



Número:
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

ÉRICO CASARE NIZOLI

Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, 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

Maio - 2007

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

N658c	<p>Nizoli, Erico Casare</p> <p>Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP) / Erico Casare Nizoli.-- Campinas,SP.: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientador: Wanilson Luiz Silva. Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Geoquímica. 2. Sedimentos (geologia). 3. Sulfetos. 4. Metais. 5. Estuários. I. Silva, Wanilson Luiz II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Contribution of the acid volatile sulfide in the control of metal bioavailability in sediments of the Morrão river, estuary system of Santos-Cubatão (SP).

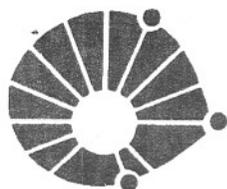
Keywords: - Geochemistry,
- Sediments (Geology),
- Sulfides,
- Metals,
- Estuary.

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Wanilson Luiz Silva;
- Bernardino Ribeiro de Figueiredo;
- Ricardo Erthal Santelli.

Data da defesa: 25/05/2007



UNICAMP

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

AUTOR: ÉRICO CASARE NIZOLI

Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

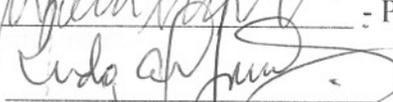
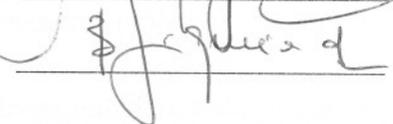
Aprovada em 25/05/07

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

 - Presidente



Campinas, 25 de maio de 2007

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Wanilson Luiz Silva pela indispensável orientação e pelo apoio durante todo o período de elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (processo nº04/00059-6) no qual este trabalho esteve integrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, concedido na forma de bolsa de estudo.

Ao Instituto de Geociências (IG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo suporte para a realização deste projeto.

Aos professores do IG – UNICAMP em especial ao prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo e à prof^ª. Dr^ª. Jacinta Enzweiler por compartilharem seus valiosos conhecimentos.

Ao prof. Dr. Wilson Machado da Universidade Federal Fluminense pela ajuda nas amostragens e pelas discussões e sugestões neste trabalho.

Aos funcionários do IG-UNICAMP, em especial à Valdirene e à Edinalva, por serem sempre tão gentis e solícitos.

Aos colegas da Floresta Estadual de Assis – IF, em especial à Honda, ao Max e a Giselda, pela convivência e auxílio em minha formação científica.

Aos colegas Aloísio, Renato, Sandra, Janaína, Fanny e Rafael pelo convívio acadêmico.

Aos colegas Mário e Leandro pela hospedagem em Campinas no período final deste trabalho.

À minha mãe e a minha irmã pela força e motivação permanentes.

Ao meu pai pelo apoio e incentivo constante neste e em outros projetos.

À minha querida namorada Maria Cláudia pela revisão do trabalho, pelas traduções e pelo apoio e carinho em todas as etapas da construção deste trabalho.

A todos que de alguma forma colaboraram direta ou indiretamente com este projeto.

“Que é o homem dentro da natureza? Nada com respeito ao infinito. Tudo com respeito ao nada. Um intermédio entre o nada e o tudo”.

Blaise Pascal, matemático francês

“Nem a sociedade, nem o homem, nem nenhuma outra coisa deve ultrapassar os limites estabelecidos pela natureza”.

Hipócrates, médico grego

“Só jogue no rio (ou no mar) o que o peixe pode comer”.

Ziraldo, escritor brasileiro

SUMÁRIO

1	Introdução	01
1.1	Geoquímica de estuários.....	02
1.2	Fases ligantes de metais em sedimentos.....	02
1.3	Histórico do Sistema Estuarino de Santos-Cubatão e a problemática ambiental.....	05
2	Objetivos	07
3	Materiais e métodos	07
3.1	Área de estudo.....	07
3.2	Amostragem.....	09
3.3	Procedimentos analíticos.....	10
4	Resultados e discussão	12
4.1	pH e potencial de oxi-redução (Eh).....	12
4.2	Granulometria.....	13
4.3	Perda por ignição.....	15
4.4	Concentração total de metais.....	18
4.5	Sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE).....	29
4.6	Relação MSE – SVA no sedimento e biodisponibilidade de metais.....	34
5	Conclusões	37
6	Referências bibliográficas	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Sistema estuarino de Santos-Cubatão, situação da área de estudo e local de coleta de sedimento.....	09
Figura 2	Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho IEX.....	17
Figura 3	Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho VEX.....	17
Figura 4	Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho VSB.....	18
Figura 5	Concentrações totais de metais e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) nos sedimentos do testemunho IEX.....	21
Figura 6	Concentrações totais de metais e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) nos sedimentos do testemunho VEX.....	22
Figura 7	Concentrações totais de metais e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) nos sedimentos do testemunho VSB.....	23
Figura 8	Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho IEX.....	24
Figura 9	Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho VEX	25
Figura 10	Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho VSB.....	26
Figura 11	Logaritmo da concentração em mg kg^{-1} para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho exposto de verão (VEX).....	27
Figura 12	Logaritmo da concentração em mg kg^{-1} para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho exposto de inverno (IEX).....	27
Figura 13	Logaritmo da concentração em mg kg^{-1} para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho submerso de verão (VSB).....	28
Figura 14	Concentração de ΣMSE e SVA para o testemunho IEX.....	30
Figura 15	Concentração de ΣMSE e SVA para o testemunho VSB.....	31
Figura 16	Concentração de ΣMSE e SVA para o testemunho VEX.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produtos de solubilidade dos sulfetos metálicos.....	03
Tabela 2	Valores de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e perda por ignição nos sedimentos do rio Morrão de acordo com a profundidade (cm).....	14
Tabela 3	Frações granulométricas dos sedimentos do rio Morrão de acordo com a profundidade (cm).....	15
Tabela 4	Coeficiente de correlação entre a concentração de matéria orgânica e a concentração dos metais em sedimentos do rio Morrão.....	28
Tabela 5	Contribuições dos elementos na Σ MSE.....	33
Tabela 6	Concentração de sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE) e razão molar Σ MSE/SVA nos sedimentos do rio Morrão.....	36



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pós-Graduação em Geociências

Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)

Érico Casare Nizoli

RESUMO

Os estuários são geralmente ambientes redutores, nos quais atividades antrópicas podem resultar em altos níveis de metais nos sedimentos. Nestes sedimentos o sulfeto é uma fase importante no controle da concentração de metais livres, sendo que a maioria dos sulfetos reativos em sedimentos ocorre como bisulfetos e monossulfetos de ferro, sendo estes últimos os mais reativos. Devido à maior insolubilidade dos sulfetos, elementos como Cd, Cu, Ni, Pb e Zn deslocam o Fe do FeS para formar seus respectivos sulfetos, mais estáveis. A razão entre SVA (sulfetos volatilizados por acidificação) e MSE (metais simultaneamente extraídos, extraídos a frio com uma solução diluída de HCl) é freqüentemente utilizada como um indicador do potencial de biodisponibilidade dos referidos metais em sedimento de ambientes anaeróbicos. Quando a concentração molar de SVA excede a concentração dos MSE, a biodisponibilidade não é considerada significativa. O sistema estuarino de Santos-Cubatão tem sido considerado um ambiente sedimentar seriamente poluído, devido à emissão não controlada de efluentes industriais e urbanos. Neste sistema, os sedimentos do rio Morrão contêm expressiva contaminação multi-elementar. Com o objetivo de quantificar a contaminação de metais e verificar o papel do SVA no controle de biodisponibilidade dos MSE no rio Morrão, testemunhos de sedimentos de dois ambientes sedimentares (permanentemente submerso e exposto a atmosfera durante as menores marés) foram amostrados no inverno e no verão. Os resultados mostraram alta concentração de metais totais e metais simultaneamente extraídos (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Fe), bem como diferenças sazonais no controle da biodisponibilidade destes metais. Condições redutoras e neutras têm favorecido a formação e estabilidade do SVA no estuário estudado. Não foi observada relação entre o tamanho das partículas (granulometria) e a perda por ignição (matéria orgânica) com a concentração de SVA. No entanto, estes fatores demonstraram ser importantes no controle das concentrações de metais totais e MSE, ambas altamente associadas com os sedimentos silte-argilosos. A razão $\sum \text{MSE/SVA}$ foi freqüentemente superior a 1, principalmente no verão, mas uma variação significativa entre os sedimentos expostos e submersos não foi observada. Considerando os sulfetos como os principais elementos controladores da biodisponibilidade de metais em estuários, conclui-se que os sedimentos do rio Morrão apresentam metais biodisponíveis à biota ali existente.

Palavras-chave: Geoquímica de sedimentos; sulfetos; metais; estuário.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pós-Graduação em Geociências**

**Contribution of the acid volatile sulfide in the control of metal bioavailability in sediments
of the Morrão river, estuary system of Santos-Cubatão (SP).**

Érico Casare Nizoli

ABSTRACT

Estuaries, in general, reducer environments in which anthropogenic activities could result in high metal levels in the sediments. Sulfides are important phases in the control of the concentration of some free metals in those sediments. The majority of sulfides in sediments occurs as iron bisulfides and iron monosulfide, being the last the most reactive. Due to their higher insolubility, elements such as Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn displace iron in FeS to form their respective more stable sulfides. The ratio of AVS (monosulfide analytically denominated acid volatile sulfide) to SEM (simultaneously extracted metals, extracted to cold with a solution of diluted HCl) is frequently used as an indicator of potential sediment bioavailability of those metals in anaerobic environments. Where AVS molar concentrations exceed those of SEM, bioavailability has not been considered significant. The sediments in the estuarine system of Santos-Cubatão have been reported as seriously polluted, due to the uncontrolled emission of industrial effluents and urban wastes. In this system, the sediments of the Morrão River contain expressive multi-elementary concentration. The objective of this study was to quantify the metal contamination and to verify the role of the AVS in the control of the bioavailability of SEM in the Morrão River. Sediment cores from two sedimentary environments (permanently subaqueous and exposed to atmosphere during the lower tides) were sampled in the winter and summer. High total and simultaneously extracted metal concentrations of Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, and Fe were recorded, as well as seasonal differences in the control of the bioavailability of these metals. Reducer and neutral conditions favored the formation and the stability of AVS in the studied estuary. No relationship between grain-size and loss-on-ignition (organic matter) in respect to AVS concentrations was observed. However, these factors were important by controlling total-metal and SEM concentrations, both highly associated with silt-clay sediments. The values of $\sum\text{SEM}/\text{AVS}$ ratio were frequently > 1 , mainly in the summer, but significant variation between exposed and subaqueous sediments was not observed. Considering the sulfides as the major elements controlling the bioavailability of metals in estuaries, the sediments of the Morrão river present metals bioavailability to the local biota.

Keywords: geochemistry of sediments; sulfides; metals; estuary.

1. INTRODUÇÃO

Em ambientes sedimentares uma atenção especial tem sido dada à geoquímica de sedimentos devido à introdução antrópica de metais provenientes de áreas industriais. O papel dos sedimentos como transportadores e fonte potencial de elementos-traço em ambientes aquáticos tem sido bem estabelecido e as investigações científicas concentram-se na tentativa de separar as contribuições geogênicas das antrópicas, considerando seu impacto nos ecossistemas (e.g. Subramanian *et al.* 1985, 1987, Gouveia *et al.* 1993, Sholkovitz 1993, 1995, Ravichandran 1996, Szefer *et al.* 1999, Ramesh *et al.* 1999, 2000, Nozaki *et al.* 2000, Villaescusa-Celaya *et al.* 2000, Wang & Liu 2000, Sholkovitz & Szymczak 2000).

Devido à sua capacidade de acumular elementos-traço presentes na água, sedimentos têm recebido especial atenção em estudos ecotoxicológicos, considerando que, uma vez contaminados podem representar fonte latente de elementos-traço para o ambiente (Warnken *et al.* 2001). Em adição, a avaliação das concentrações de elementos-traço nos sedimentos pode representar um importante registro do histórico de contaminação antrópica, ao se considerar a taxa de sedimentação.

Os efeitos adversos provocados por elementos-traço à saúde humana e animal têm adquirido status de preocupação global, a ponto de elementos como Pb, As, Hg e Cd estarem na lista dos 10 mais preocupantes contaminantes de interesse ambiental, de acordo com a instituição norte-americana *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR 2005). Segundo ATSDR (2005), a exposição prolongada ao chumbo afeta principalmente o sistema nervoso, produzindo também anemia. Em níveis altos de exposição, o chumbo pode danificar o cérebro e os rins causando morte. O cádmio pode se acumular nos rins, onde provocará doenças renais, causando danos também ao intestino e aos pulmões quando inalado. Em animais, onde se administrou água e comida contaminadas com cádmio, observou-se um aumento da pressão sanguínea, déficit de ferro no sangue, doenças no fígado, lesões nos nervos e no cérebro. O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA (*Department of Health and Human Services - DHHS*) determinou ser razoável predizer que o cádmio e seus compostos são carcinogênicos (ATSDR 2005).

1.1. Geoquímica de estuários

A geoquímica de ambientes estuarinos representa uma indispensável ferramenta de avaliação do impacto antrópico adverso nestes importantes ecossistemas. Áreas estuarinas são constantemente regiões de alta atividade antrópica, onde se destaca o desenvolvimento desordenado da ocupação humana. O estuário é a faixa de transição entre os ambientes terrestre e marinho. Desta transição surge um ambiente sedimentar, influenciado pelas dinâmicas da maré e fluvial e susceptível ao desenvolvimento de manguezais, cuja riqueza em nutrientes faz deles a base para o desenvolvimento e sobrevivência de inúmeras espécies de organismos. O desequilíbrio provocado pela introdução de elementos químicos nocivos no ambiente coloca em risco à saúde e à sobrevivência dos organismos expostos direta ou indiretamente.

Em geoquímica ambiental, muito tem se trabalhado para quantificar as porções biodisponíveis e geodisponíveis de metais nos sedimentos. A geodisponibilidade diz respeito à concentração total de um elemento ou composto químico em um material terrestre que pode ser liberada para o ambiente superficial ou subsuperficial por processos mecânicos, químicos ou biológicos (Smihy & Huyck 1999). Segundo Nordberg *et al.* (2004) a biodisponibilidade é o grau de absorção de uma substância por um organismo vivo comparado a um sistema padrão.

1.2. Fases ligantes de metais em sedimento

Em sedimentos anóxicos, o sulfeto é a fase ligante predominante de controle da concentração de metais. A pouca solubilidade dos sulfetos metálicos resulta em baixas concentrações dos metais na água intersticial (Simpson *et al.* 1998). No equilíbrio, o íon sulfeto compete sucessivamente com qualquer outro ligante de íons metálicos, dissolvidos na água intersticial ou no sedimento (Carvalho 2001).

Particularmente nos sedimentos de estuário (ambiente em geral redutor), a não biodisponibilidade de alguns elementos químicos pode ser ponderada levando-se em conta a avaliação do conteúdo de sulfetos que se ligam aos metais (Di Toro *et al.* 1990). Estes autores desenvolveram experimentos que mostraram que o ferro dos monossulfetos de Fe (mackinawita e greigita), que predominam nos sedimentos estuarinos, é deslocado, por exemplo, quando se adiciona íons de Cd^{2+} . Para outros metais, que formam sulfetos menos solúveis que o Fe, como

Ni, Cu, Pb e Zn, a situação se repete. Como os produtos de solubilidade dos sulfetos metálicos produzidos são menores (Tabela 1), os metais citados deslocam o Fe dos monossulfetos e são aprisionados no sedimento, tornando a atividade do metal na interface sedimento-água bem inferior à atividade mínima que causa toxicidade aos organismos expostos. Enquanto houver monossulfeto de ferro disponível no sedimento, estes metais serão aprisionados (McGrath *et al.* 2002). Porém outros autores (Lee *et al.* 2000a, Lee *et al.* 2000b, Fang *et al.* 2005) acrescentam que embora os metais associados aos sulfetos não possam ser liberados do sedimento para a água, os sedimentos podem ser ingeridos pela biota, causando bioacumulação e toxicidade.

O estoque de monossulfeto de ferro é extraído com solução diluída de HCl a frio. Nestas condições, o HCl não reage com a pirita ($\text{FeS}_{2(s)}$), como também não reage com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos (USEPA 2005). Esses sulfetos reativos são denominados “sulfetos volatilizados por acidificação” (SVA) ou *acid volatile sulfide* (AVS) (Di Toro *et al.*, 1990). Do extrato de HCl a frio, os metais de interesse (e.g. Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Fe), referidos como “metais simultaneamente extraídos” (MSE) ou *simultaneously extracted metals* (SEM), também têm suas concentrações medidas.

Tabela 1 - Produtos de solubilidade dos sulfetos metálicos

Sulfeto metálico (MeS)	Log K_{ps}
FeS	-22,4
NiS	-28,0
ZnS	-28,4
CdS	-32,9
PbS	-33,4
CuS	-40,9

A formação do SVA é feita a partir da geração de sulfeto pela redução do sulfato. Esse mecanismo pode ser mediado pela ação direta de bactérias redutoras de sulfatos ou por ação microbiana indireta, como aceptores de elétrons na oxidação bacteriana da matéria orgânica (Carvalho 2001).

Quando o somatório das concentrações molares de MSE for menor que a concentração molar de SVA não se deve esperar biodisponibilidade desses elementos (Di Toro *et al.* 1990,

Allen *et al.* 1993, USNAVFAC 2000). McGrath *et al.* (2002) acrescentam que quando a concentração total de MSE é maior que a concentração de SVA, a fração adicional dos metais pode existir como metais biodisponíveis, desde que no ambiente não ocorram outros ligantes, como carbono orgânico, substâncias húmicas e oxi-hidróxidos de ferro e manganês, para a retenção dos metais.

Han *et al.* (2005), em seu trabalho sobre a biodisponibilidade de zinco em sedimentos de estuário, confirmaram a hipótese de que quando a concentração molar de SVA igualava ou excedia a concentração de MSE (neste caso, majoritariamente Zn) havia pouco zinco na água intersticial e nenhuma mortalidade do anfípode *Grandidierella japonica*. Quando a concentração de MSE excedia a concentração de SVA notou-se um aumento da concentração de metal na água intersticial e uma significativa mortalidade do organismo bentônico em questão.

Processos oxidativos no sistema aquático podem alterar o potencial de oxi-redução do ambiente. Um pequeno aumento do potencial de oxi-redução pode oxidar os sulfetos metálicos, aumentando o deslocamento de metais para a água intersticial. Diversos processos podem contribuir para o aumento do potencial de oxi-redução nos sedimentos, como bioturbação e bioirrigação causadas por organismos, ressuspensão dos sedimentos causadas por tempestades, correntes ou mudanças de maré e dragagem (Carvalho 2001, Fang *et al.* 2005).

O carbono orgânico presente em sedimentos possui uma forte afinidade por metais. Possui importância como ligante de metais em sedimentos aeróbicos onde a concentração de SVA é pequena ou nula e em sedimentos onde a concentração dos MSE excedeu a concentração do SVA (Tessier *et al.* 1996, Mahony *et al.* 1996, Wang *et al.* 1997, Carvalho 2001). As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica, não fazendo parte compostos como proteínas, gorduras, carboidratos e aminoácidos que são facilmente biodegradados. Porém, não existe ainda um modelo teórico definido para a complexação de metais por substâncias húmicas devido sua diversidade e complexidade (Carvalho 2001). Ao contrário, em sedimentos aeróbicos, o papel dos oxi-hidróxidos de ferro e manganês como fases ligantes de metais tem sido comprovado (Carvalho 2001).

1.3. Histórico do Sistema Estuarino de Santos-Cubatão e a problemática ambiental

A situação geoquímica do sistema estuarino de Santos-Cubatão tem sido documentada ao longo das três últimas décadas, traduzida em valores anômalos de concentração de elementos-traço na água, nos sedimentos e na biota (cf. CETESB 1981, 1989, Boldrini & Navas-Pereira 1987, Gutberlet 1996, Luiz-Silva *et al.* 2001, 2002, 2006). Durante décadas, com a implantação nos anos 50 do mais importante complexo petroquímico da América Latina, o Pólo Industrial de Cubatão (Adams 1991), a área deste estuário foi impactada pela emissão descontrolada de sólidos, líquidos e substâncias gasosas de indústrias químicas, petroquímicas, de fertilizantes e uma grande siderúrgica. Em função das descargas de efluentes industriais, este sistema estuarino tem sido considerado um dos cenários costeiros mais contaminados do mundo (Adams 1991). No ano de 1984, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), ligada a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, iniciou um intensivo programa de controle da poluição na área (CETESB 2001). Desde então, alguns estudos foram realizados para identificar e determinar os níveis de contaminação no ar, água, sedimentos e biota (Boldrini & Navas-Pereira 1987, Santos-Filho *et al.* 1993, CETESB 2001, Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006).

Com 124 unidades fabris, o município de Cubatão abriga um dos mais importantes pólos industriais do Brasil (IBGE 2006, SEADE 2006). A inauguração da Refinaria Presidente Bernardes e da Alba - Indústria Química em 1955 é o marco inicial da industrialização de bens de produção no pólo. Cubatão dispunha como razões determinantes para a implantação de um pólo industrial a relativa abundância de água de boa qualidade provenientes das bacias hidrográficas do rio Cubatão, infra-estrutura de energia elétrica e contava com a proximidade de um porto de mar (Porto de Santos) para a exportação e importação de matéria prima (Couto 2003). Atraída pela possibilidade de construção de ancoradouros no interior do estuário, facilitando o desembarque de carvão e minério e o embarque de produtos, em 1963 entrou em funcionamento a Companhia Siderúrgica Paulista - Cosipa (Couto 2003). Atualmente, sob a administração do sistema Usiminas, após a privatização em 1993, a Cosipa produz cerca de 9,5 milhões de toneladas de aço/ano. Conta ainda com um porto privativo alfandegado, com capacidade para movimentar 12 milhões de toneladas/ano de produtos siderúrgicos e um complexo ferroviário, capaz de transportar até 4 milhões de toneladas/ano (USIMINAS 2005). Na década de 1960 outras empresas se instalaram no pólo industrial de Cubatão, assentando-se

nos trechos médios das bacias de drenagem, tendo de um lado a encosta, com terrenos mais firmes e do outro o mangue, buscando áreas mais próximas aos rios. Em 1970 a Ultrafertil entrou em operação com o Complexo Industrial de Piaçaguera e, a exemplo da Cosipa, já contava com terminal marítimo próprio, localizado no mesmo canal (largo do Caneu) ocupado pelo terminal da siderúrgica (Couto 2003). Atualmente, sob a administração do grupo Fosfertil, produz amônia, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosfato mono e di-amônico. Sua produção total chega a 2,08 milhões de toneladas/ano (FOSFERTIL 2006).

A região do sistema estuarino de Santos-Cubatão é parte do ecossistema Mata Atlântica, apontado como um dentre os cinco *hotspots* mais importantes no mundo em termos de espécies endêmicas (Myers *et al.* 2000), possuindo aproximadamente 8000 espécies de plantas e 90 espécies de animais (pássaros, mamíferos e anfíbios) ameaçados de extinção (*Conservation International* 2005). Com clima tropical a subtropical (Braga *et al.* 2000), o estuário abriga um exuberante manguezal fornecedor de peixes e crustáceos à biota e ao consumo humano, servindo como área de abrigo e reprodução às inúmeras aves residentes e migratórias do hemisfério norte. Matos (2002) e Kristosch (2003) demonstraram através do monitoramento ornitológico realizado no período de 1997 a 1998, o valor ecológico do estuário, que abriga espécies ameaçadas de extinção como o Guará (*Eudocimus ruber*). Nas proximidades, situa-se a Baía de Santos, que pode sofrer influência direta da contaminação deste estuário, o que pode desfavorecer importantes atividades econômicas como o turismo e a pesca (Luiz-Silva *et al.* 2006).

Estudos sobre a biodisponibilidade de elementos-traço no estuário de Santos-Cubatão são escassos, embora nos últimos anos tenham sido documentadas concentrações de metais acima dos valores toleráveis pelos órgãos ambientais (CETESB 2001, Hortellani *et al.* 2005, Siqueira *et al.* 2005, Oliveira 2005, Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006,).

Uma variabilidade geoquímica sazonal foi encontrada no sedimento do rio Morrão (Luiz-Silva *et al.* 2006). Fatores sazonais podem afetar a mobilidade de contaminantes metálicos na interface sedimento-água em estuário, como demonstrado por Lau (1999). Variações temporais das condições físico-químicas da água intersticial são reconhecidos fatores que influenciam o comportamento de elementos químicos em regiões costeiras (Aragon *et al.* 1999, Gueiros *et al.* 2003). Segundo Luiz-Silva *et al.* (2006), os sedimentos do rio Morrão também apresentam enriquecimento anômalo multi-elementar de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, revelando a necessidade de estudos adicionais quanto ao risco à biota, diretamente exposta ao sedimento e à ingestão de

organismos bentônicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi quantificar a concentração total de alguns metais e verificar o papel dos sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) no controle da biodisponibilidade desses metais (MSE) em perfis sedimentares do rio Morrão, estuário de Santos-Cubatão, no inverno e no verão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

A área de estudo encontra-se a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, litoral sul do Estado de São Paulo (Figura 1). O estuário investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar, localmente chamada de Serra de Cubatão. Drenagens ortogonais na Serra de Cubatão alimentam um conjunto de rios paralelos à direção NE da serra, o qual evolui para um padrão linear SE. Nas partes mais baixas do estuário, este padrão dá lugar a bifurcações e fusões de drenagens, em geral, aleatórias onde a quebra de relevo proporciona maior deposição de sedimentos. Segundo Luiz-Silva *et al.* (2006), um complexo conjunto de canais divergentes e convergentes, separados por elevações ou ilhas, contribui para a mistura de sedimento, possibilitando um "background" geoquímico litogênico mais uniforme para a área, apesar do complexo conjunto de litologias que compõe a região serrana. Esse conjunto inclui xistos, filitos, quartzitos, rochas cálcio-silicatadas e seqüências gnáissico-migmatítica (Almeida & Carneiro 1998). O relevo escarpado da região limita a faixa estuarina a um estreito segmento de terra que integra a Baixada Santista.

O clima da região é caracterizado por uma precipitação anual entre 2500 mm na costa e 4000 mm nas inclinações da montanha, elevada umidade relativa e temperaturas médias de 18 °C no platô da Serra do Mar e 25 °C na costa (Klumpp *et al.* 1996). A circulação atmosférica local é dominada pela brisa marítima local e pelas massas de ar tropical atlântica e polar (Oliveira 2005).

A variação da maré não é muito grande no estuário de Santos-Cubatão. Considerando o

período de coleta de amostras deste estudo, em setembro de 2005, a menor maré esteve em -0,2 m nos dias 16, 17 e 18. As maiores marés apresentaram altura de 1,5 m nos dias 04, 05, 06. Em fevereiro de 2006, as menores marés foram de -0,1 m nos dias 26, 27 e 28, e as maiores marés foram de 1,6 metros nos dias 25, 26, 27 e 28 (DHN 2006).

Segundo Rossi & Pfeifer (1999), as formações vegetais da área de estudo compreendem três grandes grupos: Formações Litorâneas, Formações Florestais e Campos. Dentre as Litorâneas, destaca-se a restinga, que apresenta espécies lenhosas agrupadas de forma densa em solos arenosos, e os manguezais, em solos mais lodosos e alagados com alto teor salino, apresentando árvores finas de folhas coriáceas, adaptadas ao solo sem oxigenação. Nas Formações Florestais, evidencia-se a floresta tropical úmida de encosta e escarpa com caráter úmido acentuado e elevado índice de pluviosidade, vegetação higrófila, exuberante e rica em espécies. Os Campos são constituídos de vegetação herbácea graminóide. Pesquisas evidenciaram o impacto da poluição na formação vegetal da região, como as alterações do metabolismo de espécies nativas principalmente nas proximidades das indústrias de fertilizantes e aço (Klumpp *et al.* 1998) e destacam a influência da poluição nas complexas interações ecológicas entre plantas e herbívoros em floresta de Mata Atlântica na região de Cubatão (Furlan *et al.* 2004).

O sistema estuarino de Santos-Cubatão é composto por vários rios, como o Cascalho, o Cubatão e o Casqueiro. Uma das principais via de despejo de efluentes industriais é a região da bacia de evolução da Cosipa, no largo do Caneu, sendo classificada como área mais crítica da Baixada Santista quanto à contaminação dos sedimentos (CETESB 2001).

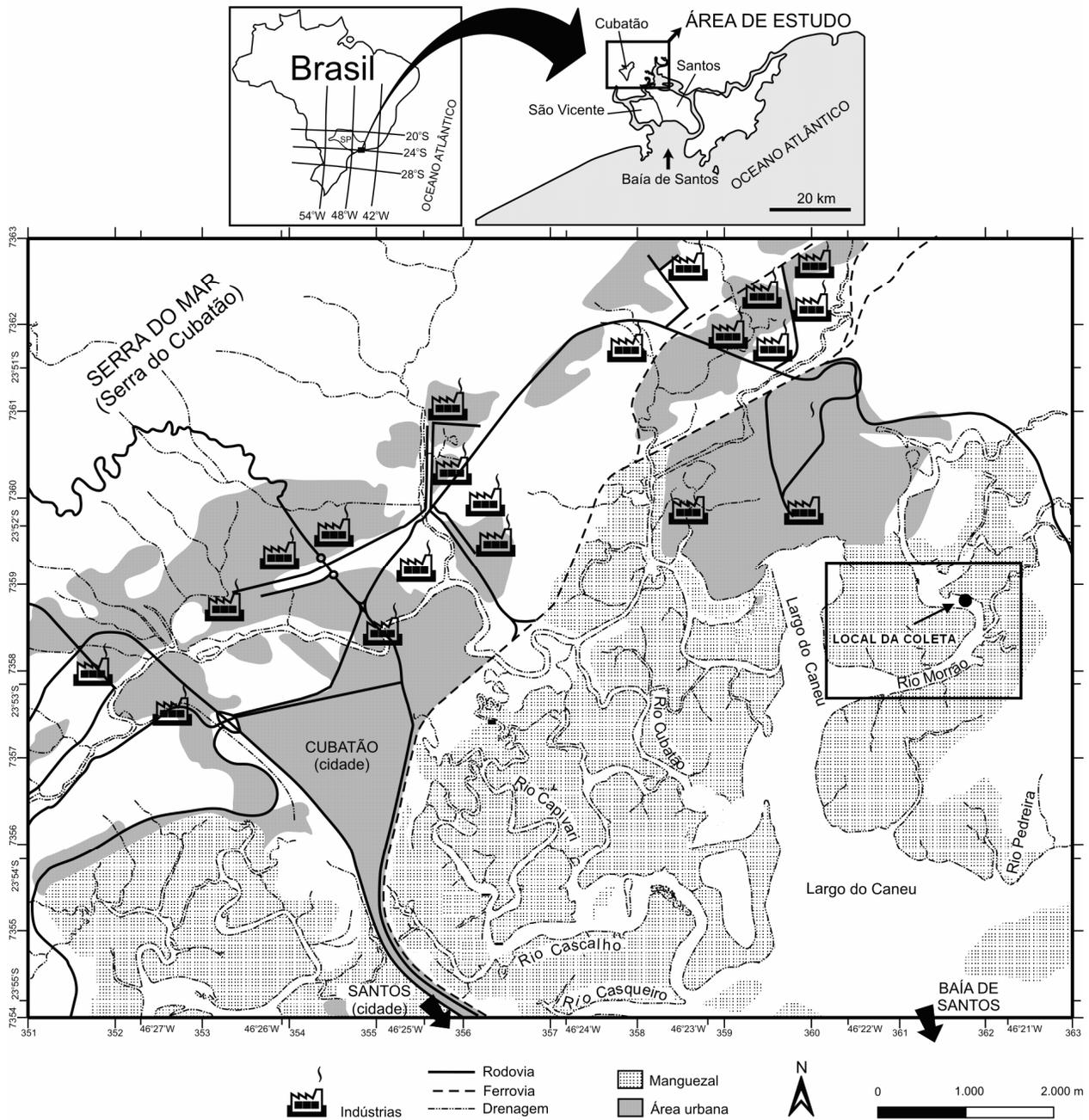


Figura 1 - Sistema estuarino de Santos-Cubatão, situação da área de estudo e local de coleta de sedimento.

3.2. Amostragem

As amostras de sedimentos foram coletadas no rio Morrao (Figura 1) que deságua no largo do Caneu onde se encontra a bacia de evolução da Cosipa. As amostras foram coletadas no ponto

com coordenadas geográficas de 23°52'35" S e 46°21'28" W.

Dois sítios e duas épocas de amostragem no rio Morrão foram considerados para este trabalho. Em setembro de 2005, representando os meses mais secos (inverno), foi coletado um testemunho curto de sedimento (*sediment core*) no ambiente onde o sedimento fica exposto durante a menor maré (referido como "IEX"). Já em fevereiro de 2006, representando os meses úmidos (verão), foi coletado um testemunho no ambiente exposto (referido como "VEX") e um testemunho em local onde o sedimento permanece subaquático, mesmo durante a menor maré (referido como "VSB"). Com a finalidade de realizar amostragens sazonais representativas, a área foi bem demarcada na primeira coleta (uso de GPS e piquete), o que possibilitou a amostragem de sedimentos similares na segunda campanha.

As coletas foram realizadas com tubos de PVC com aproximadamente 10 cm de diâmetro, previamente descontaminados e ambientados com água do local de coleta. Os tubos foram pressionados manualmente no local de amostragem, contabilizando uma profundidade aproximada de 70 cm. Após a coleta, os testemunhos foram hermeticamente fechados e transportados sob refrigeração até o laboratório.

Os testemunhos foram seccionados e amostrados em intervalos de 0-3, 3-6, 6-9, 9-12, 12-18, 18-24, 24-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70 cm de profundidade. Para minimizar a oxidação dos sulfetos, todo o procedimento foi realizado em câmara com atmosfera inerte com vazão constante de 0,01 m³ min⁻¹ de nitrogênio (N₂). As amostras seccionadas foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas congeladas (-20 °C) até as determinações analíticas.

3.3. Procedimentos analíticos

Todas as determinações analíticas foram realizadas diretamente no sedimento integral (não peneirado). Para determinação dos parâmetros físico-químicos pH e potencial de oxi-redução (Eh) foi utilizado medidor Digimed DM-2 com eletrodo combinado de vidro para pH e eletrodo combinado de vidro e platina para Eh.

Para determinação do valor estimado de matéria orgânica, utilizou-se a metodologia (modificada) de perda por ignição (Sutherland 1998, Heiri *et al.* 2001, Van Griethuysen *et al.* 2006). Em um cadinho, previamente tarado, adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra *in natura*, secando-a em estufa a 105 °C por aproximadamente 16 horas (até peso constante). Após

nova pesagem, as amostras foram conduzidas à mufla, onde a matéria orgânica foi carbonizada durante 5 horas a temperatura de 550 °C.

Para a determinação da granulometria, em uma alíquota de aproximadamente 3 g foi adicionada solução 40g L⁻¹ de hexametáfosfato de sódio, seguindo-se de uma agitação por 24 h para dispersão das partículas. A amostra foi peneirada a 500 µm e a parte inferior a este valor foi analisada quanto à distribuição granulométrica por difração a laser, utilizando o equipamento CILAS 1064 e a escala granulométrica de Udden-Wentworth. Nas amostras analisadas, em geral, não foram observadas partículas com dimensão superior a 500 µm.

A determinação da concentração total dos metais no sedimento foi realizada no laboratório de serviço *Acme Analytical Laboratories*, em Vancouver, Canadá. Utilizou-se 0,25 gramas da amostra, previamente seca em liofilizador a -85 °C e 200 militorr de pressão, previamente pulverizada em moinho de ágata. A alíquota de 0,25 gramas foi acondicionada em frasco de Teflon, no qual foi adicionado, para a digestão da amostra, 10 mL da solução multi-ácida de H₂O, HF, HClO₄ e HNO₃ na proporção de 2:2:1:1. Em seguida, a amostra foi aquecida em chapa de aquecimento até próximo a secura. Foi adicionado 4 mL de HCl 50% ao resíduo e aquecido em forno de microondas. Após o resfriamento, a solução foi transferida para o tubo teste de polipropileno e avolumado até 10 mL com HCl 5%. A solução foi analisada por ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000) onde os valores totais de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al e Fe foram determinados. Para o controle da qualidade analítica, um material de referência certificado produzido pelo *Canada Centre for Mineral and Energy Technology* (CANMET LKSD-3), um material de referência do laboratório *Acme Analytical Laboratories* (STD DST6), replicatas e brancos foram analisados. Para a avaliação da exatidão, valores percentuais de diferenças relativas (DR) foram empregados. Utilizando o material interno de referência STD DST6, obteve-se DR para Cu (0,52%), Pb (2,87%), Zn (1,76%), Ni (2,14%), Cd (0,71%), Al (0,58%) Fe (3,96%). Utilizando o material de referência certificado CANMET LKSD-3, obtiveram-se os seguintes valores de DR: Cu (9,03%); Pb (12,97%); Zn (9,27%); Ni (8,09%), Fe (5,00%), Al (1,21%) – a concentração de Cd não consta no referido material de referência. Considerando valores de DR abaixo de 15% como aceitáveis (Luiz-Silva *et al.* 2006), a exatidão na determinação dos metais foi avaliada como satisfatória.

A determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE) foi realizada no laboratório de geoquímica analítica do

Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. Aproximadamente 3 g de amostra foram acidificadas com 20 mL de HCl 6M, sob agitação magnética constante, sem aquecimento, em um sistema fechado, para a geração de H₂S. Utilizando argônio como gás de arraste, o SVA foi coletado em 80 mL de uma solução de NaOH 0,5 M (Machado *et al.* 2004). Após 1 hora de extração, recolheu-se a solução de NaOH para a determinação espectrofotométrica de sulfetos. A suspensão acidificada de sedimento foi filtrada em papel de filtro qualitativo Whatman[®] n° 1 e as concentrações dos metais Cd, Cu, Ni, Pb, Zn (MSE) determinadas por ICP-OES.

A umidade das amostras de sedimento, necessária para calcular as concentrações de SVA e MSE em base seca, foi determinada com base na perda de peso após secagem em estufa a 105 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. pH e potencial de oxi-redução (Eh)

Os valores de pH e Eh do sedimento são mostrados na Tabela 2. Observou-se pouca variação de pH no perfil do sedimento, onde o coeficiente de variação (CV) encontrado para os perfis dos testemunhos IEX, VEX e VSB foram respectivamente 3,14%, 1,21% e 2,08%. Pequena variação do pH também foi encontrada entre os testemunhos. A média e o desvio padrão dos valores de todas as amostras foram de $7,03 \pm 0,16$, sendo o CV igual a 2,25%. Segundo Van Griethuysen *et al.* (2006) valores de CV abaixo de 20% configuram-se pequenas ou até mesmo ausência de variações. O menor valor de pH (6,64) foi verificado na amostra IEX na profundidade de 6–9 cm, enquanto o maior valor (7,38) foi encontrado no mesmo testemunho na profundidade de 50–60 cm. Cuzzuol & Campos (2001) descrevem valores de pH levemente ácidos a neutro (6,5 a 7,7) em sedimentos de estuário tropical. Otero & Macias (2002) relatam baixas variações sazonais de pH com valores entre 6 e 8 em sedimentos na península Ibérica. Migon & Mori (1999) descrevem valores de pH próximos de neutro, como encontrado no estuário de Bravona no Mediterrâneo. A dinâmica de pH pode influenciar a solubilização do metal no sedimento para a coluna de água. Com valores próximos ao neutro encontrados para os testemunhos analisados, o pH isoladamente não é determinante para a alteração da solubilidade dos metais nos sedimentos estudados.

Comparativamente ao pH, os resultados de potencial de oxi-redução (Eh) mostraram

maiores variações entre as profundidades de cada testemunho, embora o valor médio tenha sido muito próximo entre eles (IEX: $-152,45 \text{ mV} \pm 38,59$; VEX: $-186,18 \text{ mV} \pm 25,14$; VSB: $-159,91 \text{ mV} \pm 80,58$). Valores como -94 mV , -121 mV , -154 mV e -194 mV foram encontrados em sedimentos de estuário na Austrália (Burton *et al.* 2006).

Condições redutoras são essenciais na formação ou na manutenção de SVA. Como verificado na Tabela 2, nos três testemunhos predomina um ambiente redutor.

Mesmo nos ambientes onde há a exposição de acordo com a maré, o sedimento continua tendo características redutoras. Esse fenômeno se deve ao pouco tempo em que o sedimento fica exposto, não ocorrendo assim oxidação significativa, o que favorece a permanência de SVA neste ambiente. Embora exista uma tendência em associar os parâmetros físico-químicos como pH e Eh à concentração de metais em sedimentos, é importante ressaltar que tais parâmetros são medidas instantâneas e pontuais, podendo não caracterizar por completo os complexos processos químicos que controlam a concentração de metais na interface sedimento-água.

4.2. Granulometria

A composição granulométrica dos sedimentos estudados é apresentada na Tabela 3. Observou-se pouca diferença no perfil granulométrico entre os testemunhos. Em geral, as frações mais finas do sedimento (argila e silte - $< 63 \mu\text{m}$) estavam nas menores profundidades (topo do testemunho). Para este estudo foi considerada como fração granulométrica predominante a fração que apresentava valor maior que 50% na composição do sedimento. Para os testemunhos IEX e VSB a fração silte-argila foi predominante entre as profundidades de 0 a 40 cm. Para o testemunho VEX a fração mais fina foi predominante do topo do testemunho até a profundidade de 30 cm. Na maioria das profundidades, onde houve a predominância da fração mais fina de sedimento, a composição média nos três testemunhos foi de $25,18\% \pm 9,54$ de argila, $71,50\% \pm 6,65$ de silte e $3,32\% \pm 6,59$ de areia. Já na fração com predominância de sedimento arenoso (base do testemunho – de 40 a 70 cm para IEX e VSB e de 30 a 70 cm para VEX) as composições médias foram de $1,55\% \pm 0,57$ de argila, $30,97\% \pm 7,50$ de silte e $67,48 \pm 7,95$ de areia.

Tabela 2 - Valores de pH, potencial de oxi-redução (Eh) e perda por ignição nos sedimentos do rio Morrão de acordo com a profundidade (cm)

Amostras	Profundidade	pH	Eh (mV)	Perda por ignição (%)
IEX	0-3	6,86	-161	10,96
	3-6	6,90	-140	10,92
	6-9	6,64	-201	10,26
	9-12	6,68	-155	10,35
	12-18	7,05	-160	11,31
	18-24	7,08	-51	10,20
	24-30	7,06	-134	10,69
	30-40	7,08	-153	6,51
	40-50	7,18	-168	1,74
	50-60	7,38	-186	1,43
	60-70	7,17	-168	1,78
VEX	0-3	6,94	-199	12,50
	3-6	7,03	-221	13,41
	6-9	6,98	-201	11,36
	9-12	7,02	-198	10,07
	12-18	7,08	-177	9,50
	18-24	7,23	-171	10,15
	24-30	7,10	-176	11,50
	30-40	7,04	-146	12,22
	40-50	7,17	-214	4,65
	50-60	7,11	-199	1,71
	60-70	7,15	-146	2,16
VSB	0-3	6,99	-234	10,79
	3-6	6,85	-170	11,90
	6-9	6,82	-172	11,50
	9-12	6,97	-211	10,27
	12-18	7,00	-243	10,88
	18-24	6,98	-224	12,16
	24-30	6,99	-151	6,20
	30-40	7,21	*	1,62
	40-50	6,94	*	1,14
	50-60	7,28	-133	1,59
	60-70	7,19	-196	3,38

* Valores não determinados

Tabela 3 – Frações granulométricas dos sedimentos do rio Morrão de acordo com a profundidade (cm)

Amostras	Profundidade	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
IEX	0-3	16,2	74,5	9,3
	3-6	22,5	75,0	2,5
	6-9	27,7	72,0	0,3
	9-12	27,8	71,9	0,3
	12-18	25,3	73,3	1,4
	18-24	29,8	70,0	0,2
	24-30	20,4	78,7	0,9
	30-40	8,2	73,0	18,8
	40-50	1,1	23,3	75,6
	50-60	1,6	38,8	59,6
	60-70	1,9	37,7	60,4
VEX	0-3	14,8	78,3	6,9
	3-6	17,5	75,4	7,1
	6-9	16,8	80,7	2,5
	9-12	33,3	66,7	0
	12-18	37,2	62,8	0
	18-24	26,9	73,0	0,1
	24-30	28,2	71,8	0
	30-40	1,3	22,6	76,1
	40-50	2,9	40,1	57,0
	50-60	1,5	26,1	72,4
	60-70	1,1	27,6	71,3
VSB	0-3	33,8	66,2	0
	3-6	29,4	70,6	0
	6-9	36,7	63,3	0
	9-12	38,2	61,8	0
	12-18	43,4	56,6	0
	18-24	16,4	83,1	0,5
	24-30	8,4	66,0	25,6
	30-40	20,3	79,7	0
	40-50	0,9	21,5	77,6
	50-60	1,8	38,4	59,8
	60-70	1,4	33,6	65,0

4.3. Perda por ignição

O valor da perda por ignição foi utilizado como um indicador relativo da concentração de matéria orgânica (Sutherland 1998, Heiri *et al.* 2001, Van Griethuysen, *et al.* 2006, Dalmacija *et*

al. 2006). Os resultados da perda por ignição são apresentados na Tabela 2, sendo possível verificar nas figuras 2, 3 e 4 a correlação e a estratificação que ocorre com a matéria orgânica devido à granulometria do sedimento, sendo as maiores concentrações encontradas na metade superior dos testemunhos.

De acordo com os resultados, foram encontradas pequenas variações da concentração de matéria orgânica entre os três testemunhos estudados. Para as profundidades onde predomina a fração silte-argila o valor médio foi de $10,47\% \pm 2,37$ e para as profundidades onde predomina a fração arenosa o valor médio entre as amostras foi de $2,61\% \pm 1,73$.

Moreira *et al.* (2006) descrevem valores de matéria orgânica em sedimentos de estuário que variam de 0,5% em área não impactada até 10,0% em áreas que recebem efluentes industriais. Por outro lado, taxas de até 25% de matéria orgânica são naturalmente esperadas para regiões estuarinas (Odum 1977). Segundo Muniz *et al.* (2004) índices de matéria orgânica se correlacionam com as menores frações do sedimento. As partículas orgânicas tendem a ser adsorvidas nas frações de argilas formando complexos. A deposição destes complexos ocorre geralmente nas áreas de pequena energia hidrodinâmica, produzindo o enriquecimento orgânico do sedimento (Muniz *et al.* 2004).

A matéria orgânica é uma fase importante no que se refere à biodisponibilidade de metais. Existe uma tendência de íons metálicos positivamente carregados se ligarem a sítios negativamente carregados associados à matéria orgânica. Essa complexação reduz a disponibilidade de MSE aos organismos (McGrath *et al.* 2002). Em contrapartida, a decomposição microbiana da matéria orgânica pode estimular a produção de SVA (Van Griethuysen *et al.* 2006) que exerce papel fundamental no controle de metais na interface sedimento-água. No ambiente estudado ficou evidente que a matéria orgânica está associada à fração granulométrica mais fina do sedimento (fração silte-argila). A pequena variação entre o sedimento exposto e o submerso, bem como entre o sedimento amostrado no inverno e no verão demonstra que, para a área estudada, a dinâmica do oxigênio e possíveis variações sazonais não interferem na concentração de matéria orgânica, sendo a granulometria a principal responsável pela dinâmica do conteúdo orgânico nos perfis dos sedimentos amostrados no rio Morrão.

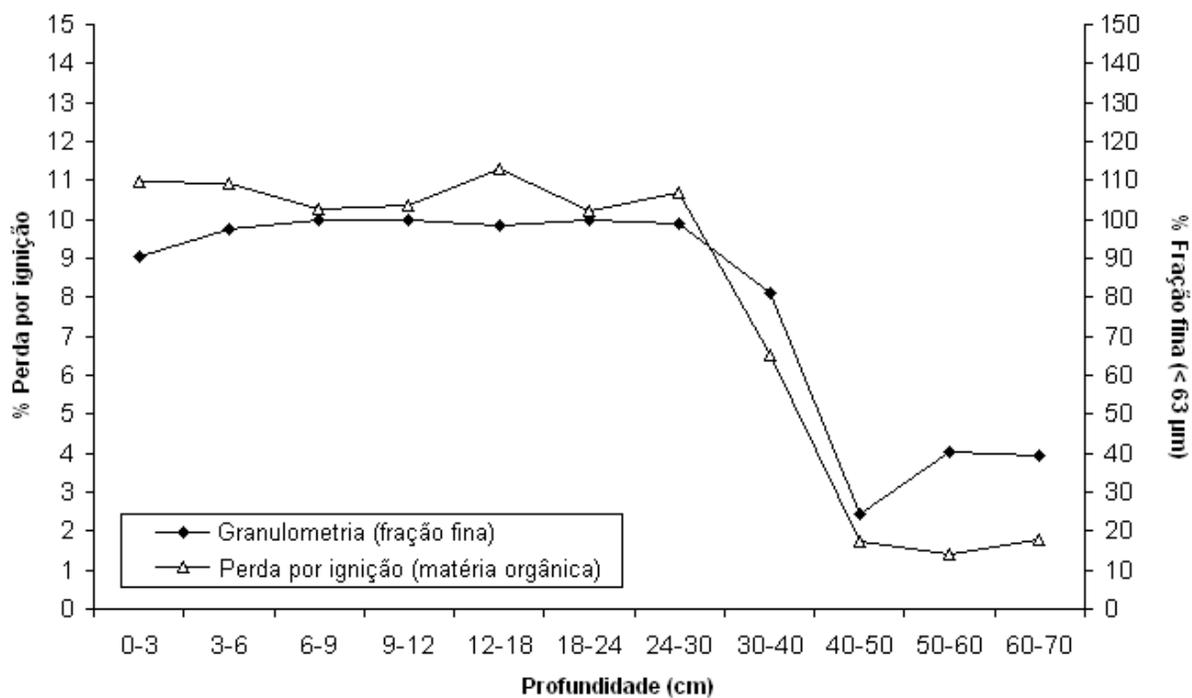


Figura 2 - Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho IEX.

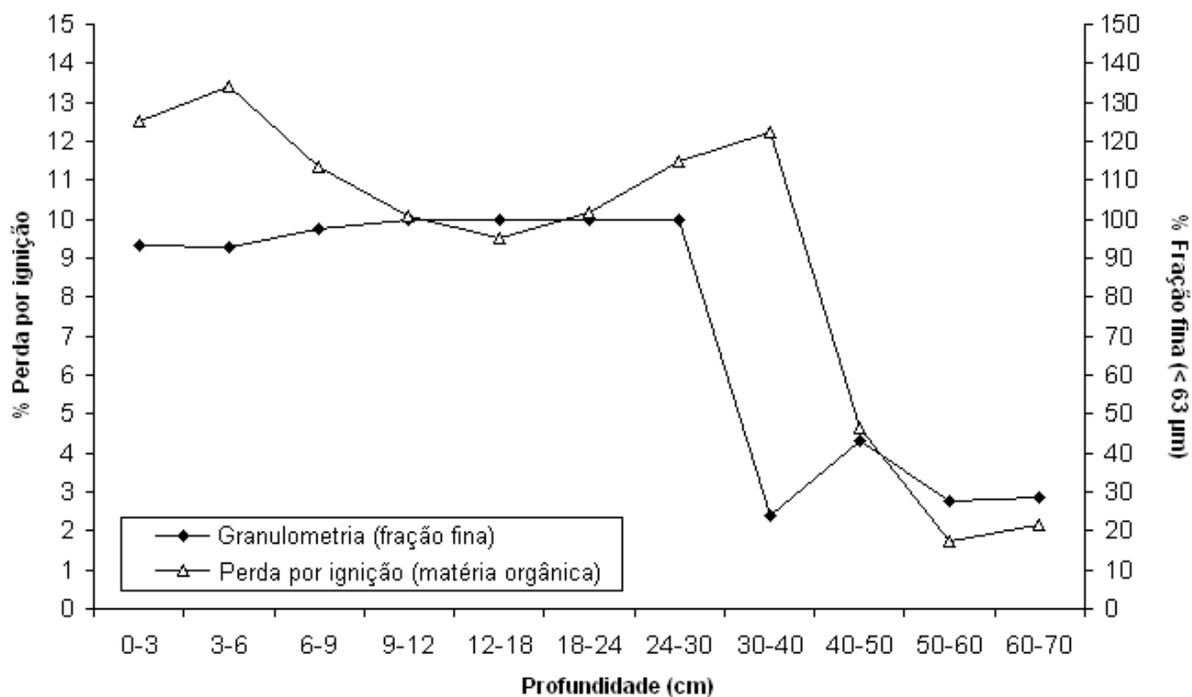


Figura 3 - Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho VEX.

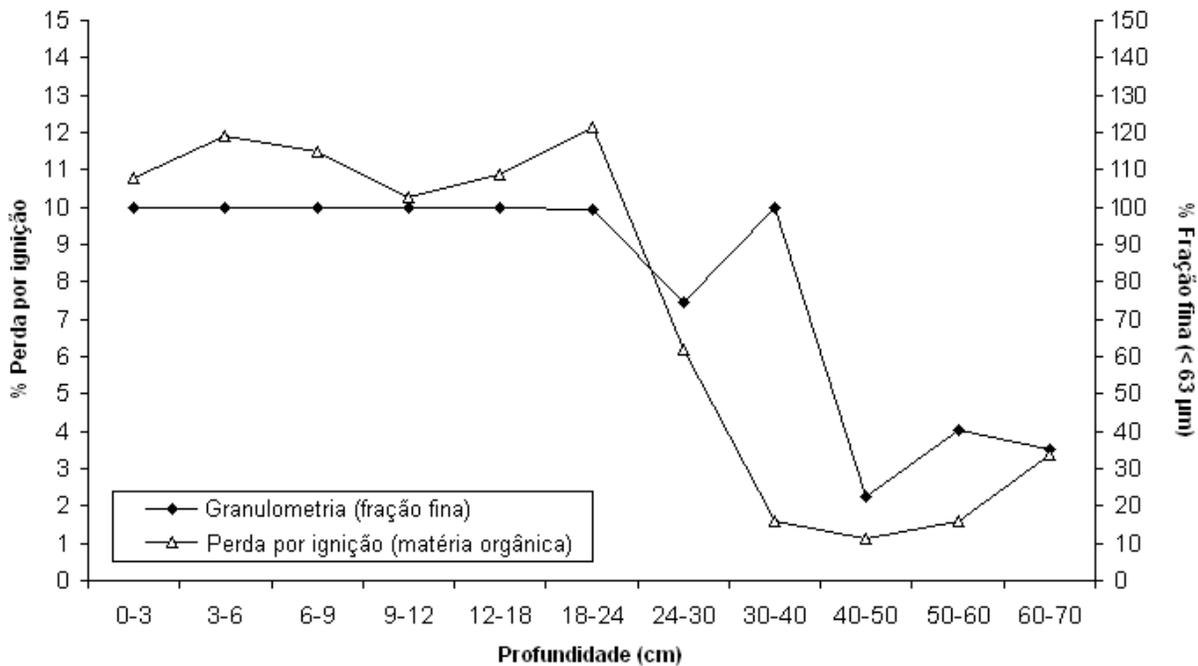


Figura 4 - Relação entre a granulometria do sedimento e a concentração da perda por ignição no perfil do testemunho VSB.

4.4. Concentração total de metais

As concentrações totais dos metais (Al, Fe, Cd, Ni, Zn, Pb e Cu) são apresentadas nas figuras 5, 6 e 7. A distribuição vertical da concentração de Fe, Cd, Ni, Zn, Pb e Cu mostrou grandes variações, porém com comportamento similar nos três testemunhos. Para os metais nos testemunhos IEX, VEX e VSB os maiores valores foram encontrados entre as profundidades de 3 cm a 40 cm. Observou-se menor concentração de Cu, Cd, Ni, Pb, Zn e Fe abaixo da profundidade de 40 cm possivelmente devido à composição mais arenosa do sedimento, que tende a concentrar menos metais. Verificou-se também tendência de redução da concentração dos metais (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn e Fe) nos sedimentos mais superficiais (entre 0 e 10 cm de profundidade). Tal redução pode estar associada à diminuição do lançamento de efluentes não tratados pelas indústrias da região.

Sendo o Al um constituinte não antrópico nos sedimentos do rio Morrão (Luiz-Silva *et al.*,

2006; Machado *et al.*, 2007), este foi utilizado como elemento normalizador para compensar possíveis efeitos diluidores da granulometria e de elementos antrópicos presentes nos sedimentos. Foram observadas correlações negativas entre os elementos (principalmente Fe, Cu e Pb) e o Al nas camadas mais superficiais (de 0 a 30 cm de profundidade) nos testemunhos expostos do inverno e do verão, indicando uma possível diluição do elemento natural pelos elementos antrópicos. Mesmo após a normalização da concentração dos metais pelo Al foi possível observar a manutenção das características (em relação às concentrações não normalizadas) na distribuição vertical dos metais em função da profundidade (figuras 8, 9, 10) demonstrando correlação com a fração argila dos sedimentos.

As figuras 11, 12 e 13 apresentam o logaritmo das concentrações dos metais e da porcentagem de fração silte-argila nos testemunhos, onde é possível observar que a heterogeneidade geoquímica se correlaciona com a textura do sedimento.

Utilizando como base os valores da mediana da concentração de cada metal na camada onde predomina a fração mais fina do sedimento (fração silte-argila – topo do testemunho), foram observadas variações nas concentrações de Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, e Fe entre o sedimento exposto (VEX) e o sedimento submerso (VSB), onde as concentrações de Cu, Ni e Fe tendem a ser maiores no sedimento exposto e as concentrações de Pb, Zn e Cd maiores no sedimento submerso. Observando os testemunhos amostrados no ambiente exposto em diferentes épocas do ano (IEX e VEX), utilizando novamente a mediana da concentração de cada metal no topo do testemunho, foi possível observar variações mais significativas na concentração Cu, Pb e Ni, sendo verificada a tendência de maiores valores de Cu e Ni nos sedimentos amostrados no verão e Pb nos sedimentos amostrados no inverno. Variações sazonais de metais, considerando apenas a fração silte-argila, foram relatadas por Luiz-Silva *et al.* (2006) para sedimentos do rio Morrão.

Para sedimentos arenosos (base do testemunho) , utilizando os valores da mediana da concentração de cada metal na profundidade onde predomina a fração arenosa do sedimento, observou-se, como o ocorrido na fração silte-argila, variações da concentração de Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, e Fe entre o sedimento exposto (VEX) e o sedimento submerso (VSB). Nesta profundidade os resultados indicaram a tendência de maiores concentrações de todos os metais nos sedimentos exposto. Variações também foram encontradas entre os sedimentos da base dos testemunhos, amostrados no ambiente exposto no inverno e no verão (testemunhos IEX e VEX), demonstrando também uma tendência de maiores concentrações dos metais nos sedimentos coletados no verão.

Variações das concentrações de metais em sedimentos são atribuídas às condições físico-químicas do ambiente, como pH e potencial de oxi-redução que podem regular a dinâmica de precipitação ou solubilização dos metais, sendo que tais fatores podem ser influenciados pelo regime climático (temperatura e precipitações) ao longo do ano (Warnken *et al.* 2001, Sholkovitz & Szymczak 2000, Lau 2000, Calmano *et al.* 1993). Oscilações temporais no aporte antrópico desses metais podem também exercer influência na variabilidade sazonal das concentrações dos contaminantes nos sedimentos mais superficiais (Luiz-Silva *et al.* 2006, Marins *et al.* 2004). Lau (2000) acrescenta que incrementos da salinidade e temperatura em um estuário subtropical promovem maior solubilidade dos metais, diminuindo sua concentração no sedimento.

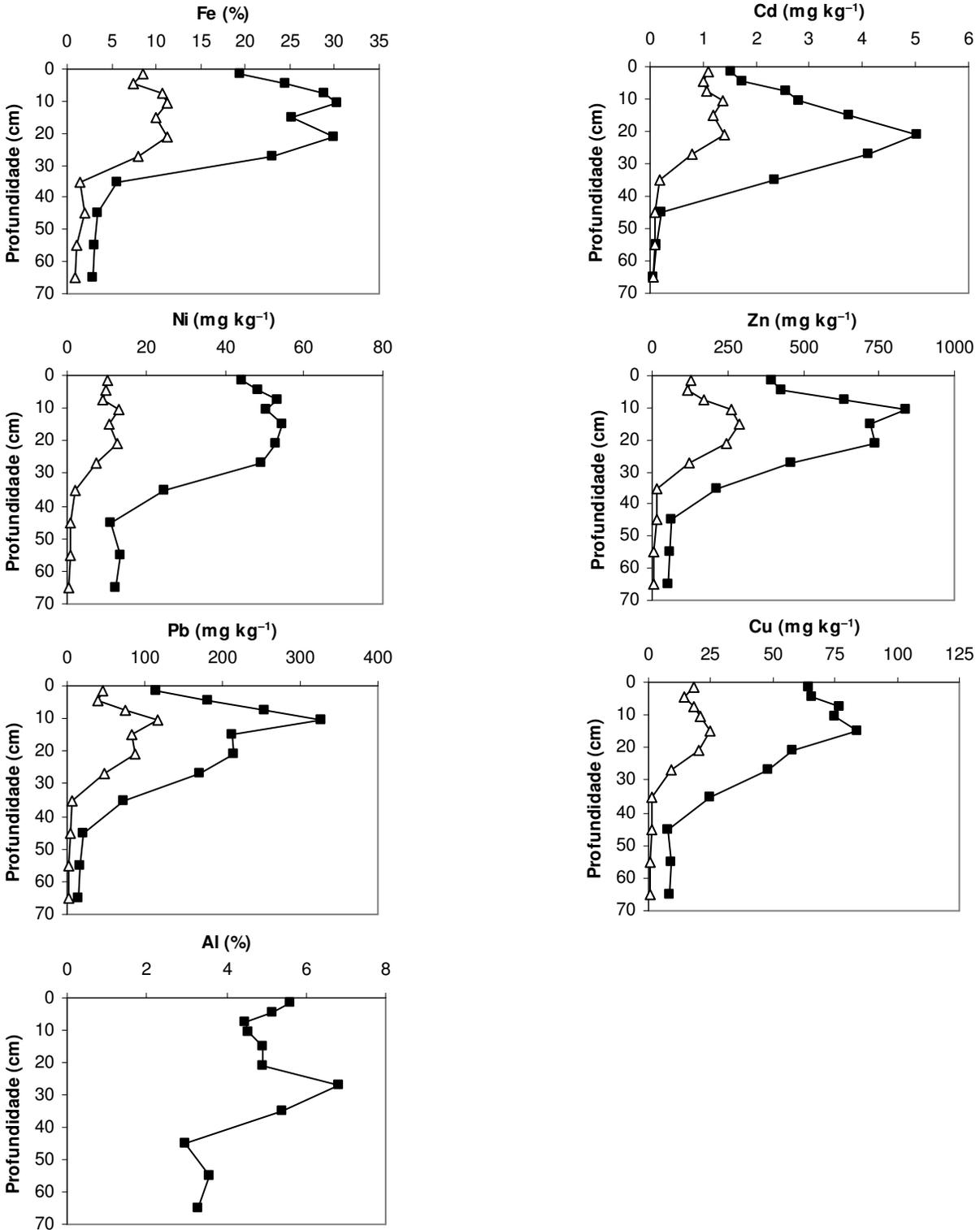


Figura 5 - Concentrações totais de metais (—■—) e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) (—△—) nos sedimentos do testemunho IEX.

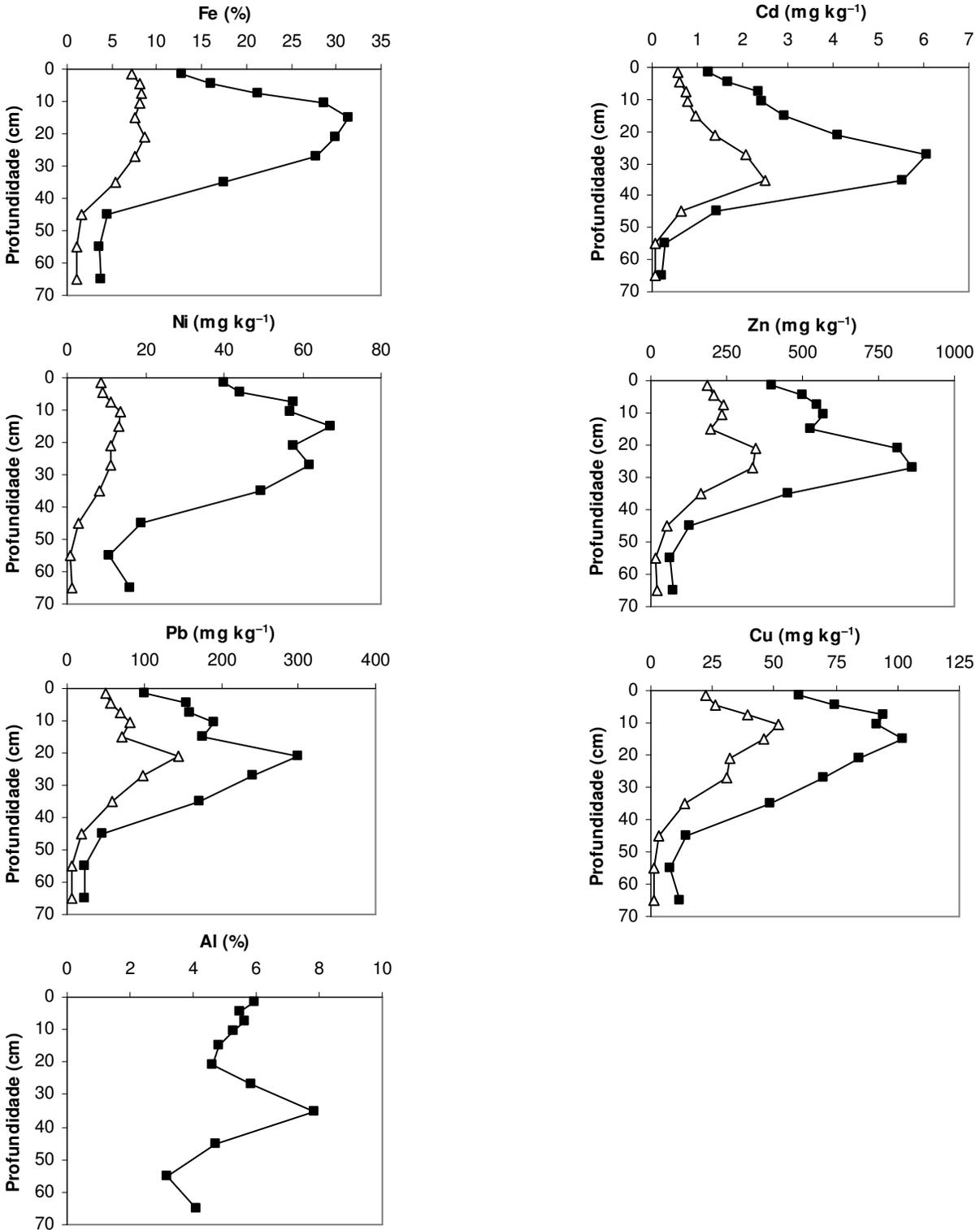


Figura 6 - Concentrações totais de metais (—■—) e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) (—△—) nos sedimentos do testemunho VEX.

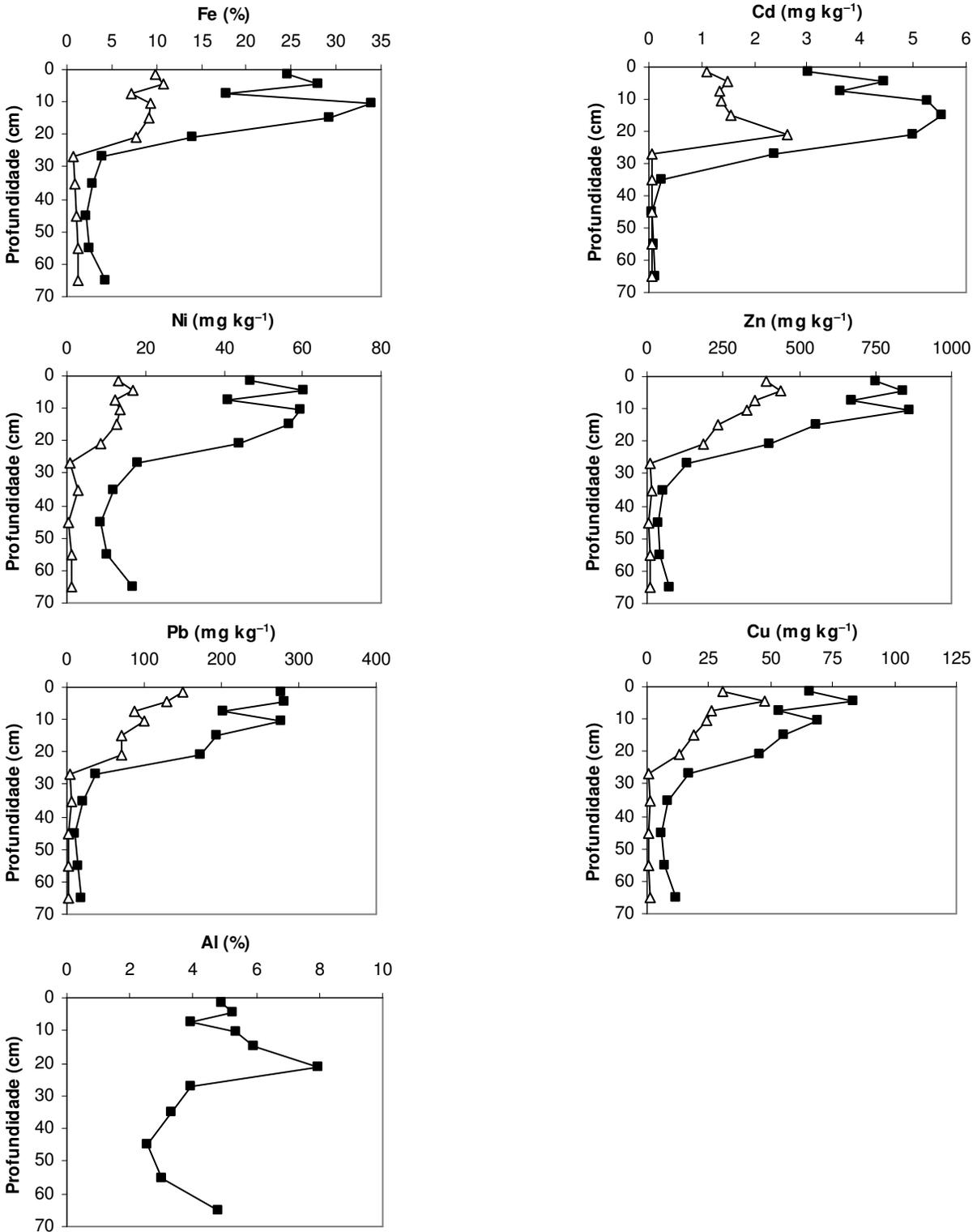


Figura 7 - Concentrações totais de metais (—■—) e metais simultaneamente extraídos (exceto Al) (—△—) nos sedimentos do testemunho VSB.

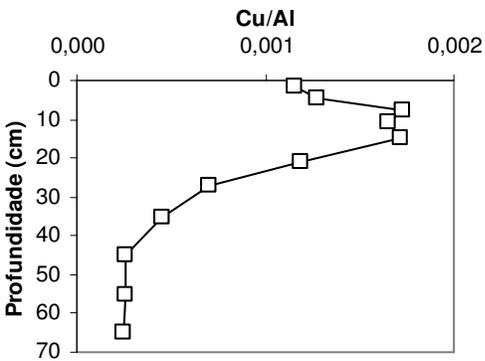
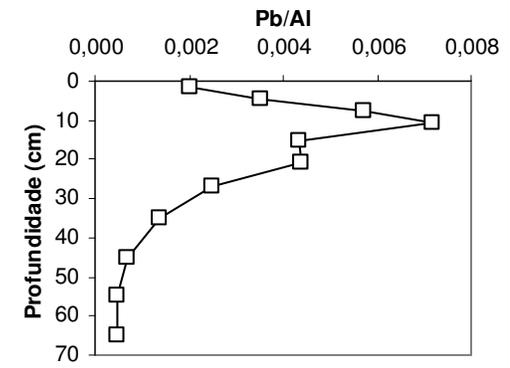
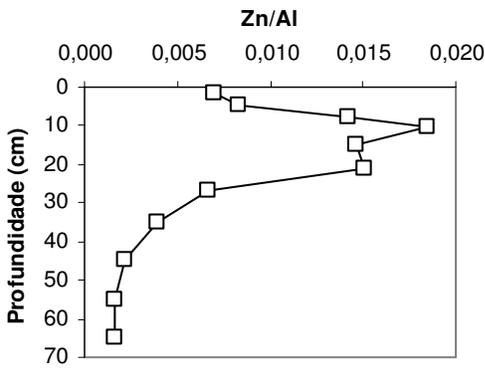
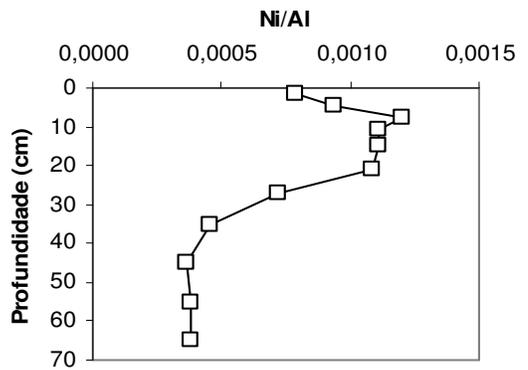
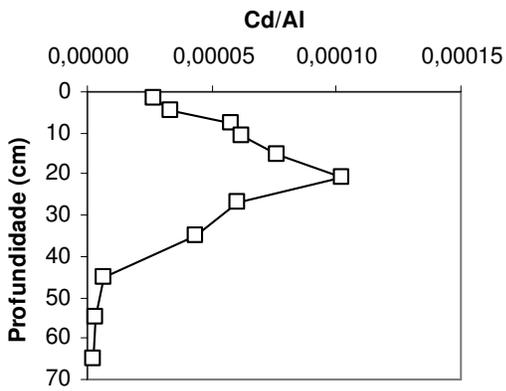
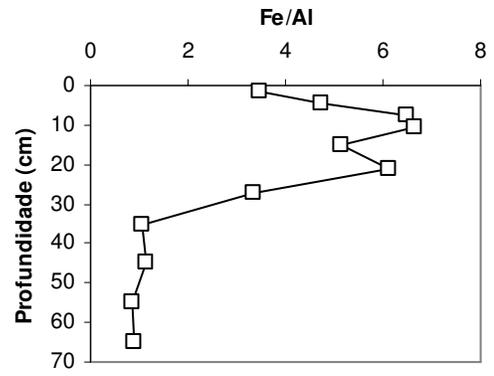
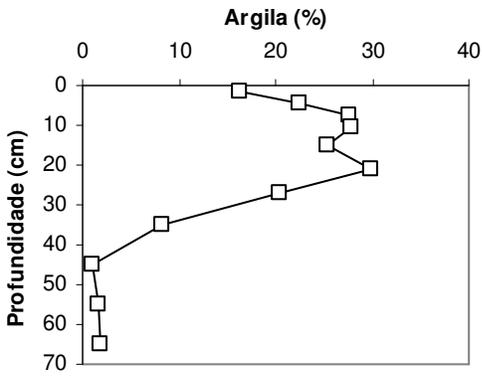


Figura 8 - Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho IEX.

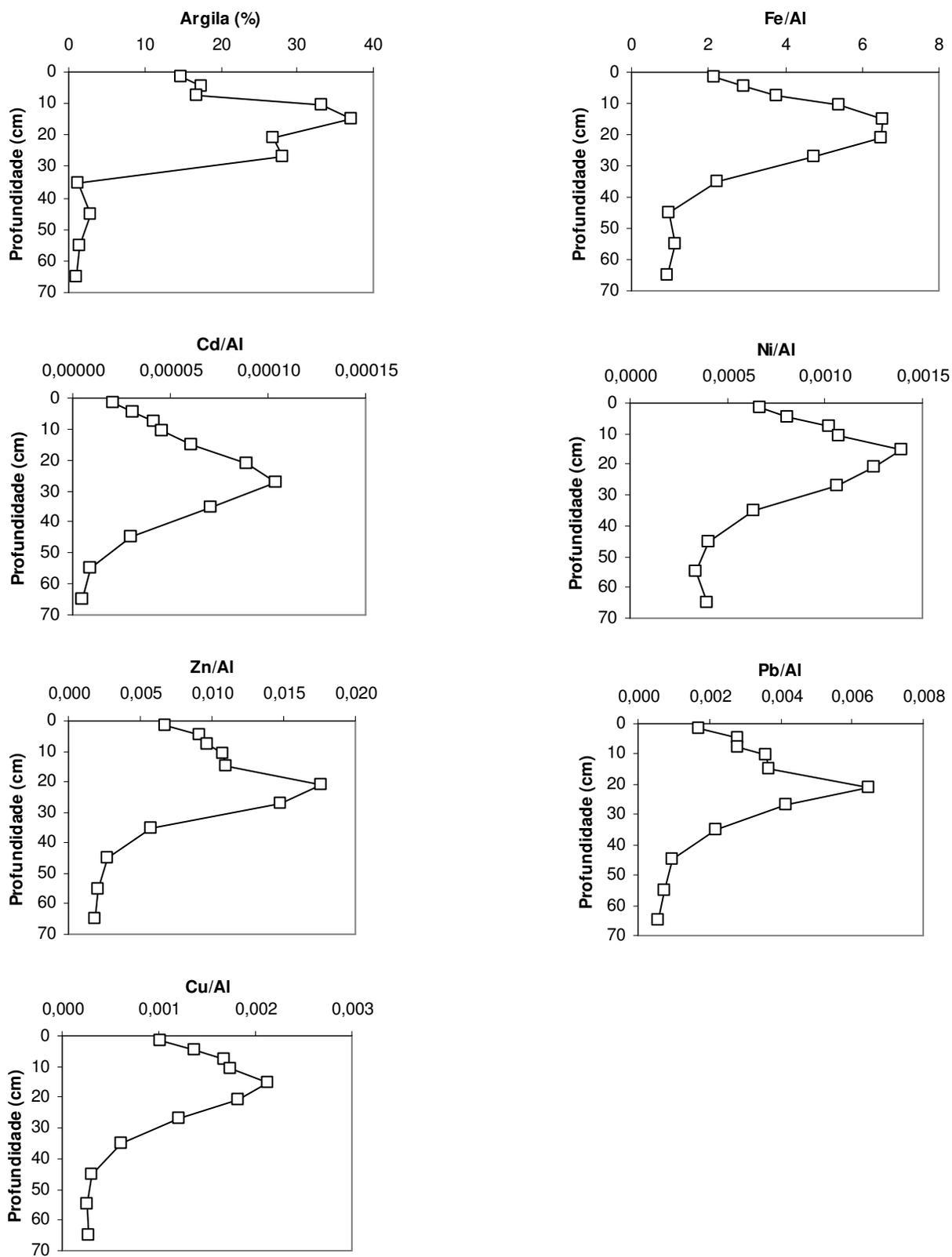


Figura 9 - Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho VEX.

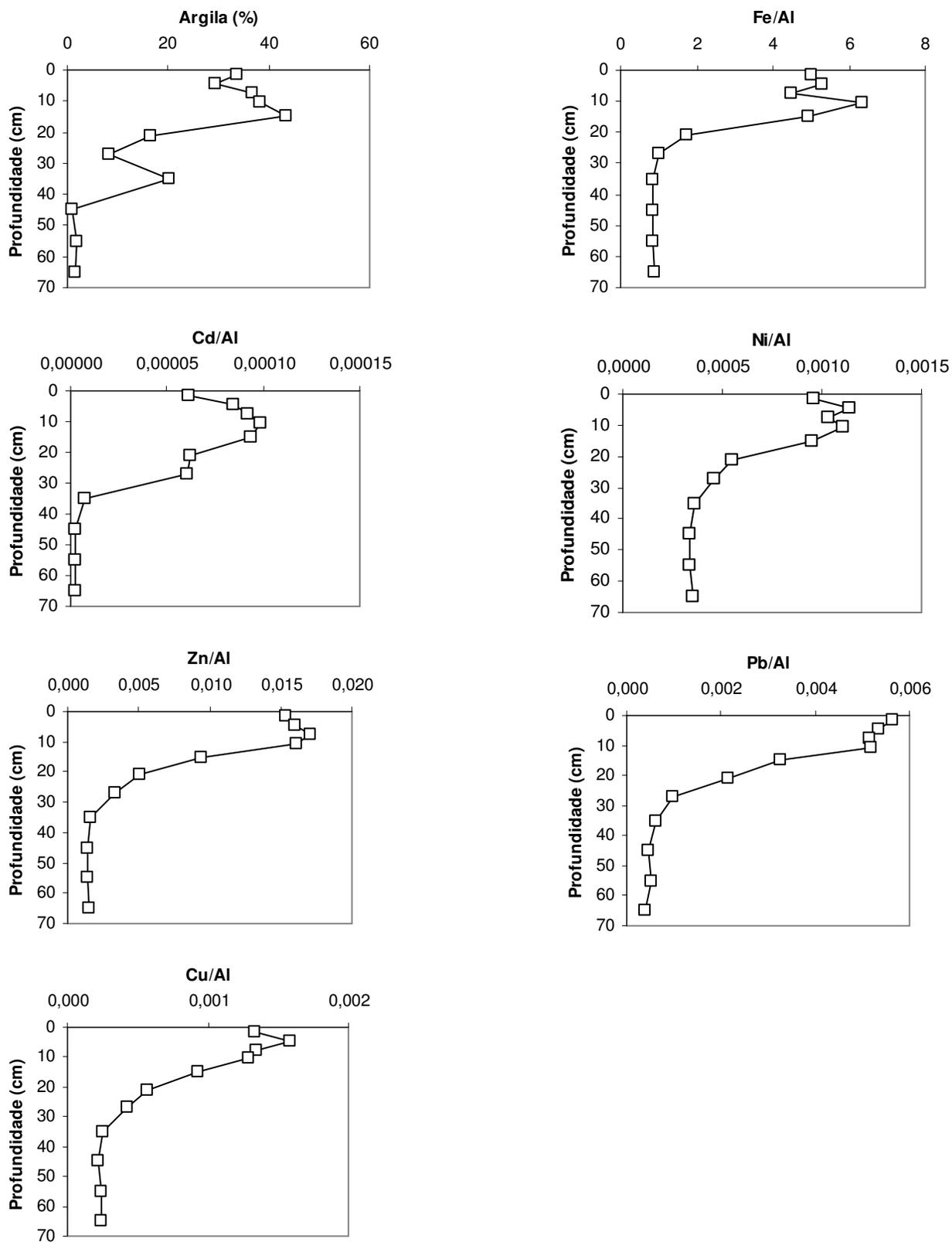


Figura 10 - Fração argila e elementos normalizados pelo Al no testemunho VSB.

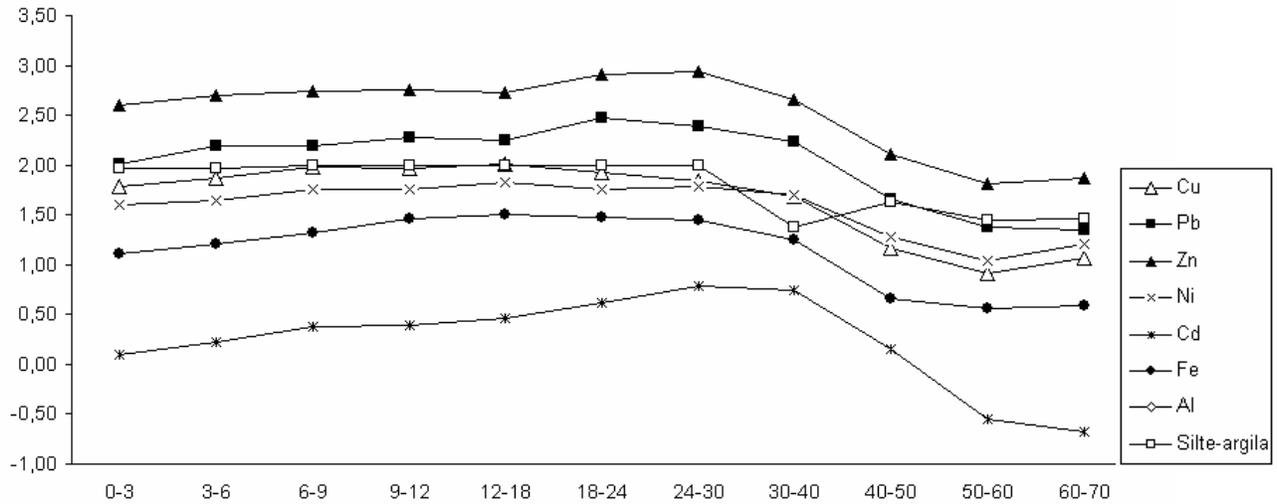


Figura 11 - Logaritmo da concentração em mg kg⁻¹ para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho exposto de verão (VEX).

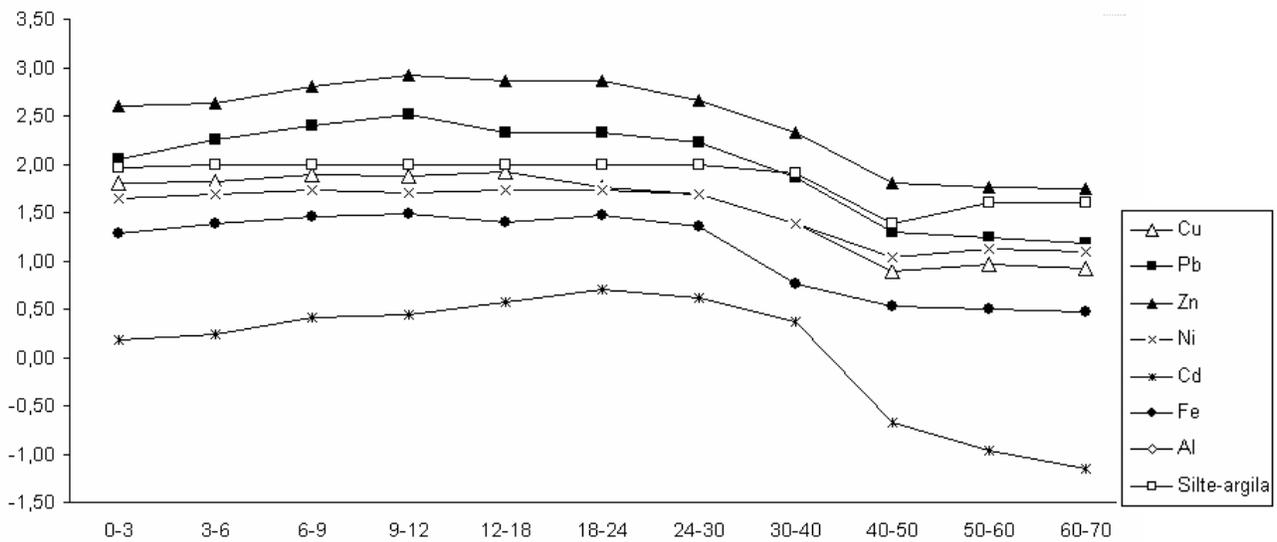


Figura 12 - Logaritmo da concentração em mg kg⁻¹ para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho exposto de inverno (IEX).

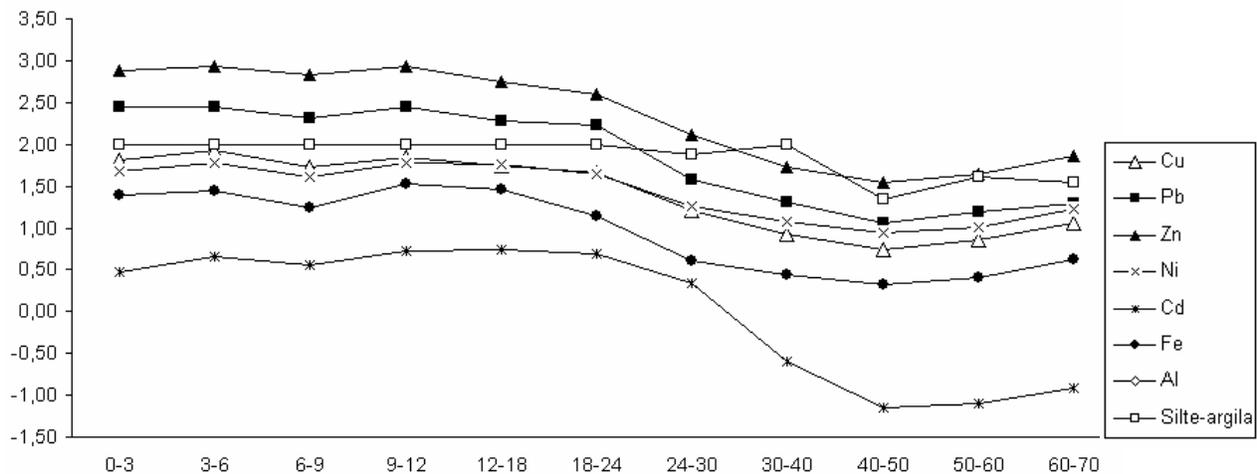


Figura 13 - Logaritmo da concentração em mg kg^{-1} para Cu, Pb, Zn, Ni, Cd e % para Fe e para a fração silte-argila em função da profundidade para o testemunho submerso de verão (VSB).

A concentração da matéria orgânica no sedimento também pode ser um dos fatores que influencia a dinâmica dos metais no perfil. Observando a Tabela 4 verifica-se correlação positiva entre as concentrações dos metais e a perda por ignição. Considerando que um índice de correlação $\geq 0,7$ (70%) é significativo foi possível observar que grande parte dos resultados satisfaz essa condição, sendo somente o Cd e o Fe no testemunho VEX abaixo deste índice, mas ainda assim próximo de 0,7. Com isso, a concentração de carbono orgânico e a granulometria parecem exercer papel fundamental no comportamento dos metais no perfil, uma vez que as partículas orgânicas tendem a ser adsorvidas nas frações mais finas do sedimento, existindo tendência de íons metálicos se ligarem a sítios associados à matéria orgânica.

Tabela 4 – Coeficiente de correlação entre a concentração de matéria orgânica e a concentração dos metais em sedimentos do rio Morrão

Amostras	Cu	Cd	Ni	Pb	Zn	Fe
IEX	0,937	0,781	0,972	0,835	0,856	0,911
VEX	0,772	0,600	0,797	0,711	0,767	0,655
VSB	0,915	0,934	0,939	0,906	0,885	0,835

4.5. Sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE)

A distribuição vertical de SVA e MSE (Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) nos testemunhos de sedimento é apresentada nas figuras 14, 15 e 16. Observa-se para os três testemunhos um repentino aumento na concentração de SVA na profundidade de 3 a 6 cm, porém com intensidades diferentes. Para o testemunho IEX o aumento do SVA foi o maior dentre os três testemunhos, chegando a concentração de $31,90 \mu\text{mol g}^{-1}$. Em geral, os testemunhos amostrados apresentam variações irregulares da concentração ao longo do perfil de sedimento, tendo aumentos e declínios sucessivos na concentração dos sulfetos de acordo com a profundidade. Burton *et al.* (2005) encontraram grandes variações de concentração de SVA, com valores mínimo $<0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ (limite de detecção) e máximo de $113 \mu\text{mol g}^{-1}$. Valores máximos de $129 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $32,7 \mu\text{mol g}^{-1}$ foram encontrados para SVA em duas áreas estuarinas na Austrália (Burton *et al.* 2006).

Observou-se na área estudada que o comportamento do SVA na coluna de sedimento é diferente do encontrado por Fang *et al.* (2005) em estuário no sul da China. Estes autores descrevem que nos testemunhos estudados os índices de SVA aumentam de acordo com a profundidade. Campana *et al.* (2005) também relatam o aumento da concentração de SVA de acordo com a profundidade em sedimentos estuarinos na península Ibérica. Já Otero *et al.* (2006) demonstraram distribuições irregulares de SVA de acordo com a profundidade em sedimentos no sistema estuarino de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo, Brasil. Segundo Rickard & Morse (2005) é difícil prever o comportamento do SVA no perfil, uma vez que vários padrões de distribuição já foram encontrados em sedimentos estuarinos.

A concentração de SVA encontrada neste trabalho não se correlaciona com a porcentagem de fração fina de sedimento nem com os níveis de matéria orgânica (perda por ignição). Esta ausência de correlação também foi verificada por Burton *et al.* (2005) em sedimentos da baía de Moreton, Austrália.

A concentração de SVA nos sedimentos é resultado do equilíbrio entre a geração de SVA e a perda por oxidação ou difusão. As circunstâncias que conduzem à formação e à permanência de SVA em sedimentos aquáticos são muito complexas devido às variações sazonal e espacial das propriedades físico-químicas da água intersticial (Van Griethuysen *et al.* 2006). Um requisito para a formação de sulfetos é a fonte de SO_4^{-2} , que é abundante em sedimentos de estuário. Van

Griethuysen *et al.* (2006) citam que a concentração de SVA depende de características sazonais, como temperatura, chuvas, dentre outras. Ressalta ainda que o regime de O₂ nas diversas profundidades do sedimento, exerce papel fundamental na dinâmica de SVA. Ao contrário do esperado, não se observou redução da concentração de SVA nos sedimentos que ficavam expostos durante a menor maré, mais susceptíveis à aeração. Possivelmente o tempo de exposição dos sedimentos não é suficiente para mudar as características redutoras do ambiente, o que pode ser verificado na Tabela 2, mantendo assim concentrações significativas de SVA neste ambiente.

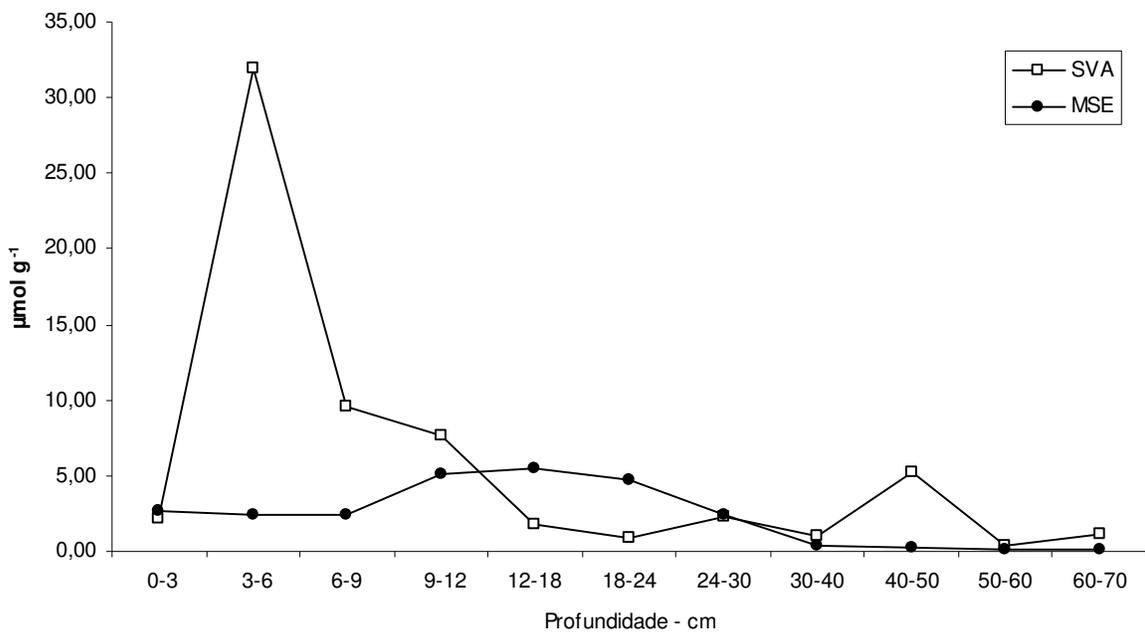


Figura 14 - Concentração de ΣMSE e SVA para o testemunho IEX.

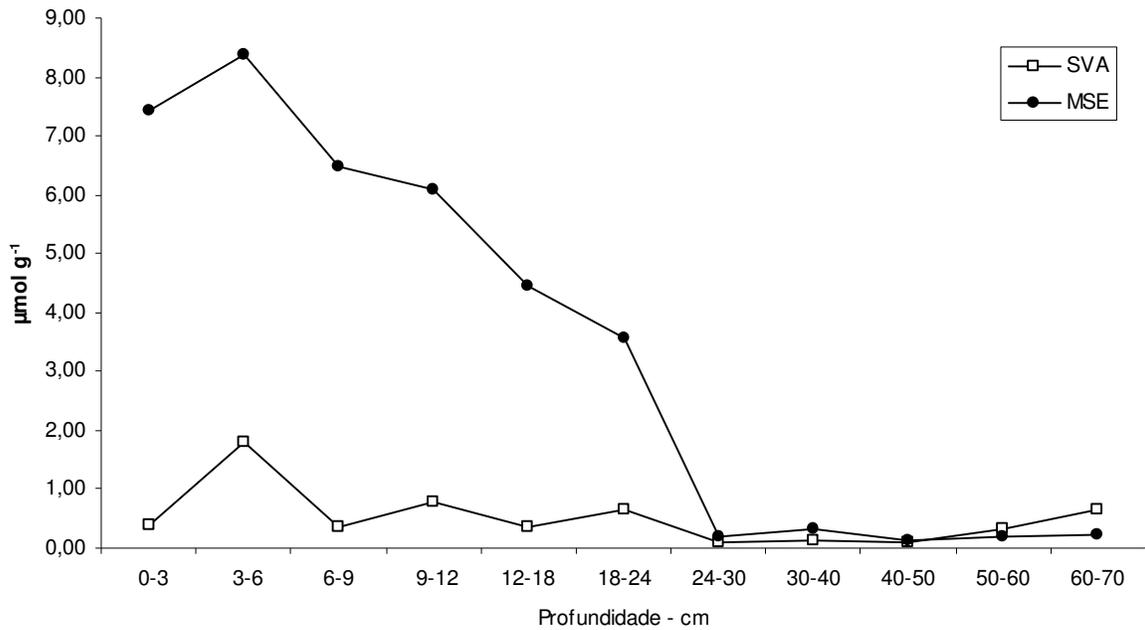


Figura 15 - Concentração de Σ MSE e SVA para o testemunho VSB.

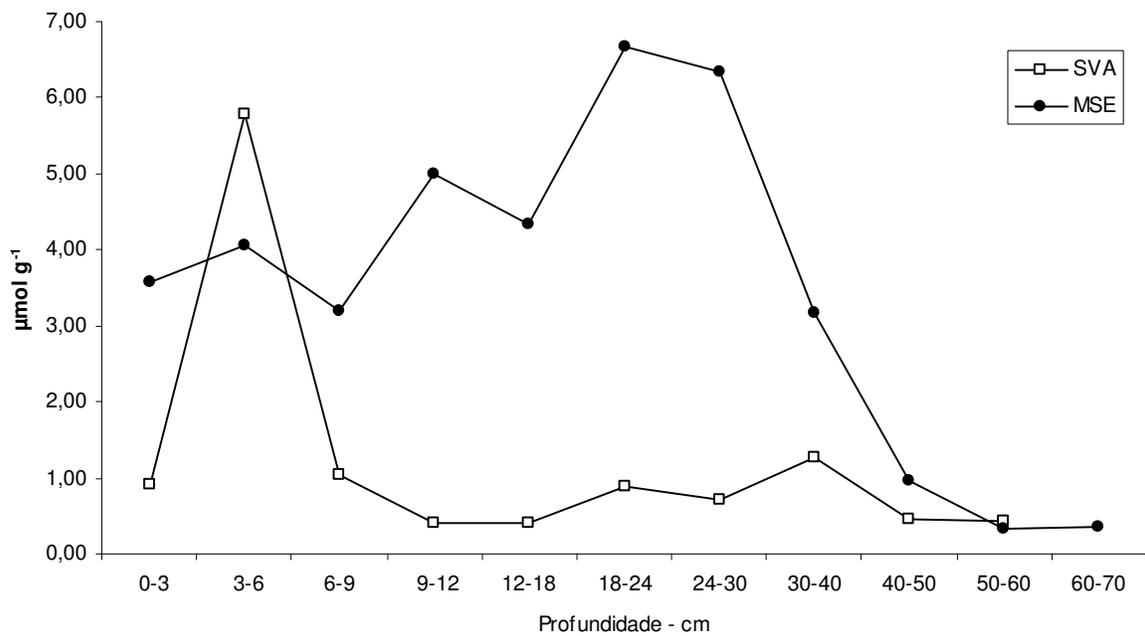


Figura 16 - Concentração de Σ MSE e SVA para o testemunho VEX. Valor de SVA na profundidade de 60-70 não determinado.

De maneira geral, os menores valores de SVA foram encontrados no testemunho submerso, coletado no verão (VSB), sendo os maiores valores presentes no testemunho exposto coletado no inverno (IEX). É nítida a diferença da concentração dos sulfetos volatilizados por acidificação entre as duas estações do ano, observando neste estudo a tendência de maiores índices de SVA no inverno e nas profundidades entre 3 e 12 cm. Observam-se também, em menor escala, diferenças de concentração entre as duas situações amostradas. Com exceção da profundidade entre 9 e 12 cm, onde o nível de sulfeto foi maior no testemunho VSB, os sedimentos que durante a menor maré ficavam expostos (VEX) apresentaram maiores valores de SVA quando comparado aos sedimentos permanentemente submersos (VSB). As diferenças entre a concentração de SVA no ambiente exposto e submerso podem ser atribuídas à diversidade da microbiota nos ambientes. Llobert-Brossa *et al.* (1998) descrevem diferenças significativas entre a estrutura da comunidade microbiológica nos dois ambientes. Microorganismos sulfato-redutores desempenham um papel importante nos ciclos biogeoquímicos. Rooney-Varga *et al.* (1997) demonstraram diferenças entre as comunidades microbianas em sedimentos da rizosfera e sedimentos estuarinos em geral. Mußmann *et al.* (2005) encontraram grande variedade de bactérias sulfato-redutoras na região influenciada pela maré.

Os resultados dos metais simultaneamente extraídos (MSE) são mostrados nas figuras 14, 15 e 16. Observam-se grandes variações do somatório das concentrações de MSE nas profundidades onde predominam a fração silte-argila nos testemunhos. As maiores concentrações de \sum MSE foram encontradas no testemunho VSB nos sedimentos mais superficiais (0 a 6 cm), ocorrendo depois queda dos níveis de MSE. Para o testemunho IEX, o pico da concentração de \sum MSE ocorreu entre as profundidades de 9 a 24 cm onde também os índices de MSE decaem após esta profundidade. No testemunho VEX as maiores concentrações de \sum MSE são registradas na profundidade de 18 a 30 cm onde, a exemplo dos outros testemunhos, há redução na concentração de MSE nos sedimentos mais profundos. A contribuição de cada metal na \sum MSE, dentre os metais considerados neste estudo, é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Contribuições dos elementos na Σ MSE

	Profundidade	Cu	Pb	Cd	Zn	Ni	Σ MSE
IEX	0-3	0,282	0,219	0,0097	1,987	0,173	2,671
	3-6	0,230	0,190	0,0090	1,818	0,169	2,417
	6-9	0,164	0,672	0,0094	1,528	0,080	2,453
	9-12	0,332	0,562	0,0122	4,021	0,227	5,154
	12-18	0,386	0,397	0,0105	4,454	0,181	5,430
	18-24	0,322	0,420	0,0124	3,754	0,219	4,727
	24-30	0,141	0,233	0,0070	1,868	0,127	2,376
	30-40	0,019	0,028	0,0016	0,283	0,032	0,364
	40-50	0,021	0,022	0,0009	0,230	0,015	0,290
	50-60	0,013	0,011	0,0008	0,119	0,016	0,160
	60-70	0,009	0,006	0,0004	0,097	0,009	0,122
VEX	0-3	0,350	0,238	0,0050	2,826	0,145	3,564
	3-6	0,409	0,274	0,0054	3,206	0,154	4,049
	6-9	0,347	0,619	0,0066	2,128	0,099	3,200
	9-12	0,818	0,394	0,0069	3,541	0,230	4,990
	12-18	0,718	0,343	0,0087	3,045	0,226	4,340
	18-24	0,506	0,696	0,0124	5,255	0,191	6,661
	24-30	0,482	0,480	0,0185	5,163	0,191	6,334
	30-40	0,216	0,280	0,0223	2,508	0,143	3,169
	40-50	0,050	0,092	0,0057	0,776	0,047	0,970
	50-60	0,017	0,029	0,0005	0,276	0,014	0,336
	60-70	0,022	0,026	0,0005	0,288	0,019	0,355
VSB	0-3	0,478	0,728	0,0098	5,995	0,226	7,437
	3-6	0,747	0,628	0,0133	6,700	0,285	8,373
	6-9	0,406	0,425	0,0119	5,425	0,208	6,475
	9-12	0,381	0,478	0,0122	4,991	0,231	6,094
	12-18	0,295	0,346	0,0138	3,569	0,215	4,439
	18-24	0,207	0,339	0,0234	2,833	0,149	3,552
	24-30	0,010	0,017	0,0004	0,161	0,017	0,205
	30-40	0,016	0,027	0,0004	0,222	0,048	0,313
	40-50	0,006	0,008	0,0004	0,114	0,006	0,135
	50-60	0,010	0,009	0,0004	0,152	0,023	0,194
	60-70	0,017	0,012	0,0004	0,170	0,018	0,218

Profundidade expressa em cm e concentrações em $\mu\text{mol g}^{-1}$.

A maior contribuição média foi do Zn, com 77,76 % (desvio padrão de $\pm 4,54$ %), seguido por Pb ($8,81 \pm 3,97$ %), Cu ($7,60 \pm 2,75$ %), Ni ($5,54 \pm 2,71$ %) e, com a menor participação, Cd ($0,28 \pm 0,14$ %). Nas figuras 5, 6 e 7 é possível observar a correlação entre a concentração dos metais simultaneamente extraídos e a concentração total dos metais. A existência de correlação entre os MSE e a concentração total de metais também é descrita por Fang *et al.* (2005).

Correlações entre as frações de metais lábil e total sugerem que à medida que cresce a introdução antrópica de metais no sistema estuarino, aumenta o estoque de MSE no ambiente, o que pode favorecer a biodisponibilidade desses metais.

4.6. Relação MSE - SVA no sedimento e biodisponibilidade de metais

Na Tabela 6 pode-se observar as concentrações e a razão molar $\sum\text{MSE/SVA}$ para os testemunhos estudados. Considerando a inexistência de biodisponibilidade de Cd, Cu, Ni, Pb, Zn quando a razão molar $\sum\text{MSE/SVA}$ se encontra < 1 (McGrath *et al.* 2002, Hinkey & Zaidi 2007), foram verificados sete pontos de profundidades no testemunho IEX que satisfazem essa condição (Tabela 6). Para os testemunhos VEX e VSB, respectivamente, foram observados três e dois pontos onde a razão molar $\sum\text{MSE/SVA}$ se encontra < 1 . Os sedimentos amostrados no inverno (IEX) apresentaram menores índices de MSE e maiores concentrações de SVA, quando comparados aos sedimentos amostrados no verão (VEX e VSB).

A relação entre os metais simultaneamente extraídos (MSE) e os sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) é um método estequiometricamente determinado para predizer a não biodisponibilidade de metais, onde os sulfetos reagem com os cátions de metais, formando sulfetos insolúveis dos metais, tornando-os indisponíveis para a biota (Meyer & Gersberg 1997, Cooper & Morse 1998, Lee *et al.* 2000a, McGrath *et al.* 2002).

Considerando a relação MSE e SVA como um balizador da biodisponibilidade de metais em ambientes estuarinos, foi possível observar neste estudo uma tendência de aumento da disponibilidade de metais à biota nos sedimentos amostrados no verão, independente de estar exposto ou submerso.

Observando a ordem de incorporação dos metais nos sulfetos reativos, onde a formação dos sulfetos metálicos é dependente dos seus produtos de solubilidade, sendo incorporado primeiro os metais que formam sulfetos menos solúveis, seguindo a ordem crescente dos produtos de solubilidade (USNAVFAC 2000), verificou-se que para os sedimentos amostrados no inverno (testemunho IEX), somente o Zn e o Ni em quatro diferentes profundidades poderiam não estar associados aos sulfetos. Os outros metais, que formam sulfeto metálico menos solúvel, estariam sob a forma de monossulfeto o que anularia os riscos de incorporação à biota. Para os testemunhos VEX e VSB foram encontradas duas faixas de profundidade onde o estoque de

sulfeto reativo não seria suficiente para incorporar os metais que formariam sulfetos menos solúveis, estando então o Cu, Pb, Cd, Zn e Ni potencialmente biodisponíveis. Utilizando como modelo de controle o SVA, verificou-se um total de 8 faixas de profundidade no testemunho VEX e 9 faixas de profundidade no testemunho VSB onde no mínimo dois metais apresentam tais disponibilidades à biota.

É possível estabelecer que, devido ao coeficiente de solubilidade de seus sulfetos e a grandes concentrações que apresentam nos sedimentos do rio Morrão, o Zn e Ni são os metais mais propensos à incorporação pela biota, uma vez que ambos são os últimos a associarem-se ao SVA.

Tabela 6 – Concentração de sulfetos volatilizados por acidificação (SVA) e metais simultaneamente extraídos (MSE) e razão molar Σ MSE/SVA nos sedimentos do rio Morrão.

Amostras	Profundidade	SVA	ΣMSE	ΣMSE/SVA	ΣMSE - SVA
IEX	0-3	2,121	2,671	1,260	0,551
	3-6	31,897	2,417	0,076	-29,481
	6-9	9,550	2,453	0,257	-7,097
	9-12	7,610	5,154	0,677	-2,456
	12-18	1,810	5,430	3,000	3,620
	18-24	0,880	4,727	5,371	3,847
	24-30	2,350	2,376	1,011	0,026
	30-40	1,020	0,364	0,357	-0,656
	40-50	5,184	0,290	0,056	-4,894
	50-60	0,360	0,160	0,445	-0,200
	60-70	1,170	0,122	0,104	-1,048
VEX	0-3	0,905	3,564	3,941	2,660
	3-6	5,791	4,049	0,699	-1,742
	6-9	1,036	3,200	3,090	2,164
	9-12	0,411	4,990	12,144	4,579
	12-18	0,393	4,340	11,039	3,947
	18-24	0,885	6,661	7,523	5,775
	24-30	0,718	6,334	8,824	5,616
	30-40	1,267	3,169	2,501	1,902
	40-50	0,468	0,970	2,072	0,502
	50-60	0,434	0,336	0,776	-0,097
	60-70	-	0,355	-	-
VSF	0-3	0,398	7,437	18,704	7,039
	3-6	1,807	8,373	4,633	6,566
	6-9	0,366	6,475	17,695	6,109
	9-12	0,798	6,094	7,637	5,296
	12-18	0,353	4,439	12,562	4,085
	18-24	0,665	3,552	5,341	2,887
	24-30	0,107	0,205	1,917	0,098
	30-40	0,142	0,313	2,213	0,172
	40-50	0,089	0,135	1,517	0,046
	50-60	0,329	0,194	0,591	-0,135
	60-70	0,667	0,218	0,326	-0,449

Profundidade expressa em cm e concentrações de SVA e MSE em $\mu\text{mol g}^{-1}$. Concentração de SVA na profundidade de 60-70 não determinada no testemunho VEX.

5. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados neste trabalho mostram altos valores de concentração de metais como Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e Fe. Foi possível verificar a existência de diferenças entre duas estações do ano na contribuição do SVA no controle da biodisponibilidade dos referidos metais nos sedimentos amostrados. No inverno, devido às maiores concentrações de SVA, principalmente nas camadas mais superficiais do sedimento, verificou-se maior retenção dos MSE. Para os sedimentos coletados no verão foi possível verificar menores valores de SVA e maiores concentrações de MSE o que ocasionou uma menor participação dos sulfetos no controle da biodisponibilidade dos metais. Pouca diferença na participação do SVA no controle da biodisponibilidade foi encontrada entre os ambientes onde os sedimentos durante a menor maré permanecem expostos e onde os sedimentos permanecem permanentemente submersos.

O ambiente redutor e neutro favorece a formação e a estabilidade de SVA no estuário, não sendo observada relação entre granulometria e matéria orgânica com a concentração de SVA. Para os MSE verificou-se a ausência de relação direta dos parâmetros físico-químicos (pH e Eh) na sua concentração ou distribuição. A matéria orgânica e a fração mais fina do sedimento (principalmente argila) demonstraram ser os fatores controladores principais da distribuição tanto da concentração total dos metais como dos metais simultaneamente extraídos (MSE).

De acordo com a ordem de incorporação pelos sulfetos (conforme os produtos de solubilidade) os metais mais susceptíveis a biodisponibilidade nos sedimentos do rio Morrão são o Zn e o Ni, apresentando as maiores solubilidades e, portanto sendo os últimos metais a serem incorporados pelos sulfetos. Porém, em diversas camadas de profundidade nos sedimentos coletados no verão, todos os metais superaram a capacidade de controle da biodisponibilidade do SVA, podendo Cu, Pb, Cd, Zn e Ni estar sujeitos à incorporação pela biota caso no ambiente não existam outros mecanismos de retenção desses metais.

Conclui-se então que a contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos impactados do rio Morrão, sistema estuarino Santos-Cubatão é limitada, principalmente no verão, havendo pouca variação entre o sedimento exposto e o sedimento submerso. Considerando os sulfetos como os principais elementos controladores da biodisponibilidade de metais em estuários (Yu *et al.* 2001, Carvalho 2001, McGrath *et al.* 2002), os sedimentos do rio Morrão apresentam perigo à biota ali existente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams P. 1991. *Odious debts: loose lending, corruption and the third world's environmental Legacy*. Earthscan, Toronto, 256 pp.
- Allen H.E., Fu G., Deng B. 1993. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **12**: 1441-1453.
- Almeida F.F.M., Carneiro C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Rev. Bras. Geociências*, **28**: 135-150.
- Aragon G.T., Ovalle A.R.C., Carmouze J.P. 1999. Porewater dynamics and the formation of iron sulfides in a mangrove ecosystem, Sepetiba Bay, Brazil. *Mangroves and Salt Marshes*, **3**: 85-93.
- ATSDR. **Top 20 Hazardous substances**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>>. Acesso em: 29 Abr. 2005.
- 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.
- Braga E.S. *et al.* 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **40**: 165-173.
- Burton E.D., Phillips I.R., Hawker D.W. 2005. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* **50**: 589-595.
- Burton E.D., Bush R.T., Sullivan L.A. 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere*. **64**: 1421-1428.

- Calmano W., Hong J., Forstner U. 1993. Binding and Mobilization of Heavy-Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Water Sci. Technol.*, **28**: 223-235.
- Campana O., Rodríguez A., Blasco J. 2005. Bioavailability of heavy metals in the Guadalete River estuary. *Cienc. Mar.*, **31**: 135–147.
- Carvalho M.F.B. 2001. *O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 221p.
- CETESB. 1981. *Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 82 p.
- CETESB. 1989. *Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do rio Cubatão (SP)*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 28 p.
- CETESB. 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo*. Relatório, 141 p.
- Chapman P.M., Wang F.Y., Janssen C., Persoone G., Allen H.E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **55**: 2221–2243.
- Conservation International. **Biodiversity Hotspots. Atlantic Forest**. Disponível em: <http://www.biodiversityhotspots.org/xp/Hotspots/atlantic_forest/>. Acesso em: 24 Abr. 2005.

- Cooper D.C., Morse J.W. 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1076–1078.
- Couto J.M. 2003. *Entre estatais e transnacionais: O pólo industrial de Cubatão*. Tese de Doutorado, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, 232p.
- Cuzzuol G.R.F., Campos A. 2001. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, Brasil. *Rev. bras. Bot.*, **24**: 227-234.
- Dalmacija B., Prica M., Ivancev-Tumbas I., Van der Kooij A., Roncevic S., Krcmar D., Bikit I., Teodorovic I. 2006. Pollution of the Begej Canal sediment metal, radioactivity and toxicity assessment. *Environ. Int.*, **32**: 606–615.
- Di Toro D.M. 1990. Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of Acid Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**: 1487-1502.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 96–101.
- DNH. Diretoria de hidrografia e navegação. Centro de Hidrografia da Marinha. Banco nacional de dados oceanográficos. **Tábuas das Marés**. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>>. Acesso em 01 Nov. 2006.
- Fang T., Li X., Zhang G. 2005. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. *Ecotox. Environ. Safe.*, **61**: 420–431.
- FOSFERTIL. **Relatório anual 2005**. Disponível em: <<http://www.fosfertil.com.br/>>. Acesso em: 01 Nov. 2006.

- Furlan C.M., Salatino A., Domingos M. 2004. Influence of air pollution on leaf chemistry, herbivore feeding and gall frequency on *Tibouchina pulchra* leaves in Cubatão (Brazil). *Biochem. Syst. Ecol.*, **32**: 253-263.
- Gouveia M.A., Araújo M.F.D., Dias J.M.A. 1993. Rare-earth element distribution in sediments from the Minho River and estuary (Portugal) – A preliminary study. *Chem. Geol.*, **107**: 379-383.
- Gueiros B.B., Machado W., Lisboa Filho S.D., Lacerda L.D. 2003. Manganese behavior at the sediment-water interface in a mangrove dominated area in Sepetiba Bay, SE Brazil. *J. Coastal Res.*, **19**: 550-559.
- Gutberlet J. 1996. *Cubatão: desenvolvimento, exclusão social, degradação ambiental*. Edusp, São Paulo, 244 p.
- Han J., Ma, D., Wang, J., Yan, Q. 2005. Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*. *Hydrobiologia*, **541**: 149–154.
- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimn.*, **25**: 101-110.
- Hinkey, L.M., Zaidi, B.R. 2007. Differences in SEM-AVS and ERM-ERL predictions of sediment impacts from metals in two US Virgin Islands marinas. *Mar. Pollut. Bull.*, **54**: 180-185.
- Hortellani M.A., Sarkisa J.E.S., Bonetti J., Bonetti C. 2005. Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**: 1140-1149.

- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – **Cidades@**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>. Acesso em: 01 Nov. 2006.
- Klumpp A., Domingos M., Klumpp G. 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **192**: 219-228.
- Klumpp A., Domingos M., Moraes R.M., Klumpp G. 1998. Effects of complex air pollution on tree species of the atlantic rain forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere*, **36**: 989-994.
- Kristosch G.C. 2003. *Ecologia alimentar, abundância e sazonalidade de Charadriidae e Scolopacidae (Aves, Charadriiformes) em áreas poluídas na Baixada Santista-SP*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, 104 p.
- Lau S.S.S., Chu L.M. 1999. Water quality degradation at the Mai Po Marshes Nature Reserve (Hong Kong) with reference to nutrient enrichment. *Hydrobiologia*, **403**: 195-203.
- Lau S.S.S. 2000. The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a coastal wetland. *Water Res.*, **34**: 387-394.
- Lee B.G., Griscom S.B., Lee J.S., Choi H.J., Koh C.H., Luoma S.N., Fisher N.S. 2000a. Influence of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science*, **287**: 282–284.
- Lee B.G., Lee J.S., Luoma S.N., Choi H.J., Koh C.H. 2000b. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 4517–4523.
- Llobet-Brossa E., Rosselló-Mora R., Amann R. 1998. Microbial Community Composition of Wadden Sea Sediments as Revealed by Fluorescence In Situ Hybridization. *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**: 2691-2696.

- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C. 2001. Contaminação de mercúrio em sedimentos superficiais do Estuário de Santos-Cubatão, Estado de São Paulo, Sudeste do Brasil. *In: Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa, 6, Semana de Geoquímica, 12, Faro. Actas...*, p. 514-518.
- 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). *Quim. 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-traços em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **29**: 256-263.
- Machado W., Carvalho M.F., Santelli R.E., Maddock J.E.L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **49**: 89-92.
- Machado W., Luiz-Silva W., Sanders C.J., Patchineelam S.R. 2007. Coupled anthropogenic anomalies of major elements and radionuclides in an estuarine sediment core: geochemical normalization needs. *J. Environ. Radioact.*, submetido.
- Mahony J.D., Di Toro D., Gonzales A.M., Curto M., Dilg M., De Ross L.D., Sparrow L.A. 1996. Partitioning of metals to sediment organic carbon. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**: 2187-2197.
- Marins R.V., Paula Filho F.J., Maia S.R.R., Lacerda L.D., Marques W.S. 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Quim. Nova*, **27**: 763-770.
- Matos R.H.R. 2002. *Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento*. Tese de Doutorado, Departamento de Zoologia, Universidade Estadual Paulista.

- McGrath A., Paquin P.R., Di Toro D.M. 2002. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments. In: *Fact sheet on environmental risk assessment*, N^o 10. London: International Council on Mining and Metals, 10 pp.
- Meyer S.F., Gersberg R.M. 1997. Heavy metals and acid-volatile sulfides in sediments of the Tijuana Estuary. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**: 113–119.
- Migon C., Mori C. 1999. Arsenic and antimony release from sediments in a Mediterranean estuary. *Hydrobiologia*, **392**: 81–88.
- Moreira S.M., Lima I., Ribeiro R., Guilhermino L. 2006. Effects of estuarine sediment contamination on feeding and on key physiological functions of the polychaete *Hediste diversicolor*: Laboratory and in situ assays. *Aquat. Toxicol.*, **78**: 186–201
- Muniz P., Venturini N., Gómez-Erache M. 2004. Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay). *Braz. J. Biol.*, **64**: 103-116
- Mußmann M., Ishii K., Rabus R., Amann R. 2005. Diversity and vertical distribution of cultured and uncultured Deltaproteobacteria in an intertidal mud flat of the Wadden Sea. *Environ. Microbiol.*, **7**:405–418.
- Myers N. *et al.* 2000. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature*, **403**: 853-858.
- Nordberg M., Duffus J.H., Templeton D.M. 2004. Glossary of terms used in toxicokinetics - (IUPAC Recommendations 2003). *Pure Appl. Chem.*, **76**: 1033-1082.
- Nozaki Y. *et al.* 2000. The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**: 3983-3994.

- Odum E. P. 1977. *Ecologia*. Pioneira, São Paulo, 434 pp.
- Oliveira M.L.J. 2005. *Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo*. Dissertação de mestrado. ESALQ. Universidade de São Paulo, 70p.
- Otero X.L., Macias F. 2002. Spatial and seasonal variation in heavy metals in interstitial water of salt marsh soils. *Environ. Pollut.*, **120**: 183-190.
- Otero X.L., Ferreira T.O., Vidal-Torrado P., Macías F. 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *Appl. Geochem.*, **21**: 2171–2186.
- Ramesh R. *et al.* 1999. Rare earth elements and heavy metal distribution in estuarine sediments of coast of India. *Hydrobiologia*, **397**: 89-99.
- Ramesh R. *et al.* 2000. Distribution of rare earth elements and heavy metals in the surficial sediments of the Himalayan river system. *Geochem. J.*, **34**: 295-319.
- Ravichandran M. 1996. Distribution of rare earth elements in sediment cores of Sabine-Neches Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **32**: 719-726.
- Rickard D., Morse J.W. 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.*, **97**: 141–197.
- Rooney-Varga J.; Devereux R., Evans R.S., Hines M.E. 1997. Seasonal changes in the relative abundance of uncultivated sulfate-reducing bacteria in a salt marsh sediment and in the rhizosphere of *spartina alterniflora*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**: 3895–3901.
- Rossi M., Pfeifer R.M. 1999. Remoção de material erodido dos solos de pequenas bacias hidrográficas no Parque Estadual da Serra do Mar em Cubatão (SP). *Bragantia*, **58**: 141-156.

- Santos-Filho E. *et al.* 1993. *Concentrações de metais pesados e pesticidas organoclorados em crianças residentes em bairros situados às margens dos rios do município de Cubatão (SP)*. Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo.
- SEDAE. Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados. **Informações municipais**. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br/>>. Acesso em: 01 Nov. 2006.
- Sholkovitz E.R. 1993. The geochemistry of rare-earth elements in the Amazon River Estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 2181-2190.
- Sholkovitz E.R. 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Chem.*, **1**: 1-34.
- Sholkovitz E.R., Szymczak R. 2000. The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **179**: 299-309.
- Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E. 1998. Effect of short term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 620-625.
- Siqueira W.G., Braga E.S., Pereira S.F.P., Silva E. 2005. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos – SP/Brasil. *R. Esc. Minas*, **58**: 309 – 316.
- Smith K.S., Huyck H.L. 1999. *An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals*. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds), *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Reviews in Economic Geology*, 6A: 29-70.
- Subramanian V., Van't Dack L., Van Grieken R. 1985. Chemical composition of river sediments from the Indian sub-continent. *Chem. Geol.*, **46**: 271-276.

- Subramanian V., Van Grieken R., Van't Dack L. 1987. Heavy metals distribution in the sediments of the Ganges and Brahmaputra. *Environ. Geol. Wat. Sci.*, **9**: 93-103.
- Sutherland R. 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia*, **389**: 153-167.
- Szefer P. *et al.* 1999. Distribution of selected heavy metals and rare earth elements in surficial sediments from the Polish sector of the Vistula Lagoon. *Chemosphere*, **39**: 2785-2798.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., De Vitre R.R., Leppard G.G. 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 387-404.
- USEPA. Integrated Risk Information System. **Lead and Compounds (inorganic)**. Disponível em: <www.epa.gov/iris/subst/0277.htm#1.A.>. Acesso em: 29 Abr. 2005.
- USIMINAS. **Relatório anual 2005**. Disponível em: <<http://www.usiminas.com.br>>. Acesso em: 01 Nov. 2006.
- U.S. NAVFAC. 2000. *Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities (U.S. NAVFAC)*. Part 2: *technical background document for Assessing Metals Bioavailability*. UG-2041-ENV, Washington DC.
- Van Griethuysen C., Lange H.J., Van den Heuij M., Bies S.C., Gillissen F., Koelmans A.A. 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. *Appl. Geochem.*, **21**: 632-642.
- Villaescusa-Celaya J.A., Gutiérrez-Galindo E.A., Flores-Munõz G. 2000. Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environ. Pollut.* **108**: 453-462.

- Wang F., Chen J., Forsling W. 1997. Modelling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 448-453.
- Wang Z.L., Liu C.Q. 2000. Distributions of dissolved rare earth elements during estuarine mixing at the Changjiang River mouth. *Chin. Sci. Bull.*, **45**: 1795-1799.
- Warnken K.W., Gill G.A., Griffin L.L., Santschi P.H. 2001. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas. *Mar. Chem.*, **73**: 215-231.
- Yu K.C., Tsai L.J., Chen S.H., Ho S.T. 2001. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Res.*, **35**: 4086-4094.