

## O PAPEL DOS SULFETOS VOLATILIZADOS POR ACIDIFICAÇÃO NO CONTROLE DO POTENCIAL DE BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SEDIMENTOS CONTAMINADOS DE UM ESTUÁRIO TROPICAL, NO SUDESTE DO BRASIL

Érico Casare Nizoli\* e Wanilson Luiz-Silva

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, CP 6152, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 20/3/08; aceito em 20/8/08; publicado na web em 26/1/09

THE ROLE OF ACID VOLATILE SULFIDE IN THE CONTROL OF POTENTIAL METAL BIOAVAILABILITY IN CONTAMINATED SEDIMENTS FROM A TROPICAL ESTUARY, SOUTHEAST BRAZIL. Measurements of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) were combined in order to verify the ecological hazard of contaminated sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System (SE Brazil), which is located in one of the most industrialized areas in the Latin America. Intertidal sediments from the Morrão River estuary were collected seasonally in short cores. The redox conditions, organic matter contents and grain-size were the main controlling factors on SEM distribution. However, clear relationships among these variables and AVS were not observed. The molar SEM/AVS ratios were frequently  $> 1$  especially in the summer, suggesting major metal bioavailability hazard in this humid hot season.

Keywords: geochemistry of sediments; sulfides; trace-metals.

### INTRODUÇÃO

A geoquímica de sedimentos representa uma indispensável ferramenta de avaliação do impacto de atividades industriais e urbanas em áreas estuarinas, muitas vezes marcadas pela ocupação humana desordenada. A capacidade de acumular ao longo do tempo as baixas concentrações de elementos-traço presentes na água faz dos sedimentos importantes marcadores ecotoxicológicos.<sup>1,2</sup> Além disso, uma vez contaminados, estes materiais podem representar uma fonte latente de elementos-traço para o ambiente aquático,<sup>3</sup> mesmo com a eliminação das fontes antrópicas de emissão. Apesar do controle dessas fontes em muitos países, níveis elevados de contaminantes químicos freqüentemente são registrados em sedimentos da costa, como observados no sistema estuarino de Santos-Cubatão, no estado de São Paulo.

A região do sistema estuarino de Santos-Cubatão é parte do bioma Mata Atlântica, o qual está incluído entre os cinco *hotspots* mais importantes no mundo em termos de espécies endêmicas.<sup>4</sup> Além da importância ecológica, esta região tem grande interesse histórico e econômico para o Brasil. Atividades humanas neste estuário foram iniciadas no início do século XVI, após os primeiros portugueses terem chegado ao Brasil, quando o processo ativo de colonização começou na atual cidade de São Vicente, a mais antiga do país. Na mesma época, ocorreu a fundação da cidade de Santos, a qual abriga, hoje, o maior porto da América Latina. Atualmente, a população residente nesta região (conhecida como Baixada Santista) ultrapassa 1 milhão de habitantes.<sup>5</sup>

O sistema estuarino desta região tem sido seriamente contaminado especialmente a partir da década de 1950, quando foram iniciadas as atividades em um complexo industrial (o maior da América Latina) situado no entorno da cidade de Cubatão (SP). No início da década de 1980, as emissões de gases, líquidos e sólidos de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgica e de fertilizantes (apenas para citar as mais significantes) transformaram a cidade de Cubatão em um dos cenários mais contaminados do mundo. Desde 1984, programas governamentais,

conduzidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo do estado de São Paulo, foram colocados em prática para controlar as emissões industriais na área deste complexo industrial.<sup>6</sup>

Os estudos que têm sido realizados nos sedimentos do sistema estuarino local (extração química total) apontam enriquecimentos em vários elementos-traço.<sup>7,8</sup> Investigações detalhadas, com a avaliação de vários metais na fração silte-argila de sedimentos de superfície em vários rios do sistema estuarino no entorno da cidade de Cubatão, foram realizadas nos anos de 1997 e 1998.<sup>9</sup> Estes trabalhos apontaram maiores concentrações de mercúrio, por exemplo, nos sedimentos do Rio Cubatão, enquanto outros metais (incluindo Fe, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) apresentaram concentrações mais significativas nos sedimentos do Rio Morrão. Todos estes metais mostraram teores muito superiores à média dos folhelhos globais e acima dos valores de *background* estimados por estes autores para o referido sistema estuarino.

Estudos sobre a biodisponibilidade de elementos-traço no ambiente estuarino de Santos-Cubatão são escassos. Resultados de uma pesquisa pioneira realizada no final da década de 1970 sobre bioacumulação de Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn demonstraram que alguns destes metais apresentaram fatores de concentração em peixes (musculatura e vísceras de espécies filtradoras, omnívoras e carnívoras) superiores a mil vezes o teor do metal encontrado na água, tais como (intervalos de concentração do metal em peixe/água) Cu (0,12–57,5/12–22  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Hg (0,09–1,01/0,25–0,36  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Zn (3,76–725/30–48  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).<sup>10</sup> Por outro lado, estudos realizados no final da década de 90 revelaram níveis de Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn em amostras de peixes (filtradores, omnívoros e carnívoros) e água<sup>11</sup> deste ambiente inferiores àqueles encontrados no final da década de 1970.<sup>10</sup>

Embora os estudos prévios tenham tentado avaliar a biodisponibilidade de metais baseada primariamente na concentração dos mesmos em peixes e água, é crítico ter em mente o risco de biodisponibilidade destes elementos com respeito às condições físico-químicas do ambiente sedimentar. Os metais associados aos sedimentos de estuários são submetidos a várias transformações biogeoquímicas durante reações diagenéticas e podem ser mobilizados ou imobilizados, de-

\*e-mail: ericoen@hotmail.com

pendendo especialmente das condições de óxido-redução (redox).<sup>12</sup> Tais condições, aliadas aos gradientes de concentração nas águas intersticiais (água de poro) e de superfície, são decisivas na partição dos metais na interface sólido-líquido e no conseqüente potencial de biodisponibilidade dos mesmos. Fatores como pluviosidade, temperatura, regime de marés, por exemplo, exercem forte controle destas condições, cujas mudanças sazonais podem potencializar a biodisponibilidade de metais.<sup>13</sup>

Neste trabalho, buscou-se investigar o potencial de biodisponibilidade sazonal (inverno e verão) de seis metais (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni), considerando sedimentos em diferentes profundidades do estuário do Rio Morrão (sistema estuarino de Santos-Cubatão). Foi verificado o papel dos sulfetos volatilizados por acidificação (*acid volatile sulfide* – AVS) na imobilização destes metais, assim como a influência de outros parâmetros, como granulometria dos sedimentos, pH, Eh e matéria orgânica.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 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, conforme Figura 1 publicada em Luiz-Silva *et al.*<sup>9</sup> O estuário investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar, localmente chamada de Serra de Cubatão. Drenagens ortogonais à direção NE desta serra alimentam um conjunto de rios paralelos a esta direção, que evoluem 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. Ali, um complexo conjunto de canais divergentes e convergentes, separados por elevações ou ilhas, contribui para a mistura de sedimentos, possibilitando um *background* geoquímico litogênico mais uniforme para a área, apesar do complexo conjunto de litologias que compõe a região serrana.<sup>9</sup> Esse conjunto inclui rochas metamórficas pré-cambrianas tais como filitos, mármore, xistos, quartzitos, rochas cálcio-silicatadas e uma seqüência gnáissico-migmatítica (Complexo Costeiro).<sup>14</sup>

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.<sup>15</sup>

As atividades industriais em grande escala na área deste sistema estuarino começaram em 1955, quando uma refinaria iniciou a produção de derivados de petróleo. Como conseqüência, indústrias de fertilizantes e químicas se instalaram na vizinhança. Em 1963, entrou em operação uma grande indústria siderúrgica. A produção de soda cáustica (empregando técnica de células de mercúrio) iniciou em 1964, enquanto a década de 1970 foi marcada pela implantação de indústrias de fertilizantes.<sup>16</sup> A indústria siderúrgica e a principal indústria de fertilizantes instaladas na área operam seus próprios portos desde a década de 1970, os quais recebem matérias-primas e escoam suas produções.

Durante as últimas décadas, efluentes industriais têm sido lançados no sistema de drenagem, que inclui os Rios Cubatão e Morrão, os principais receptores de descargas industriais. No estuário do Rio Cubatão, efluentes provenientes especialmente de indústrias química, petroquímica e de fertilizantes são comuns. O Rio Morrão, objeto deste estudo, recebe particularmente efluentes de siderurgia e está na área de influência de um porto de uma indústria de fertilizantes. Esta última localiza-se a 3 km a montante do local de coleta das amostras deste estudo, mas não exerce influência direta sobre o Rio Morrão.

### Amostragem e procedimentos analíticos

As amostras de sedimentos foram coletadas no estuário do Rio Morrão (23°52'35" S e 46°21'28" W) a 50 m da vegetação de mangue. Dois sítios e duas épocas de amostragem foram considerados para este trabalho. Em setembro de 2005, representando os meses mais secos (inverno), foi coletado um testemunho curto de sedimento no ambiente onde o leito fluvial ficava exposto durante a menor maré (testemunho IEX). Já em fevereiro de 2006, representando os meses úmidos (verão), foram coletados dois testemunhos; um onde o leito fluvial ficava exposto à atmosfera durante a maré vazante (referido como VEX), e outro em local permanentemente 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 do mesmo local na segunda campanha. Os testemunhos de locais expostos à atmosfera (IEX e VEX) foram coletados mais na borda do canal fluvial (distante 0,6 m um do outro), ao passo que o testemunho de local permanentemente subaquático (VSB) foi coletado a uma distância de 4 m dos primeiros, em direção ao centro do canal.

As coletas foram realizadas com tubos de PVC com aproximadamente 10 cm de diâmetro, previamente lavados e ambientados com água do local de coleta. Os tubos foram pressionados manualmente no local de amostragem, contabilizando uma recuperação de aproximadamente 70 cm de perfil de sedimentos. Após a coleta, os tubos foram hermeticamente fechados e transportados sob refrigeração até o laboratório, onde foram seccionados e amostrados em intervalos de 3 cm (0-12 cm), 6 cm (12-30 cm) e 10 cm (30-70 cm de profundidade). Para minimizar a oxidação dos sulfetos, todo o procedimento de amostragem foi realizado em câmara com atmosfera inerte, alimentada com vazão constante de 0,01 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de nitrogênio (N<sub>2</sub>). As amostras seccionadas foram acondicionadas em sacos plásticos no interior da câmara, lacradas e imediatamente congeladas (-20 °C) até as determinações analíticas.

Todas as determinações analíticas foram realizadas diretamente no sedimento integral em temperatura ambiente. As determinações dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos foram realizadas a partir da inserção direta na amostra de eletrodo combinado de vidro (pH) e eletrodo combinado de platina (potencial redox), na ocasião da amostragem no interior da câmara com N<sub>2</sub>. Para a medida do potencial redox foi usado o eletrodo de referência Ag/AgCl ([KCl] = 3 mol L<sup>-1</sup>), com potencial de 209 mV relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio.<sup>17</sup> Os valores finais de potencial redox foram corrigidos, adicionando-se o potencial (+209 mV) relativo ao eletrodo de referência (Ag/AgCl) utilizado neste trabalho. Para a estimativa do conteúdo de matéria orgânica, utilizou-se o método da perda ao fogo (550 °C por 5 h), após definição do peso constante da amostra (110 °C por 12 h).<sup>18,19</sup> Para a determinação da granulometria de cada amostra de sedimento, utilizou-se o método da distribuição granulométrica por difração a laser (Depto. de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense).<sup>20</sup>

As determinações dos sulfetos volatilizados por acidificação (*acid volatile sulfide* – AVS) e metais simultaneamente extraídos (*simultaneously extracted metals* – SEM) foram realizadas utilizando aproximadamente 3 g de amostra, acidificadas com 20 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>,<sup>21</sup> sob agitação magnética constante em um sistema fechado, para a geração de H<sub>2</sub>S. Utilizando argônio como gás de arraste, o AVS foi coletado em 80 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>.<sup>21,22</sup> Após 1 h de extração, recolheu-se a solução de NaOH para a determinação de sulfetos por colorimetria, utilizando espectrofotômetro UV-Vis. A curva de calibração para a determinação de sulfetos foi preparada utilizando soluções-padrão de Na<sub>2</sub>S com concentrações variando entre 0,03 e 1,2 mg L<sup>-1</sup>. Foram realizados

testes de recuperação, obtendo-se resultados variando entre 90 e 98%. A suspensão acidificada de sedimento foi filtrada em papel de filtro qualitativo e as concentrações dos metais simultaneamente extraídos (SEM = Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) foram determinadas por ICP OES em amostras em duplicatas (Depto. de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense). As médias das concentrações de AVS e SEM de cada amostra apresentaram diferenças percentuais relativas inferiores a 30% e foram usadas como resultados. O limite de detecção inferior do ICP OES para todos os elementos analisados foi de 0,05 mg kg<sup>-1</sup> e a qualidade analítica foi testada utilizando o material de referência certificado CRM MESS-3. Os resultados apresentaram diferenças percentuais relativas inferiores a 15% para todos os metais em comparação com os valores certificados.

### Critério de qualidade de sedimentos

O potencial de biodisponibilidade de alguns metais em sedimentos pode ser predito baseado no critério dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS).<sup>23</sup> Em ambientes estuarinos, marcadamente redutores, as principais fases controladoras de metais nos sedimentos, tais como Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn<sup>24,25</sup> são os sulfetos.<sup>26,27</sup> Estes metais atuam de maneira competitiva quando ligados ao AVS, como, por exemplo, na ordem de seus respectivos produtos de solubilidade (FeS > NiS > ZnS > CdS > PbS > CuS > HgS). Na forma de sulfeto, o ferro (o mais solúvel dentre os metais considerados) é o elemento dominante nos ambientes estuarinos, fixado aos sedimentos como fases diageneticamente menos estáveis (e.g. mackinawita e greigita) e mais estáveis (e.g. pirita). Tecnicamente, o AVS representa especialmente o estoque de monossulfetos instáveis de ferro que é extraído com solução diluída de HCl a frio (e.g. HCl 6 mol L<sup>-1</sup>).<sup>21</sup> Nestas condições, o HCl não reage com a pirita, como também não reage com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos.<sup>28,29</sup>

No ambiente sedimentar, os metais divalentes que formam sulfetos mais insolúveis (Hg > Cu > Pb > Cd > Zn > Ni) reagem com monossulfetos de Fe (mais solúveis), deslocam esse elemento e são aprisionados no sedimento como sulfetos. A presença de AVS no sedimento fornece mecanismo para reter na fase sólida os metais presentes na água intersticial, reduzindo a solubilidade e, portanto, o potencial de biodisponibilidade.<sup>30</sup> Enquanto houver monossulfetos instáveis de ferro no sedimento, estes seis metais deverão ser aprisionados.<sup>27</sup> Estudos experimentais<sup>2</sup> revelam que efeitos adversos ou impactos nos organismos expostos não são verificados quando os sedimentos satisfazem a seguinte condição:

$$\Sigma SEM \leq AVS$$

onde,  $\Sigma SEM$  é o somatório das concentrações molares dos metais simultaneamente extraídos (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) no extrato de HCl diluído utilizado na extração dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS). Vários estudos sugerem que quando a condição acima é satisfeita (preferencialmente  $\Sigma SEM/AVS < 1$ ) a concentração de metais na água intersticial é insignificante.<sup>2,31</sup> Como resultado, o potencial de biodisponibilidade dos metais-traço considerados é minimizado.<sup>21,31</sup> Entretanto, nem todos os sedimentos que apresentam a relação  $\Sigma SEM/AVS > 1$  contêm metais biodisponíveis, uma vez que podem existir outras fases ligantes de metais que os imobilizam no sedimento, como matéria orgânica, oxi-hidróxidos de ferro e manganês, dentre outras.<sup>27,32</sup>

### Análises estatísticas

Na avaliação das semelhanças dos dados foram utilizadas análise de variância (ANOVA, fator único), coeficientes de correlação de

Pearson (r) e de variação (CV), e análises de regressão. Quando a amostra apresentou concentração inferior ao limite mínimo analítico do ICP OES (ocorreu apenas para o Hg), utilizou-se a metade desse limite em todos os cálculos. Isso foi adotado para minimizar os valores médios superestimados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Granulometria dos sedimentos e conteúdo de matéria orgânica

Os perfis granulométricos dos testemunhos estudados apresentaram assinaturas texturais semelhantes, com predomínio de sedimentos finos (silte-argila) no topo dos testemunhos e frações mais arenosas na base dos perfis (Tabela 1). Não foram observadas diferenças significativas (ANOVA,  $p < 0,05$ ) entre as médias de argila, silte e areia dentre os testemunhos estudados e os sedimentos foram mais bem selecionados no topo destes perfis. Nesta porção predominou a fração silte (57-83%), com os conteúdos de silte + argila variando entre 90 e 100%, nos primeiros 30 cm dos testemunhos IEX e VSB, e nos primeiros 24 cm do testemunho VEX. Abaixo dessa profundidade, os sedimentos foram menos selecionados e, em geral, mais arenosos.

Camadas caracterizadas por sedimentos pobremente selecionados, como na base dos testemunhos estudados, podem revelar regime fluvial com alta energia. Nas condições de alto fluxo, as partículas finas são transportadas como material em suspensão, enquanto os sedimentos grossos são transportados na base (ou próximo) do leito fluvial.<sup>33</sup> Sedimentos mais bem selecionados indicam ambiente de sedimentação estável, com baixo regime de fluxo fluvial.

Os valores da perda ao fogo (PF a 550 °C), indicativos relativos das concentrações de matéria orgânica,<sup>18,19,34,35</sup> são mostrados na Tabela 1. Os resultados apresentaram variações significativas nas concentrações (1,14 a 13,41%), fortemente controladas pela granulometria. As maiores concentrações de PF (9,5 a 13,41%) foram encontradas, em geral, nos primeiros 30 cm (IEX e VEX) e 24 cm (VSB) dos testemunhos, onde predominou a fração mais fina dos sedimentos (fração silte-argila > 90%). Neste contexto, os teores médios de PF foram semelhantes, com valores de  $10,67 \pm 0,42\%$  (IEX),  $11,21 \pm 1,41\%$  (VEX) e  $11,25 \pm 0,73\%$  (VSB). As correlações da PF com os sedimentos finos (considerando todas as amostras) foram significativas ( $p < 0,05$ ) e positivas com relação aos conteúdos de argila ( $r = 0,69$ ) e silte (0,70), e negativa em relação à fração areia (-0,77). Isso sugere que a deposição orgânica deve ser favorecida em áreas de pequena energia hidrodinâmica.<sup>36</sup> Entretanto, valores elevados de PF em sedimentos arenosos (e.g. 12,22% no testemunho VEX) e baixos valores em sedimentos silte-argilosos (e.g. 1,62% no testemunho VSB) foram raramente observados, particularmente na base dos testemunhos (sedimentos mal selecionados). Nesta porção, os sedimentos, em geral mais arenosos (fração silte-argila < 50%), exibiram os menores valores de PF. As semelhanças textural e do conteúdo orgânico entre os perfis estudados são bases importantes para as discussões sobre as variabilidades químicas ao considerar matrizes sedimentares similares.

### pH e Eh

Observou-se pouca variação de pH nos perfis de sedimento (Tabela 1), com valores médios de  $7,0 \pm 0,22$  (IEX),  $7,1 \pm 0,1$  (VEX) e  $7,02 \pm 0,15$  (VSB). Os baixos coeficientes de variação (1,2 a 3,1%) entre e dentre os testemunhos investigados corroboram pequenas ou até mesmo ausência de variações nos níveis de pH,<sup>19</sup> cujos valores estão em concordância com trabalhos anteriores sobre sedimentos de estuários,<sup>37-39</sup> incluindo o sistema estuarino lagunar de Cananéia, na costa sul do estado de São Paulo.<sup>40</sup> Naquele ambiente, os autores

**Tabela 1.** Valores de granulometria, perda ao fogo (550 °C), pH e Eh nos sedimentos do Rio Morrão de acordo com a profundidade. CV = coeficiente de variação

Profundidade (cm)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Perda ao Fogo (%)	pH	Eh (mV)
Testemunho IEX (inverno)						
0-3	16,2	74,5	9,3	10,96	6,86	48
3-6	22,5	75,0	2,5	10,92	6,90	69
6-9	27,7	72,0	0,3	10,26	6,64	8
9-12	27,8	71,9	0,3	10,35	6,68	54
12-18	25,3	73,3	1,4	11,31	7,05	49
18-24	29,8	70,0	0,2	10,20	7,08	158
24-30	20,4	78,7	0,9	10,69	7,06	75
30-40	8,2	73,0	18,8	6,51	7,08	56
40-50	1,1	23,3	75,6	1,74	7,18	41
50-60	1,6	38,8	59,6	1,43	7,38	23
60-70	1,9	37,7	60,4	1,78	7,17	41
Média	16,6 ± 11,4	62,6 ± 19,3	20,8 ± 29,3	7,83 ± 4,17	7,0 ± 0,22	57 ± 39
CV (%)	69	31	141	53	3	68
Testemunho VEX (verão)						
0-3	14,8	78,3	6,9	12,50	6,94	10
3-6	17,5	75,4	7,1	13,41	7,03	-12
6-9	16,8	80,7	2,5	11,36	6,98	8
9-12	33,3	66,7	0	10,07	7,02	11
12-18	37,2	62,8	0	9,50	7,08	32
18-24	26,9	73,0	0,1	10,15	7,23	38
24-30	28,2	71,8	0	11,50	7,10	33
30-40	1,3	22,6	76,1	12,22	7,04	63
40-50	2,9	40,1	57,0	4,65	7,17	-5
50-60	1,5	26,1	72,4	1,71	7,11	10
60-70	1,1	27,6	71,3	2,16	7,15	63
Média	16,5 ± 13,6	56,8 ± 22,9	26,7 ± 34,1	9,02 ± 4,19	7,1 ± 0,1	23 ± 25
CV (%)	82	40	128	46	1	110
Testemunho VSB (verão)						
0-3	33,8	66,2	0	10,79	6,99	-25
3-6	29,4	70,6	0	11,90	6,85	39
6-9	36,7	63,3	0	11,50	6,82	37
9-12	38,2	61,8	0	10,27	6,97	-2
12-18	43,4	56,6	0	10,88	7,00	-34
18-24	16,4	83,1	0,5	12,16	6,98	-15
24-30	8,4	66,0	25,6	6,20	6,99	58
30-40	20,3	79,7	0	1,62	7,21	n.a.
40-50	0,9	21,5	77,6	1,14	6,94	n.a.
50-60	1,8	38,4	59,8	1,59	7,28	76
60-70	1,4	33,6	65,0	3,38	7,19	13
Média	21,0 ± 16,2	58,3 ± 19,4	20,8 ± 31,2	7,40 ± 4,64	7,02 ± 0,15	16 ± 38
CV (%)	77	33	150	63	2	235

n.a.: não analisado



encontraram variação irregular de pH (4,4 a 7,8) com a profundidade na coluna de sedimentos apenas em áreas com vegetação de mangue. Atribuíram o fato à aeração do substrato pelas raízes das plantas, cuja acidificação pode ser explicada pela oxidação de sulfetos.<sup>40</sup> No presente estudo, os sedimentos foram coletados a 50 m da vegetação, a qual não parece ter exercido influência significativa na variação dos parâmetros físico-químicos dos locais estudados, como mostraram os dados de pH relativamente homogêneos.

Ao contrário do pH, os resultados de Eh apresentaram variações irregulares dentre e entre os testemunhos estudados, com CV entre 68 e 235% (Tabela 1). As médias dos testemunhos coletados no verão (VEX =  $23 \pm 25$  mV e VSB =  $16 \pm 38$  mV) foram estatisticamente semelhantes (ANOVA,  $p < 0,05$ ), as quais diferiram daquela do testemunho de inverno ( $57 \pm 39$  mV – IEX). Isso sugere diferenças sazonais nos níveis redox do ambiente sedimentar do Rio Morroão, com valores mais redutores no verão. Os valores de Eh do presente estudo estão dentro do intervalo encontrado na Baía de Moreton, Austrália, cujos dados variaram entre  $-201$  e  $+260$  mV.<sup>41</sup>

### Sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM)

A distribuição vertical de AVS e SEM (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) nos testemunhos é apresentada na Tabela 2. Os valores de AVS ao longo dos perfis variaram bastante (CV entre 94 e 157%), com o maior intervalo de concentrações no perfil de inverno (IEX =  $0,36$  a  $31,90$   $\mu\text{mol g}^{-1}$ ), em contraste com os de verão (VEX =  $0,39$  a  $5,79$   $\mu\text{mol g}^{-1}$  e VSB =  $0,09$  a  $1,81$   $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). Comparando-se amostras da mesma profundidade, os valores de AVS variaram, em geral, na ordem IEX > VEX > VSB, sugerindo diferenças sazonais e tendência de predominância de maiores valores nos sedimentos susceptíveis à exposição atmosférica. Tais diferenças podem ser atribuídas à diversidade de microrganismos nos ambientes, que exercem papel importante na redução de sulfatos e formação de sulfetos. Estudos têm demonstrado que pode haver diferenças significativas entre a estrutura da comunidade microbiológica em região estuarina, como consequência da dinâmica das marés.<sup>42</sup>

O padrão da distribuição de AVS entre os perfis estudados foi similar, com baixos valores no topo (0-3 cm) e em profundidades superiores a 6 cm, em contraste com repentinos picos na profundidade de 3-6 cm (as maiores concentrações). Os valores baixos no topo podem ser atribuídos à exposição dos sedimentos mais superficiais à bio-irrigação (bioturbação) e às águas oxigenadas de superfície que causam oxidação aeróbica de sulfetos, diminuindo os níveis de AVS.<sup>26,43,44</sup> Este comportamento tem sido observado em outras regiões do Brasil<sup>40</sup> e Austrália,<sup>45</sup> embora incrementos do AVS com a profundidade frequentemente tenham sido observados em muitos locais.<sup>30,43</sup>

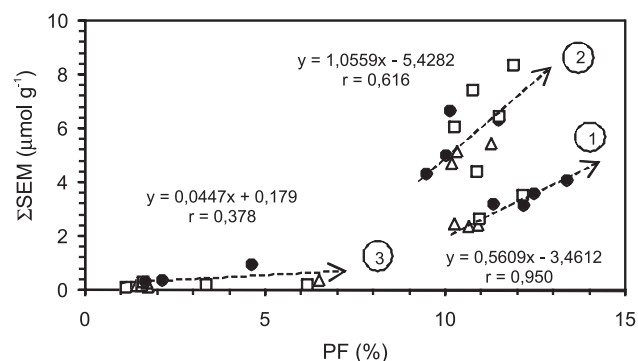
Os valores de concentração de AVS ao longo dos perfis sedimentares deste estudo não se correlacionaram com os dados de pH, Eh, granulometria ou com os níveis de matéria orgânica (perda ao fogo). A ausência de correlação com as duas últimas variáveis também foi verificada em sedimentos da Baía de Moreton, Austrália.<sup>41</sup>

Os resultados dos metais simultaneamente extraídos ( $\Sigma\text{SEM}$ ; Tabela 2) mostraram variações significativas (CV entre 63 e 97%) e concentrações mais elevadas nos sedimentos silte-argilosos mais ao topo dos perfis (Tabela 2). A maior contribuição média ao  $\Sigma\text{SEM}$  foi do Zn, com  $77,75\% \pm 4,87$ , seguido por Pb ( $8,81 \pm 4,15\%$ ), Cu ( $7,60 \pm 2,84\%$ ), Ni ( $5,51 \pm 2,80\%$ ) e Cd ( $0,28 \pm 0,15\%$ ). A contribuição do Hg ao  $\Sigma\text{SEM}$  foi muito pequena ( $<0,01$  a  $0,21\%$ ) e em algumas amostras a concentração estava abaixo do limite analítico do ICP OES ( $0,00025$   $\mu\text{mol g}^{-1}$ ).

As maiores concentrações de  $\Sigma\text{SEM}$  foram encontradas nos perfis

de verão, com intervalos de  $0,336$  a  $6,661$   $\mu\text{mol g}^{-1}$  no testemunho VEX (pico em 18-24 cm) e  $0,135$  a  $8,373$   $\mu\text{mol g}^{-1}$  no VSB (pico em 3-6 cm). O testemunho de inverno (IEX) mostrou valores menores ( $0,122$  a  $5,430$   $\mu\text{mol g}^{-1}$ , com pico em 12-18 cm).

Considerando todas as amostras dos testemunhos, as correlações não foram significativas ( $p < 0,05$ ) entre  $\Sigma\text{SEM}$  e as variáveis AVS ( $r = -0,03$ ), pH ( $r = -0,43$ ) e Eh ( $r = -0,15$ ). Por outro lado, a relação entre  $\Sigma\text{SEM}$  e PF foi significativa e positiva e projetou três linhas de regressão para diferentes intervalos de  $\Sigma\text{SEM}$  (Figura 1). Estas linhas de regressão têm clara relação com a textura dos sedimentos, cuja granulometria mais fina exerce forte controle sobre os níveis de matéria orgânica, conforme visto anteriormente. Nas amostras contidas nas situações 1, 2 e 3 (Figura 1) predominaram conteúdos de silte-argila com respectivas médias de  $88,2 \pm 24,3\%$ ,  $99,8 \pm 0,4\%$  e  $46,5 \pm 25\%$ . As situações 1 e 2 refletem os sedimentos mais bem selecionados do topo dos perfis, enquanto a situação 3 reflete os sedimentos mal selecionados da base das colunas sedimentares estudadas. Na situação 1, um coeficiente de correlação de  $0,95$  foi encontrado, considerando valores de PF  $\geq 9,5\%$  e o intervalo  $2,453 \leq \Sigma\text{SEM} \leq 4,049$   $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Para os mesmos níveis de PF e valores de  $\Sigma\text{SEM} > 4,049$   $\mu\text{mol g}^{-1}$  um coeficiente de correlação menor ( $r = 0,62$ ) foi calculado (situação 2). Os coeficientes angulares das retas de regressão destas correlações (Figura 1) foram diferentes e sugerem maior dependência entre a fração lábil de metais e PF na situação 2 (coeficiente angular =  $1,056$ ), em comparação à situação 1 (coeficiente angular =  $0,561$ ). Para valores de  $\Sigma\text{SEM} \leq 0,97$   $\mu\text{mol g}^{-1}$  (situação 3), a correlação desta variável com a PF não foi significativa em  $p < 0,05$  ( $r = 0,38$ ) e projetou uma inter-relação menos dependente (coeficiente angular =  $0,045$ ).



**Figura 1.** Relação entre perda ao fogo (PF em  $550^{\circ}\text{C}$ ) e somatório dos metais simultaneamente extraídos ( $\Sigma\text{SEM}$ ) em sedimentos de testemunhos de verão VSB (quadrados), VEX (círculos) e inverno IEX (triângulos). As equações das retas de regressão e os respectivos coeficientes de correlação ( $r$ , significativos em  $p < 0,05$  apenas nos casos 1 e 2) também são mostrados

### Relação SEM - AVS nos sedimentos e potencial de biodisponibilidade de metais

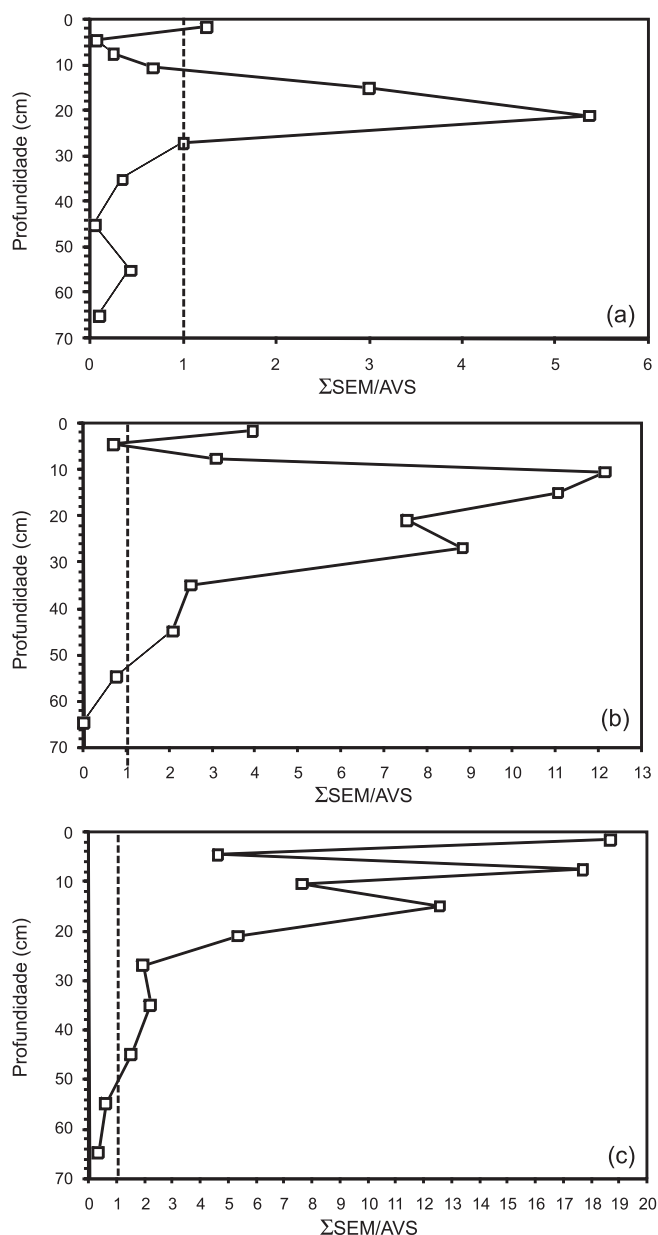
As relações entre as concentrações molares de  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  para os testemunhos estudados são mostradas na Figura 2. Considerando a inexistência de potencial de biodisponibilidade<sup>27,46</sup> de Hg, Cu, Pb, Cd, Zn e Ni quando a razão molar  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$  se encontra  $< 1$ , foram verificados sete pontos de profundidades no testemunho IEX que satisfazem essa condição (Figura 2a). Tal relação foi menos frequente ao longo dos testemunhos VEX (3 pontos) e VSB (2 pontos) (Figuras 2b-c).

A relação  $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} < 1$  é uma proposta estequiometricamente determinada para prever a não biodisponibilidade potencial de metais, onde os sulfetos reativos (AVS) em excesso reagem com os

**Tabela 2.** Concentrações ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) de sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (somatório de Hg, Pb, Cu, Cd, Zn, Ni =  $\Sigma\text{SEM}$ ) no extrato HCl 6 mol L<sup>-1</sup> ao longo dos testemunhos sedimentares investigados (IEX=inverno; VEX e VSB = verão)

	Profundidade (cm)	AVS	Hg*	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni	$\Sigma\text{SEM}$
IEX	0-3	2,121	0,00096	0,219	0,282	0,0097	1,987	0,173	2,671
	3-6	31,897	0,00093	0,190	0,230	0,0090	1,818	0,169	2,417
	6-9	9,550	0,00128	0,672	0,164	0,0094	1,528	0,080	2,453
	9-12	7,610	0,00162	0,562	0,332	0,0122	4,021	0,227	5,154
	12-18	1,810	0,00268	0,397	0,386	0,0105	4,454	0,181	5,430
	18-24	0,880	0,00230	0,420	0,322	0,0124	3,754	0,219	4,727
	24-30	2,350	0,00372	0,233	0,141	0,0070	1,868	0,127	2,376
	30-40	1,020	0,00077	0,028	0,019	0,0016	0,283	0,032	0,364
	40-50	5,184	0,00029	0,022	0,021	0,0009	0,230	0,015	0,290
	50-60	0,360	<0,00025	0,011	0,013	0,0008	0,119	0,016	0,160
	60-70	1,170	<0,00025	0,006	0,009	0,0004	0,097	0,009	0,122
	Média	5,814 $\pm$ 9,155	0,00135 $\pm$ 0,00115	0,251 $\pm$ 0,234	0,174 $\pm$ 0,144	0,007 $\pm$ 0,005	1,833 $\pm$ 1,624	0,113 $\pm$ 0,086	2,379 $\pm$ 2,026
CV (%)	157	85	93	83	71	89	76	85	
VEX	0-3	0,905	<0,00025	0,238	0,350	0,0050	2,826	0,145	3,564
	3-6	5,791	<0,00025	0,274	0,409	0,0054	3,206	0,154	4,049
	6-9	1,036	0,00036	0,619	0,347	0,0066	2,128	0,099	3,200
	9-12	0,411	<0,00025	0,394	0,818	0,0069	3,541	0,230	4,990
	12-18	0,393	<0,00025	0,343	0,718	0,0087	3,045	0,226	4,340
	18-24	0,885	<0,00025	0,696	0,506	0,0124	5,255	0,191	6,661
	24-30	0,718	<0,00025	0,480	0,482	0,0185	5,163	0,191	6,334
	30-40	1,267	<0,00025	0,280	0,216	0,0223	2,508	0,143	3,169
	40-50	0,468	<0,00025	0,092	0,050	0,0057	0,776	0,047	0,970
	50-60	0,434	<0,00025	0,029	0,017	0,0005	0,276	0,014	0,336
	60-70	n.a.	<0,00025	0,026	0,022	0,0005	0,288	0,019	0,355
	Média	1,231 $\pm$ 1,630	0,00015 $\pm$ 0,00007	0,316 $\pm$ 0,223	0,358 $\pm$ 0,269	0,008 $\pm$ 0,007	2,637 $\pm$ 1,715	0,133 $\pm$ 0,078	3,452 $\pm$ 2,185
CV (%)	132	49	71	75	88	65	59	63	
VSB	0-3	0,398	0,00025	0,728	0,478	0,0098	5,995	0,226	7,437
	3-6	1,807	0,00041	0,628	0,747	0,0133	6,700	0,285	8,373
	6-9	0,366	0,00028	0,425	0,406	0,0119	5,425	0,208	6,475
	9-12	0,798	0,00041	0,478	0,381	0,0122	4,991	0,231	6,094
	12-18	0,353	0,00090	0,346	0,295	0,0138	3,569	0,215	4,439
	18-24	0,665	0,00143	0,339	0,207	0,0234	2,833	0,149	3,552
	24-30	0,107	<0,00025	0,017	0,010	0,0004	0,161	0,017	0,205
	30-40	0,142	<0,00025	0,027	0,016	0,0004	0,222	0,048	0,313
	40-50	0,089	<0,00025	0,008	0,006	0,0004	0,114	0,006	0,135
	50-60	0,329	<0,00025	0,009	0,010	0,0004	0,152	0,023	0,194
	60-70	0,667	<0,00025	0,012	0,017	0,0004	0,170	0,018	0,218
	Média	0,505 $\pm$ 0,512	0,00039 $\pm$ 0,00042	0,274 $\pm$ 0,272	0,234 $\pm$ 0,250	0,008 $\pm$ 0,008	2,757 $\pm$ 2,691	0,130 $\pm$ 0,108	3,403 $\pm$ 3,311
CV (%)	94	107	99	107	100	98	83	97	

\*Quando <0,00025  $\mu\text{mol g}^{-1}$  (limite do ICP OES = 0,05 mg kg<sup>-1</sup>), adotou-se 0,00025/2 nos cálculos da média, do desvio padrão e do coeficiente de variação (CV)



**Figura 2.** Relações entre as concentrações molares de  $\Sigma$ SEM (metais simultaneamente extraídos) e AVS (sulfetos volatilizados por acidificação) para os testemunhos de inverno IEX (a), e os de verão VEX (b) e VSB (c). Efeitos adversos ou impactos nos organismos expostos não são esperados, em geral, quando os sedimentos satisfazem a relação  $\Sigma$ SEM/AVS  $\leq 1$

cátions de metais e formam sulfetos insolúveis, tornando-os indisponíveis para a biota.<sup>12,27,47,48</sup> Entretanto, a relação  $\Sigma$ SEM/AVS  $> 1$  pode ser um alerta do potencial de biodisponibilidade de metais em ambientes estuarinos, ao revelar que uma importante fase de fixação dos metais aos sedimentos (os sulfetos reativos – AVS) está saturada. Neste sentido, este estudo revelou um perigo maior de disponibilidade de metais à biota nos sedimentos particularmente de verão, independente de estarem expostos à atmosfera (testemunho VEX) ou permanentemente protegidos (submerso; testemunho VSB).

## CONCLUSÕES

Os resultados mostram a existência de diferenças sazonais nos níveis de AVS e SEM nos sedimentos do estuário do Rio Morrão. No

inverno, devido às maiores concentrações de AVS, especialmente nas camadas mais superficiais do perfil sedimentar, verificou-se maior retenção dos SEM. Para os sedimentos coletados no verão foi possível verificar menores valores de AVS e maiores concentrações de SEM, sugerindo uma menor participação dos sulfetos reativos na fixação dos metais aos sedimentos. Não foi encontrada diferença na participação do AVS no controle da biodisponibilidade entre os ambientes onde os sedimentos durante a menor maré permanecem expostos à atmosfera e onde os sedimentos permanecem permanentemente submersos.

Este estudo também revelou que o ambiente neutro favorece a formação e a estabilidade de AVS no estuário e não foi observada relação clara entre a textura dos sedimentos ou matéria orgânica com a concentração destes monossulfetos. Para os conteúdos de SEM, verificou-se ausência de sua relação direta com o pH e as condições redox. Por outro lado, a matéria orgânica e a fração mais fina dos sedimentos mostraram ser os principais fatores controladores da distribuição dos metais simultaneamente extraídos nas colunas de sedimento. O papel do AVS no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados do estuário do Rio Morrão é limitado, especialmente no verão, havendo pouca variação entre o sedimento exposto e o sedimento submerso. Considerando os monossulfetos como as principais fases controladoras do potencial de biodisponibilidade de metais em estuários, os sedimentos estudados apresentam perigo à biota ali existente.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro (processo nº 04/00059-6), ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado ao primeiro autor e aos dois revisores, pelas sugestões e críticas no trabalho original.

## REFERÊNCIAS

- Hartwell, S. I.; Dawson, C. E.; Durell, E. Q.; Alden, R. W.; Adolphson, P. C.; Wright, D. A.; Coelho, G. M.; Magee, J. A.; *Ecotoxicology* **1998**, *7*, 19.
- Han, J.; Ma, D.; Quan, X.; Wang, J.; Yan, Q.; *Hydrobiologia* **2005**, *541*, 149.
- Warnken, K. W.; Gill, G. A.; Griffin, L. L.; Santschi, P. H.; *Mar. Chem.* **2001**, *73*, 215.
- Myers, N.; Mittermeier, R. A.; Mittermeier, C. G.; Fonseca, G. A. B.; Kent, J.; *Nature (London, U. K.)* **2000**, *403*, 853.
- Secretaria de Economia e Planejamento do Estado de São Paulo, *Região Metropolitana da Baixada Santista*, SEP-SP: São Paulo, 2007.
- Lemos, M. C. M.; *J. Environ. Dev.* **1998**, *7*, 60.
- Navas-Pereira, D. N.; *Anais do 1º Seminário por Poluição por Metais Pesados*, Brasília, Brasil, 1980; Tommasi, L. R.; *Tese de Livre-Docência*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1979; Tommasi, L. R.; *Ciência e Cultura* **1985**, *37*, 996.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 753; Hortellani, M. A.; Sarkisa, J. E. S.; Bonetti, J.; Bonetti, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1140; Siqueira, W. G.; Braga, E. S.; Pereira, S. F. P.; Silva, E.; *Rev. Esc. Minas* **2005**, *58*, 309.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; Machado, W.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 256.
- Boldrini, C. V.; Navas-Pereira, D.; *Ambiente* **1987**, *1*, 118.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental; *O sistema estuarino de Santos e São Vicente*, CETESB: São Paulo, 2001.
- Lee, B. G.; Griscom, S. B.; Lee, J. S.; Choi, H. J.; Koh, C. H.; Luoma, S. N.; Fisher, N. S.; *Science (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *287*, 282.
- Lau, S. S. S.; *Water Res.* **2000**, *34*, 387.
- Almeida, F. F. M.; Carneiro, C. D. R.; *Rev. Bras. Geocienc.* **1998**, *28*, 135.

15. Klumpp, A.; Domingos, M.; Klumpp, G.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *192*, 219.
16. Couto, J. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
17. Nordstrom, D. K.; Wilde, F. D.; *Reduction-Oxidation Potential (Electrode Method)*. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, 2005, book 9.
18. Sutherland, R.; *Hydrobiologia* **1998**, *389*, 153.
19. Van Griethuysen, C.; Lange, H. J.; Van den Heuij, M.; Bies, S. C.; Gillissen, F.; Koelmans, A. A.; *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 632.
20. Roussiez, V.; Ludwig, W.; Mònaco, A.; Probst, J. L.; Bouloubassi, I.; Buscail, R.; Saragoni, G.; *Cont. Shelf Res.* **2006**, *26*, 1843.
21. Allen, H. E.; Fu, G.; Deng, B.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, *12*, 1441.
22. Machado, W.; Carvalho, M. F.; Santelli, R. E.; Maddock, J. E. L.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*, 89.
23. Ankley, G. T.; Di Toro, D. M.; Hansen, D. J.; Berry, W. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1996**, *15*, 2056.
24. Pesch, C. E.; Hansen, D. J.; Boothman, W. S.; Berry, W. J.; Mahony, J. D.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1995**, *14*, 129.
25. Haines, T. A.; May, T. W.; Finlayson, R. T.; Mierzykowski, S. E.; *Environ. Monit. Assess.* **2003**, *86*, 211.
26. Yu, K. C.; Tsai, L. J.; Chen, S. H.; Ho, S. T.; *Water Res.* **2001**, *35*, 4086.
27. McGrath, A.; Paquin, P. R.; Di Toro, D. M.; *Fact sheet on environmental risk assessment*, Nº 10; International Council on Mining and Metals: London, 2002.
28. Carvalho, M. F. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2001.
29. <http://www.epa.gov/iris/subst/0277.htm#1.A.>, acessada em Abril 2005.
30. Fang, T.; Li, X.; Zhang, G.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2005**, *61*, 420.
31. Di Toro, D. M.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1487.
32. Chapman, P. M.; Wang, F. Y.; Janssen, C.; Persoone, G.; Allen, H. E.; *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1998**, *55*, 2221.
33. Helland, A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *126*, 339.
34. Heiri, O.; Lotter, A. F.; Lemcke, G.; *J. Paleolimn.* **2001**, *25*, 101.
35. Dalmacija, B.; Prica, M.; Ivancev-Tumbas, I.; Van der Kooij, A.; Roncevic, S.; Krcmar, D.; Bikit, I.; Teodorovic, I.; *Environ. Int.* **2006**, *32*, 606.
36. Muniz, P.; Venturini, N.; Gómez-Erache, M.; *Braz. J. Biol.* **2004**, *64*, 103.
37. Cuzzuol, G. R. F.; Campos, A.; *Rev. Bras. Bot.* **2001**, *24*, 227.
38. Otero, X. L.; Macias, F.; *Environ. Pollut.* **2002**, *120*, 183.
39. Migon, C.; Mori, C.; *Hydrobiologia* **1999**, *392*, 81.
40. Otero, X. L.; Ferreira, T. O.; Vidal-Torrado, P.; Macías, F.; *Appl. Geochem.* **2006**, *21*, 2171.
41. Burton, E. D.; Phillips, I. R.; Hawker, D. W.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, *50*, 589.
42. Mußmann, M.; Ishii, K.; Rabus, R.; Amann, R.; *Environ. Microbiol.* **2005**, *7*, 405; Rooney-Varga, J.; Devereux, R.; Evans, R. S.; Hines, M. E.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 3895.
43. Campana, O.; Rodríguez, A.; Blasco, J.; *Cienc. Mar.* **2005**, *31*, 135.
44. Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Berry, W. J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1996**, *15*, 2168.
45. Burton, E. D.; Bush, R. T.; Sullivan, L. A.; *Chemosphere* **2006**, *64*, 1421.
46. Hinkey, L. M.; Zaidi, B. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, *54*, 180.
47. Cooper, D. C.; Morse, J. W.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 1076.
48. Meyer, S. F.; Gersberg, R. M.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1997**, *59*, 113.