da Figura 9) também foram comparadas entre os perfis de sedimentos amostrados no inverno e verão (Figura 11). Nota-se claramente, seguindo a tendência dos conteúdos totais, uma maior concentração lábil dos metais analisados (exceto $\text{Cd}_{\text{inverno}} > \text{Cd}_{\text{verão}}$ e $\text{Hg}_{\text{inverno}} \sim \text{Hg}_{\text{verão}}$) nos sedimentos silte-argilosos de verão. Maiores valores de ΣSEM e relação $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$ também foram registrados nesta estação úmida e quente.

As Figuras 10 e 11 indicam que o incremento nas concentrações totais de metais é acompanhado por incrementos também nas concentrações lábeis desses metais nos sedimentos do Rio Cubatão. Este tipo de relação também foi identificado por Casare (2007) nos sedimentos do Rio Morrão e deve ser uma tendência do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Matriz de correlação entre os metais de interesse (concentração total), frações granulométricas e matéria orgânica é mostrada na Tabela 19. As relações revelam maior afinidade de todos os metais estudados pelas frações silte e argila (coeficientes de correlação entre 0,63 e 0,94, significantes em $p = 0,05$), em detrimento da fração areia (coeficientes de correlação negativos). As correlações entre matéria orgânica e as frações silte e argila também são significativas e positivas, sugerindo maior afinidade do componente orgânico com os sedimentos mais finos.

Tabela 19 – Matriz de correlação de Pearson (N=36) com dados dos testemunhos XX e YY coletados em setembro de 2005 (inverno) e testemunhos PP e QQ coletados em fevereiro de 2006 (verão) no Rio Cubatão. Todas as correlações da matriz são significantes em $p = 0,05$.

	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	areia	silte	argila	MO
Fe	1,00										
Ni	0,97	1,00									
Cu	0,98	0,99	1,00								
Zn	0,89	0,82	0,85	1,00							
Cd	0,76	0,69	0,71	0,95	1,00						
Hg	0,63	0,56	0,58	0,89	0,94	1,00					
Pb	0,92	0,87	0,88	0,95	0,88	0,80	1,00				
areia	-0,94	-0,89	-0,91	-0,90	-0,78	-0,68	-0,91	1,00			
silte	0,94	0,88	0,90	0,91	0,79	0,69	0,91	-1,00	1,00		
argila	0,92	0,92	0,94	0,78	0,63	0,51	0,83	-0,93	0,92	1,00	
MO	0,93	0,88	0,89	0,96	0,91	0,83	0,95	-0,91	0,91	0,83	1,00

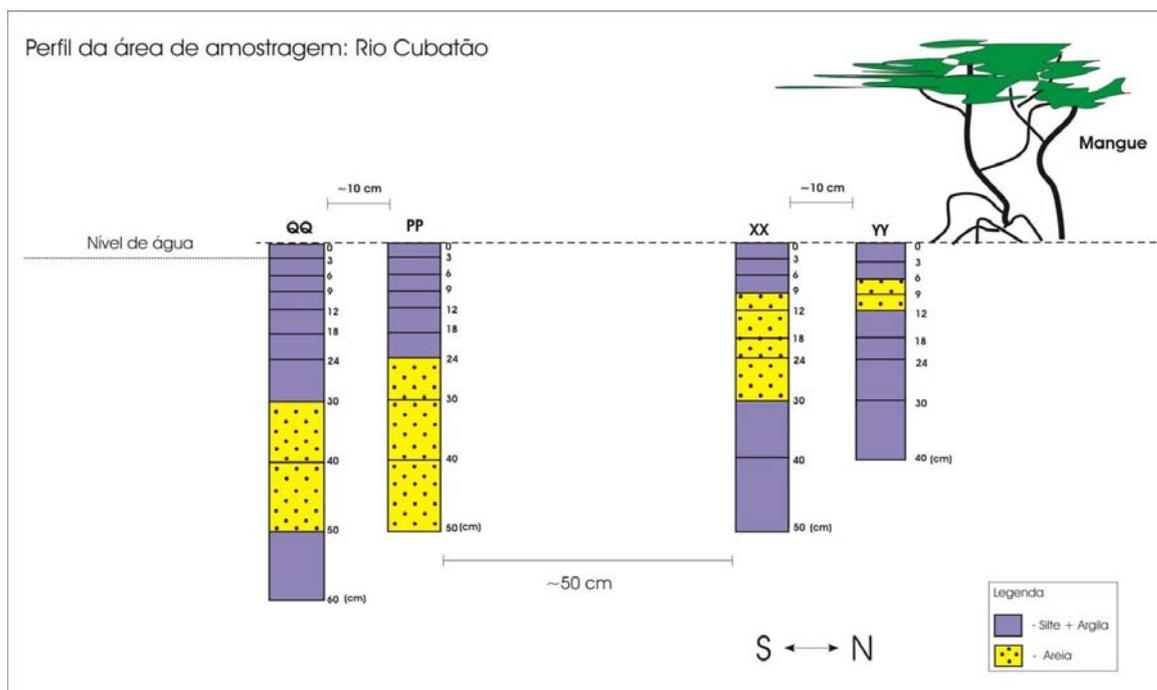


Figura 9 – Perfis granulométricos simplificados amostrados no Rio Cubatão (XX e YY = inverno/2005 e QQ e PP = verão/2006). As camadas de silte-argila contêm entre 51 e 93% de partículas $<63 \mu\text{m}$, enquanto as camadas de areia contêm entre 50 e 63% de partículas $>63 \mu\text{m}$.

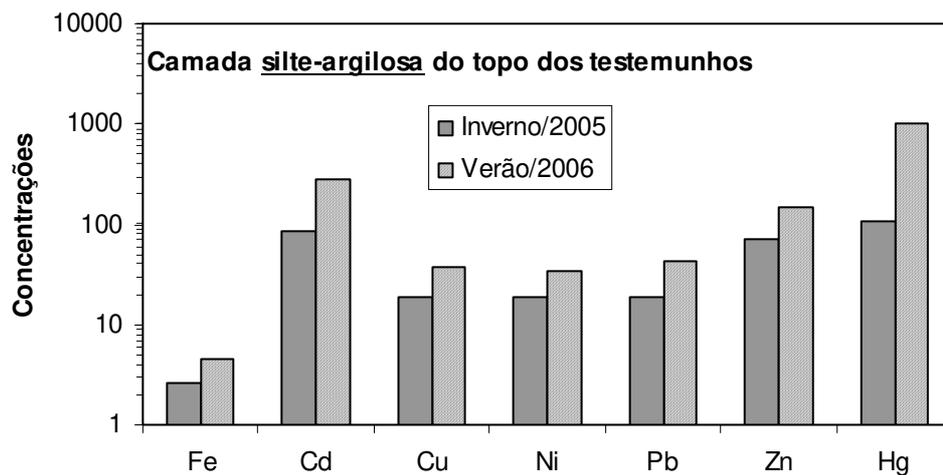


Figura 10 – Concentrações médias de Fe (%), Cd (µg/kg), Cu, Ni, Pb, Zn (mg/kg) e Hg (µg/kg) nos testemunhos XX - YY (inverno/2005), e PP - QQ (verão/2006) amostrados no Rio Cubatão. Os valores são da camada silte-argilosa (51 a 93% de partículas <63 µm) do topo dos testemunhos, que apresentou espessura de 6-9 cm (testemunhos de inverno) e 24-30 cm (testemunhos de verão).

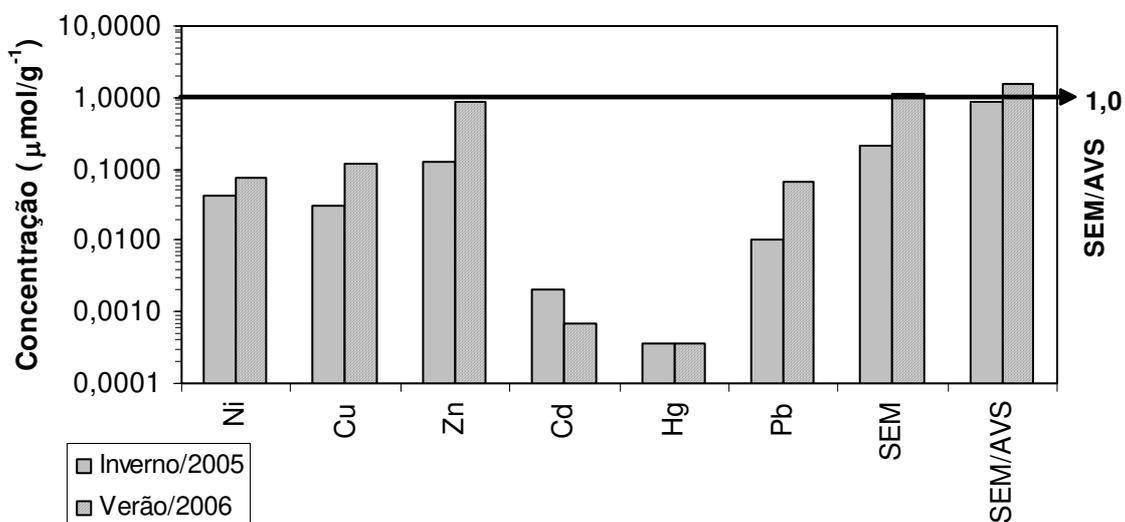


Figura 11 – Concentrações médias molares de Ni, Cu, Zn, Cd, Hg e Pb, além do somatório dessas concentrações (SEM) e da relação SEM/AVS nos testemunhos XX-YY (inverno/2005) e PP-QQ (verão/2006) amostrados no Rio Cubatão. Os valores são da camada silte-argilosa (51 a 93% de partículas <63 µm) do topo dos testemunhos, que apresentou espessura de 6-9 cm (testemunhos de inverno) e 24-30 cm (testemunhos de verão).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados das análises efetuadas dos sedimentos de testemunhos curtos do Rio Cubatão tornou-se possível obter as conclusões expostas a seguir.

Amostras de sedimentos do Rio Cubatão mostraram maiores concentrações totais de $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd > Hg$ no verão em comparação ao inverno. Somente na estação de verão as concentrações médias de Zn, Pb e Hg apresentaram valores levemente acima da média dos folhelhos globais. Ao considerar os níveis geogênicos locais (trabalhos anteriores), Zn, Pb, Hg e Cu apresentaram concentrações superiores.

A análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e de metais simultaneamente extraídos (SEM = Zn, Pb, Cu, Ni, Cd e Hg) dos sedimentos mostrou o excesso de metais quanto à concentração de monossulfetos representada pela relação molar $\sum SEM/AVS > 1$, presentes nas amostras coletadas no verão. Isso pode representar um potencial risco de biodisponibilidade de metais na estação quente, relativa ao inverno, embora outros fatores reguladores além do AVS devam ser considerados na fixação dos metais nos sedimentos. Para a estação de inverno, a relação $\sum SEM/AVS < 1$ foi satisfatória, minimizando o risco à biodisponibilidade desses metais para a biota aquática.

Os parâmetros físico-químicos da água intersticial dos sedimentos indicaram ambientes redutores para a estação de verão, demonstrando condições favoráveis à formação de sulfetos na estação quente, e para a estação de inverno a maior parte dos dados foi oxidante.

Em adição, os níveis de matéria orgânica nos sedimentos foram mais altos para a estação de verão, relativos ao inverno, indicando que sua maior presença pode ser condicionante das maiores concentrações de metais observadas nos sedimentos de verão. A matéria orgânica exerce um papel muito importante devido às suas propriedades complexantes, que proporcionam capacidade de complexão e deposição dos metais nos sedimentos.

Com respeito, as análises granulométricas dos sedimentos do Rio Cubatão mostraram maiores teores de frações finas (silte e argila), determinado como um fator central e importante na agregação de metais. Comparando amostras de uma mesma camada sedimentar silte-argilosa ao longo dos testemunhos investigados, os níveis de metais totais, AVS, SEM e matéria orgânica foram maiores no verão. Isso sugere que a sazonalidade deve ser um fator a ser considerado na avaliação do ambiente

sedimentar do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

REFERÊNCIAS.

- Adad, J.M.T. 1990. *Informativo CFQ, Rio de Janeiro*, Outubro-dezembro.
- Adad, J.M.T. 1990. *Informativo CFQ, Rio de Janeiro*, julho – setembro.
- Adams, W.J., Kimerle, R.A., Barnett, J.W.J. 1992. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental Science & Technology*, **26**: 1864-1875.
- Aiken, G.R., Mgnight, D., Wershaw, R.L. & Marccarhy. 1985. Humic Substances in soil, sediment and water. New York, John Willey & Sons, 691 p.
- Almeida, F.F.M., Carneiro, C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista brasileira de geociências*, **28**: 135-150.
- Allen, H.E., FU, G., Deng, B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental toxicology and chemistry*, **12**: 1441-1453.
- Associated Press 1997. Disponível <http://collaborations.denison.edu/naosmm/topics/dartmouth.html>
- ATSDR-Top20. 2005. Hazardous substances. Disponível <http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>
Acesso em 29 abr.
- Aylett, B.J. 1975. The Chemistry of Zinc, cadmium and mercury. 2nd ed. New York, Paragon Press, 328 p.
- Baird, C. 2002. Química ambiental. Tradução de: Recao M. A. L., Cabrera, L. C. M. 2 ed. Porto Alleger: *Bookman*, 622 p.
- Bengtsson, L., Enell M. 1986. Chemical analysis. In Berglund, B.E (Ed), *Handbook of Holocene Paleoecology and Paleohidrology*. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, 423-451 p.
- Berry, W.J., Hansen, D.J., Mahony, J.D., Robson, D.L., Di Toro, D.M., Shipley, B.P., Rogers, B., Corbin, T.M. & Boothman, W.S. 1996. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**: 2067-2079.
- Burton, G.A.J., Macpherson, C. 1995. Sediment toxicity testing issues and methods. *Handbook of ecotoxicology*. Boca Raton: Lewis, 70-82 p.
- Burton, G.A.J. 1991. Assessing the toxicity of freshwater sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**: 1585-1601.
- Boldrini, C.V., Navas-Pereira, D. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Ambiente*, **1**: 118-127.
- Brabo, E.S. 2006. Comportamento do mercúrio em perfis de alteração na Amazônia: exemplo da região do Tapajós. *Belém*. Tese de Doutorado em Ciências. *Universidade Federal do Pará*, 277 p.

- Braga, E.S., Bonetti, C.V.D.H., Burone, L., Bonetti Filho, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 165-173.
- Canela, M.C. 1995. Determinação de mercúrio a nível traço: aplicação em amostras de interesse ambiental. *Dissertação de mestrado, Instituto de Química: UNICAMP, Campinas*, 79 p.
- Casare, E.N. 2007. Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências: UNICAMP, Campinas*, 48 p.
- CETESB. 1981a. Estudo de mercúrio nas águas e estuários do Rio Botafogo. Pernambuco. Fase 1 – Estudo Preliminar. São Paulo, 32 p.
- CETESB. 1981b. Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. Estado de São Paulo. Relatório, 82 p.
- CETESB. 1983. Metodologia analítica para quantificação do mercúrio em sangue e urina: Relatório 055/GAQ. São Paulo, 29 p.
- Cheminfo-Ccohs. 2000. Canadian Center for Occupational Health and Safety. Disponível <http://www.ccohs.ca/> Acesso em 17 maio 2001.
- Clark, M.W., McConchie, D., Lewis, D.W., Saenger, P. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicenna dominated mangrove sediment: a geochemical model. *Chemical Geology*, Amsterdam, **149**: 147-171.
- Davis, A., Ruby, M.V., & Bergstrom, P.D. 1992. Bioavailability of arsenic and lead in soils from the Butte, Montana, mining district. *Environmental Science and Technology*, **26**: 461-468.
- Dean, W.E.J.R. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods. *J.Sed. Petrol.* **44**: 242-248.
- D'itri, F.M. 1972. Biological methylamines of mercury the environment. In: (Ed). *The environmental problem*. Cleveland: CRC Press, 167 p.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M & Redmond, M.S. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **9**: 1487-1502.
- Esteves, F.A. 1998. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 190-207 p.2da edição
- Esteves, F.A. 1988. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 575 p.
- Eysink, G.G.J., Pádua, H.B., Martins, M.C. 1988. Presença do mercúrio no ambiente, **2**: 43-50.
- Ferrer, L.M. 2001. Fixação e mobilidade de espécies de mercúrio no sistema sedimento/ água do mangue do Município de Cubatão/SP. *Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo*.

- Förstner, U., Patchineelam, S.R. 1976. Binung und remobilisierung von Schwermetallen in Fluvitilen. *Chemikerzeitung*, 49-57 p.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. 2.ed. Berlin, *Springer- Verlag*, 486 p.
- Förstner, U. 1982. Accumulative phases for heavy metals in limbic sediments. *Hydrobiology*, **91**: 269-284.
- Grabowski, L.A., Houpis, J.L.J., Woods, W.I & Johnson, K.A. 2001. Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metals along the Mississippi river floodplain. *Environmental Science Program*, **45**: 643-651.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index aquatic pollution control. A sediment logical approach and environmental samples. *Water Research*, **14**: 975-1001.
- Hansen, D.J., Berry, W.J., Mahony, J.D., Boothman W.S, Di Toro D.M., Robson, D.L., Ankley, G.T., Ma, D., Yan, Q., & Pesch, C.E. 1996. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**: 2080- 2094.
- Harada, M. 1995. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, **25**: 1-24.
- Hazardous Substances Data Bank. (HSDB). 2000. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Mercury. In: Tomes Cps System.Englewwod: Micromedex, CD-ROM.
- Heiri, O., Lotter, A.F & Lemcke, G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility of results. *Journal of paleolimnology*, **25**: 101-110.
- Hortellani, M.A., Sarkis, J.E.S., Bonetti, J., Bonetti, C. 2005. Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **16**: 1140-1149.
- Ingersoll, C.G. 1995. Sediments Tests. In Rand, G. M. (Org.) Fundamentals of aquatic toxicology. Washington: Taylor & Francis, 231-241 p.
- Kristosch, G.C. 2003. Ecologia alimentar, abundância e sazonalidade de Charadriidae e scolopacidae (Aves, Charadriiformes) em áreas poluídas na Baixada Santista-SP. Rio Claro. *Tese de Doutorado em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista*, 104 p.
- Lacerda, L.D. 1984. Manguezais: florestas de beira-mar. *Ciência Hoje*, São Paulo, **3**: 63-70.
- Lacerda, A.D., Marins, R.V. 1997. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil:

- The impact of gold mining. *J. Geochemistry Exploration*, **58**: 223-229.
- Lacerda, L.D. 1997. Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystem, 65 p.
- Lemos, M.C., 1998. The politics of pollution control in Brazil: State actors and social movements cleaning up Cubatão. *World Development*, **26**: 75-87.
- Liber, K., Call, D.J., Markee, P. 1996. Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macro invertebrates: a spiked-sediment field experiment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**: 2113-2125.
- Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C. 2002. Geoquímica e Índice de geoacumulação de mercúrio em Sedimentos de Superfície do Estuário de Santos – Cubatão (SP), *Química Nova*, **25**: 753-756.
- Luiz-Silva, W., Matos, R.H.R., Kristosch, G.C., Machado, W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, **29**: 256-263.
- Matos, R. H. R. 2002. Abundância e ecologia alimentar de ciconiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento. *Tese de Doutorado*. Departamento de Zoologia. Universidade Estadual Paulista.
- Micaroni, R.C.C.M., Bueno, M.I.M.S., Jardim, W.F. 2000. Compostos de Mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, São Paulo, **23**: 487-495.
- Moalla, S.M.N., Awadallah, R.M., Rashed, M.N. 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiology*, **364**: 31-40.
- Morse, J.W., Millero, F.T., Corwell, J.C. & Richard, D. 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Science Reviews*, **24**: 1-42.
- Olivero, J., Navas, V., Perez, A., Solano, B., Acosta, I., Arguello, E., Salas, R. 1997. Mercury levels in muscle of some fish species from the Dique Channel, Colombia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **58**: 865-70.
- OMS. 1974. El uso del mercurio y compuestos alternativos en el tratamiento de semillas. Ginebra, FAO/OMS. Série de Informe Técnico, 505 p.
- Ponnamperuma, F.N. 1972. The chemistry of submerged soil. *Advances in Agronomy*, San Diego, **24**: 29-96.
- Pereira, D.N. 1980. Aspectos da poluição dos estuários por metais pesados. In: I Seminário por poluição por metais pesados, Brasília, 65-83 p.
- Plumlee, G. 1994. Environmental geology models of mineral deposits: *SEG Newsletter*, **16**: 5-6
- Reginato, R.A. & Luiz-Silva, W. 2007. Sazonalidade geoquímica do mercúrio em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). In: XI Congresso de Geoquímica

Ambiental, Atibaia (SP), no prelo.

Rossi, M. 1999. Fatores formadores da paisagem litorânea: A bacia do Guaratuba, São Paulo-Brasil. *Tese de Doutorado em Geografia Física*. Faculdade de Filosofia, letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, 159 p.

Salomons, W., De Rooij, N.M., Kerdijk, H. 1987. Sediments as a source for contaminants? *Hidrogeologia*, **149**: 13-30.

Schaeffer-Novelli, Y. 1999. Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha. São Paulo: USP/IO, 56 p.

Silva, J.M.L., Oliveira Junior, R.C. & Rodrigues, T. E. 1993. Levantamento de reconhecimento de alta intensidade dos solos da Folha Salinópolis. *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 24. Resumos. Goiânia, SBCS: v. 3.

Silva, C.C. do Amaral., Tommasi, L.R., Boldrini, C.V., Pereira, D.N. 1983. Níveis de mercúrio na Baixada Santista. *Ciência e Cultura*, **35**: 771-773.

Sposito, G., Page, a. L. 1985. Circulation of metal in the environmental. In: Dekker, M. *Metal ions. In biological systems*. Nova York: Sigel, **18**: 287-332.

Telmer, K., Pass, H. & Cook, S. 2002. Combining dissolved, suspended and bed load stream geochemistry to explore for volcanic massive sulfide deposits; Big Salmon Complex, northern British Columbia, *Journal of Geochemical Exploration*, **75**: 107-121.

Telmer, K., Desjardins, M.J. & Ferguson, P. 2005. Mercury cycling in lake sediments and porewaters on modern to Holocene time scales. In: A Rencz and N O'Driscoll, Editors, A Multidisciplinary Study of Mercury Cycling in a Wetland Dominated Ecosystem, Society of *Environmental Toxicology and Chemistry*, Kejimikujik Park, Nova Scotia, 71-116 p.

Thornton, I. 1983. Geochemistry applied to agriculture. *Applied Environmental Geochemistry*: Academic Press, London, 231-266 p.

Tommasi, L.R. 1979. Consideração ecológica sobre o Sistema Estuarino de Santos, Estado de São Paulo. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, **2**: 489. (Tese de livre-docência).

Tommasi, L.R. 1985. Poluição por mercúrio na água e sedimento de fundo da baía e Estuário de Santos e de São Vicente (SP). *Ciência e Cultura*, **35**: 998-1001

- USEPA. US Environmental Protection Agency. 1972. *Water quality Criteria*, Washington. 594 p.
- USEPA. US Environmental Protection Agency. 1991. Determination of acid volatile sulfide (AVS) in sediment, method 821/R-91-100, *Office of Water*, Washington, D.C.
- Ukpong, L.E. 1997. Mangrove swamp at a saline/fresh water interface near Creek Town, Southeastern Nigeria. *Catena*, **29**: 61-71.
- Valberg, P., Boardman, P., Bowers, T., & Beck, B. 1994. Arsenic health risks in the mining environment-current controversies. National Western Conference. Denver Region Explorations Geologists Society, 11 p.
- Wlakley, A., Black, I.A. 1934. An examination of the degtjareff method determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science Baltimore*, **37**: 29-38.
- WHO. 1989. Environmental Health Criteria 86: Mercury. *Environmental aspects*. Geneva, World Health Organizations, 115 p.

APÊNDICES

Tabela A1 – [SEM], [AVS], e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos XX coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM ($\mu\text{mol/g}$)							ΣSEM ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	SEM/AVS
	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg			
0 – 3	52,5873	0,0013	0,0304	0,0329	0,0090	0,1025	0,0001	0,1762	0,3997	0,4407
3 – 6	63,4199	0,0014	0,0392	0,0249	0,0134	0,1557	0,0008	0,2353	0,3021	0,7791
6 – 9	51,7547	0,0013	0,0285	0,0146	0,0100	0,1172	0,0001	0,1718	0,2458	0,6988
9 – 12	61,7905	0,0014	0,0346	0,0228	0,0182	0,1219	0,0001	0,1991	0,2357	0,8449
12 – 18	43,4915	0,0005	0,0179	0,0111	0,0048	0,0642	0,0001	0,0986	0,3120	0,3159
18 – 24	49,8478	0,0012	0,0223	0,0155	0,0060	0,0725	0,0001	0,1177	0,4688	0,2510
24 – 30	54,8165	0,0010	0,0270	0,0129	0,0073	0,0859	0,0001	0,1342	0,2417	0,5550
30 – 40	133,0886	0,0014	0,0823	0,0283	0,0173	0,1410	0,0001	0,2704	1,2430	0,2175
40 – 50	207,5022	0,0020	0,1333	0,0385	0,0242	0,2164	0,0001	0,4146	1,2430	0,3335
Média	79,8110	0,0013	0,0462	0,0224	0,0122	0,1197	0,0002	0,2020	0,5213	0,4929
Desv.Pad.	54,8941	0,0004	0,0377	0,0096	0,0065	0,0473	0,0002	0,0968	0,4163	0,2361

Tabela A2 – [SEM], [AVS], e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos YY coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM ($\mu\text{mol/g}$)							ΣSEM ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	SEM/AVS
	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg			
0 – 3	63,1334	0,0045	0,0320	0,0981	0,0115	0,1530	0,0005	0,2997	0,2702	1,1091
3 – 6	54,6553	0,0017	0,0271	0,0409	0,0086	0,1208	0,0002	0,1994	0,1543	1,2922
6 – 9	48,4960	0,0012	0,0261	0,0228	0,0069	0,0863	0,0001	0,1436	0,2955	0,4858
9 – 12	49,5882	0,0012	0,0216	0,0185	0,0063	0,0824	0,0001	0,1302	0,2683	0,4852
12 – 18	53,0707	0,0019	0,0260	0,0432	0,0063	0,0853	0,0001	0,1627	0,2468	0,6593
18 – 24	80,2417	0,0020	0,0440	0,0303	0,0122	0,1318	0,0001	0,2205	0,3084	0,7150
24 – 30	122,0054	0,0025	0,0800	0,0330	0,0191	0,1591	0,0001	0,2938	1,2754	0,2304
30 – 40	162,9991	0,0014	0,0991	0,0272	0,0238	0,1633	0,0001	0,3148	2,5976	0,1212
Média	89,0645	0,0011	0,0524	0,0197	0,0112	0,1067	0,0001	0,1906	0,6352	0,3431
Desv.Pad.	56,8928	0,0005	0,0391	0,0099	0,0071	0,0542	0,0000	0,1085	0,4185	0,2152

Tabela A3 – [SEM], [AVS], e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos PP coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)	AVS (µmol/g)	SEM/AVS
	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg			
0 – 3	66,4785	0,0002	0,0670	0,0506	0,0321	0,4323	0,0001	0,5825	0,1249	4,6631
3 – 6	115,8482	0,0009	0,1437	0,0965	0,0864	1,1124	0,0004	1,4402	4,5208	0,3186
6 – 9	95,4261	0,0015	0,1275	0,1448	0,0917	1,0567	0,0005	1,4227	1,0096	1,4092
9 – 12	95,1999	0,0014	0,1324	0,1007	0,0751	1,0240	0,0005	1,3340	4,5186	0,2952
12 – 18	116,0725	0,0006	0,1473	0,0672	0,0649	1,0666	0,0004	1,3470	1,0396	1,2957
18 – 24	103,7913	0,0002	0,1087	0,0748	0,0455	0,6802	0,0001	0,9095	0,5966	1,5245
24 – 30	53,9144	0,0002	0,0432	0,0372	0,0169	0,1896	0,0001	0,2872	0,0255	11,2826
30 – 40	40,9503	0,0002	0,0217	0,0297	0,0095	0,1385	0,0001	0,1997	0,0726	2,7500
40 – 50	56,0779	0,0002	0,0413	0,0264	0,0119	0,1481	0,0001	0,2280	0,0885	2,5764
Média	82,6399	0,0006	0,0925	0,0698	0,0482	0,6498	0,0003	0,8612	1,3330	2,9017
Desv.Pad	39,2169	0,0011	0,0273	0,0245	0,0061	0,0327	0,0001	0,0700	0,8000	0,3894

Tabela A4 – [SEM], [AVS], e relação SEM/AVS nas amostras de sedimentos QQ coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.

Profund. (cm)	SEM (µmol/g)							ΣSEM (µmol/g)	AVS (µmol/g)	SEM/AVS
	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg			
0 – 3	136,4752	0,0002	0,1027	0,0412	0,0360	0,6459	0,0002	0,8262	0,3752	2,2020
3 – 6	147,0915	0,0002	0,1225	0,0684	0,0614	0,9414	0,0004	1,1943	1,3428	0,8894
6 – 9	104,3012	0,0002	0,1112	0,0659	0,0791	0,9330	0,0006	1,1901	1,3117	0,9073
9 – 12	102,9576	0,0009	0,1232	0,0887	0,0885	1,0438	0,0006	1,3456	0,3363	4,0007
12 – 18	122,5492	0,0020	0,1841	0,0993	0,1189	1,3970	0,0007	1,8020	1,6553	1,0886
18 – 24	96,6296	0,0005	0,1218	0,0645	0,0550	0,7382	0,0003	0,9804	1,1004	0,8909
24 – 30	47,6320	0,0002	0,0343	0,0173	0,0130	0,1632	0,0001	0,2281	0,1941	1,1753
30 – 40	40,5407	0,0002	0,0258	0,0154	0,0114	0,1495	0,0001	0,2025	0,2258	0,8968
40 – 50	42,9232	0,0002	0,0263	0,0253	0,0096	0,1243	0,0001	0,1859	0,0623	2,9855
50 – 60	64,1391	0,0002	0,0402	0,0230	0,0156	0,2072	0,0001	0,2864	0,1752	1,6343
Média	90,5239	0,0005	0,0892	0,0509	0,0489	0,6344	0,0003	0,8241	0,6779	1,6671
Desv.Pad.	39,4669	0,0006	0,0541	0,0306	0,0381	0,4526	0,0002	0,5737	0,6015	1,0763

Tabela A5 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho XX coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

	MO	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
MO	1,00							
Fe	0,93	1,00						
Cd	0,87	0,79	1,00					
Cu	0,91	0,98	0,74	1,00				
Ni	0,88	0,98	0,69	1,00	1,00			
Pb	0,93	0,99	0,82	0,98	0,96	1,00		
Zn	0,95	0,98	0,87	0,94	0,92	0,98	1,00	
Hg	0,22	0,09	0,51	0,03	-0,03	0,12	0,26	1,00

Tabela A6 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho YY coletados em 09/2005 (inverno) no Rio Cubatão.

	MO	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
MO	1,00							
Fe	0,98	1,00						
Cd	0,90	0,89	1,00					
Cu	0,97	0,99	0,91	1,00				
Ni	0,97	0,99	0,90	1,00	1,00			
Pb	0,95	0,98	0,87	0,96	0,97	1,00		
Zn	0,97	0,98	0,95	0,97	0,98	0,96	1,00	
Hg	0,03	0,01	0,44	0,08	0,05	0,00	0,18	1,00

Tabela A7 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho PP coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.

	MO	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
MO	1,00							
Fe	0,98	1,00						
Cd	0,98	0,97	1,00					
Cu	0,98	0,99	0,97	1,00				
Ni	0,98	0,99	0,98	0,99	1,00			
Pb	0,99	0,99	0,97	0,97	0,98	1,00		
Zn	0,98	0,99	0,97	0,98	0,98	0,98	1,00	
Hg	0,98	0,98	0,95	0,92	0,98	0,97	0,95	1,00

Tabela A8 – Coeficientes de correlação para metais totais e matéria orgânica em sedimentos do testemunho QQ coletados em 02/2006 (verão) no Rio Cubatão.

	MO	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
MO	1,00							
Fe	0,99	1,00						
Cd	0,97	0,97	1,00					
Cu	0,99	0,99	0,98	1,00				
Ni	0,98	0,98	0,98	0,98	1,00			
Pb	0,96	0,94	0,88	0,93	0,91	1,00		
Zn	0,98	0,99	0,98	0,99	0,97	0,91	1,00	
Hg	0,93	0,89	0,91	0,90	0,89	0,83	0,92	1,00

Tabela A9 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho XX coletados em setembro de 2005.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 – 3	6,70	14,60	21,80	22,10	14,00	9,20	5,40	2,80	3,40
3 – 6	2,30	8,30	18,50	24,00	17,10	12,20	7,80	4,40	5,40
6 – 9	5,90	12,80	21,00	24,50	14,60	9,30	5,50	3,00	3,30
9 – 12	14,80	31,10	17,60	16,10	8,80	5,20	2,90	1,60	2,00
12 – 18	12,10	24,50	17,50	18,60	11,30	7,10	4,10	2,10	2,70
18 – 24	8,00	20,80	20,60	20,00	12,70	8,10	4,50	2,40	2,90
24 – 30	13,50	28,60	18,20	17,00	9,60	5,80	3,30	1,80	2,20
30 – 40	0,00	0,20	11,70	23,30	22,60	17,90	11,40	6,10	6,80
40 – 50	0,00	0,00	7,30	21,30	21,50	18,10	13,80	8,50	9,40

Tabela A10 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho YY coletados em setembro de 2005.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 – 3	5,90	19,00	24,60	21,20	12,40	7,80	4,30	2,20	2,60
3 – 6	5,70	19,10	24,60	21,40	12,40	7,70	4,20	2,20	2,60
6 – 9	9,40	26,60	22,20	18,60	10,30	6,00	3,20	1,60	2,00
9 – 12	11,50	29,60	18,90	17,10	9,80	5,90	3,30	1,70	2,10
12 – 18	6,40	19,50	20,30	21,00	13,40	8,70	5,00	2,60	3,10
18 – 24	0,00	3,10	18,50	26,40	20,40	14,20	8,40	4,20	4,70
24 – 30	0,00	0,20	11,20	24,60	24,50	18,20	10,50	5,20	5,70
30 – 40	0,00	0,00	7,30	23,00	23,80	18,70	12,30	7,00	7,90

Tabela A11 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho PP coletados em fevereiro de 2006.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 – 3	0,00	4,00	19,80	26,90	19,50	12,20	7,90	4,40	5,40
3 – 6	0,00	0,20	11,50	26,20	24,00	16,20	10,50	5,60	5,80
6 – 9	0,00	0,00	3,00	25,20	27,20	19,20	12,40	6,40	6,50
9 – 12	0,00	0,00	7,00	26,40	25,40	17,50	11,40	6,10	6,30
12 – 18	0,00	0,00	5,20	24,90	27,10	19,00	11,70	6,00	6,10
18 – 24	0,00	0,00	7,90	26,10	25,70	17,30	10,90	5,70	6,30
24 – 30	5,50	25,80	21,90	20,20	11,50	6,60	3,90	2,10	2,50
30 – 40	7,90	36,10	17,50	17,60	9,60	5,00	2,90	1,50	1,90
40 – 50	5,60	25,50	20,60	22,30	12,30	6,20	3,40	1,80	2,10

Tabela A12 – Porcentagem de areia média; areia fina e muito fina; silte muito grosso, grosso, médio; silte fino e muito fino e argila nas amostras de sedimentos de testemunho QQ coletados em fevereiro de 2006.

Profund. (cm)	Areia (%)			Silte (%)					Argila (%)
	Média	Fina	Muito fina	Muito grosso	Grosso	Médio	Fino	Muito fino	
0 – 3	0,00	3,20	19,90	27,30	19,90	12,60	8,00	4,40	4,70
3 – 6	1,20	6,00	18,40	26,70	19,70	12,10	7,50	4,00	4,40
6 – 9	0,00	0,20	13,40	27,70	23,10	15,00	9,70	5,20	5,60
9 – 12	0,00	0,00	9,10	27,20	24,60	16,40	10,80	5,80	5,90
12 – 18	0,00	0,00	6,50	25,80	26,20	18,00	11,30	6,00	6,20
18 – 24	0,00	0,00	8,60	27,70	25,60	17,00	10,50	5,30	5,30
24 – 30	3,40	15,90	21,40	25,30	15,10	8,40	4,90	2,60	3,00
30 – 40	7,80	33,70	15,80	18,30	10,80	5,90	3,50	1,90	2,20
40 – 50	5,90	32,80	20,30	19,40	10,30	5,10	2,80	1,50	1,80
50 – 60	2,20	12,80	25,30	27,40	15,40	8,00	4,40	2,20	2,30