



ÉRICO CASARE NIZOLI

**PARTIÇÃO MULTI-ELEMENTAR TEMPO-ESPACIAL NA INTERFACE
ÁGUA INTERSTICIAL–SEDIMENTO EM ESTUÁRIO TROPICAL IMPACTADO E
PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE METAIS EM
ÁGUAS SALINAS**

Campinas
2013



NÚMERO: 462/2013

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

ÉRICO CASARE NIZOLI

**PARTIÇÃO MULTI-ELEMENTAR TEMPO-ESPACIAL NA INTERFACE ÁGUA
INTERSTICIAL–SEDIMENTO EM ESTUÁRIO TROPICAL IMPACTADO E
PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE METAIS EM
ÁGUAS SALINAS**

ORIENTADOR: WANILSON LUIZ SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Ciências na área de Geologia e Recursos Naturais.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO CASARE NIZOLI
E ORIENTADO PELO PROF. DR WANILSON LUIZ SILVA**

**Campinas
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

N658p	<p>Nizoli, Erico Casare, 1983- Partição multi-elementar tempo-espacial na interface água intersticial-sedimento em estuário tropical impactado e procedimentos químico-analíticos para análise de metais em águas salinas / Erico Casare Nizoli-- Campinas,SP.: [s.n.], 2013.</p> <p>Orientador: Wanilson Luiz Silva. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Contaminação. 2. Sedimentos (Geologia). 3. Metais. 4. Estuários. I. Silva, Wanilson Luiz, 1965- II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.</p>
-------	---

Informações para a Biblioteca Digital

Título em inglês: Multi-elemental partition temporal and spatial in interface pore water – sediment in impacted estuary tropical and analytical procedures for the analysis of metals in saline water.

Palavras-chaves em inglês:

Contamination
Sediments (Geology)
Metals
Estuaries

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Wanilson Luiz Silva (Orientador)
Denis Moledo de Souza Abessa
Jefferson Mortatti
Sueli Yoshinaga Pereira
Wilson Thadeu Valle Machado

Data da defesa: 31/01/2013

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNICAMP

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

AUTOR: Érico Casare Nizoli

“Partição multi-elementar tempo-espacial na interface água intersticial-sedimento em estuário tropical impactado e procedimentos químico-analíticos para análise de metais em águas salinas

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

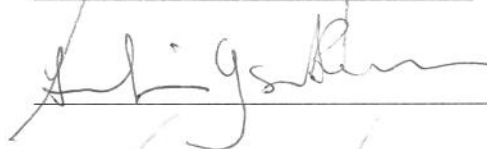
Aprovado em: 31 / 01 / 2013

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva


_____-Presidente

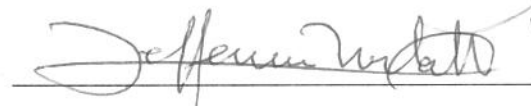
Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira



Prof. Dr. Denis Moledo de Souza Abessa



Prof. Dr. Jefferson Mortatti



Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado



Campinas, 31 de janeiro de 2013.

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 nº 08-11511-8) no qual este trabalho esteve integrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) 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, à prof^a. Dr^a. Jacinta Enzweiler e ao Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba por compartilharem seus valiosos conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Xose Luis Otero da Universidad de Santiago de Compostela (USC) pelo apoio e ensinamentos durante e depois dos trabalhos desenvolvidos nos laboratórios do Departamento de Edafología y Química Agrícola da USC.

À SPG (IG – UNICAMP), em especial à Valdirene Pinotti e à Gorete Bernardelli, por serem sempre tão gentis e solícitas.

À Maria Vendemiatto, Dalito Silva e Lúcia Carvalho pelo apoio nos laboratórios do IG – UNICAMP.

À Margareth Navarro do Laboratório de Geoquímica Analítica (IG – UNICAMP) pelos ensinamentos e parceria no trabalho de extração em fase sólida.

Aos colegas Marcel Fantin, Veridiana Campaner, Aloísio Cotta, Carolina Stolfi, Tehra Mendonça, Patrícia Lopes, Geraldo Sampaio, Alice Bosco, Sergio Komati, Elisa Boin Gisele Witt e Renato Santos pelo convívio acadêmico.

Aos alunos de iniciação científica Saulo Paternost, Renato Handy, Felipe Canavez e Fernanda Oliveira pela ajuda no laboratório.

Ao SAISP – Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica, em especial à Cristiane Andrioli pelo fornecimento dos dados de chuvas da região de Cubatão.

Aos colegas da Floresta Estadual de Assis (Instituto Florestal/SP), em especial à pesquisadora Eliane Akiko Honda pelo apoio durante todo o trabalho.

Ao meu pai pelo apoio e incentivo constante.

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

À minha esposa Maria Cláudia pelas revisões, traduções, apoio, ajuda e carinho em todas as etapas da construção deste trabalho.

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

Érico Casare Nizoli

Nascido em Assis/SP no dia 15 de outubro de 1983. Graduou-se em Química Industrial em 2004 na Fundação Educacional do Município de Assis. Nesta mesma instituição atuou no Centro de Pesquisa em Ciência de 1999 a 2004. De 2004 até a presente data participa como colaborador em projetos de pesquisas da Floresta Estadual de Assis do Instituto Florestal do Estado de São Paulo. Em 2007 recebeu o título de Mestre em Geociências com a defesa da dissertação *Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)*, no Instituto de Geociências (IG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) sob orientado do Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva. Neste mesmo ano (2007) ingressou no Doutorado em Ciências, do programa de pós-graduação em Geociências do IG - UNICAMP sob orientação do mesmo professor.

Em 2011, sob orientação do Prof. Dr. Xose Luis Otero, atuou nos projetos de pesquisas *Active layer contribution to water chemistry and sedimentation in limnopolar lake (Byers Peninsula, Livingston Island, Antarctica)* e *Monitorización de los procesos biogeoquímicos en las lagunas litorales en relación con su calidad ambiental y respuesta al cambio climático* no Departamento de Edafología y Química Agrícola da Universidad de Santiago de Compostela.

Foi professor do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza (CEETEPS) (2004 – 2005, 2007) e professor PED responsável pelas disciplinas *Química Aplicada à Construção Civil* e *Construção e Meio Ambiente* da Faculdade de Tecnologia (FT) da UNICAMP (2009 – 2011). Foi vice-presidente do Conselho Municipal de Meio Ambiente do município de Assis/SP (2007 – 2008) e membro do Comitê da Bacia Hidrográfica do Médio Paranapanema.

Recebeu em 2004 o premio de melhor iniciação científica do Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Possui 21 trabalhos científicos apresentados em eventos nacionais e internacionais (resumos, resumos expandidos e trabalhos completos) e 9 artigos publicados em periódicos como *Environmental Geochemistry and Health*, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, *Química Nova* e *Geoderma*. Atualmente é revisor dos periódicos *Soil & Sediment Contamination*, *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* e *Águas Subterrâneas*.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PARTIÇÃO MULTI-ELEMENTAR TEMPO-ESPACIAL NA INTERFACE ÁGUA INTERSTICIAL–SEDIMENTO EM ESTUÁRIO TROPICAL IMPACTADO E PROCEDIMENTOS QUÍMICO-ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE METAIS EM ÁGUAS SALINAS

RESUMO

Tese de Doutorado

Érico Casare Nizoli

Durante as últimas décadas, efluentes industriais têm sido lançados no sistema estuarino de Santos–Cubatão, onde os rios Cubatão e Morrão são os principais receptores das descargas industriais. Diversos estudos foram realizados nos sedimentos do rio Morrão, já sendo bem conhecida a geoquímica da concentração total dos elementos neste ambiente. Os elevados níveis de ferro e fósforo de origem antrópica nestes sedimentos colocam este ambiente em um patamar científico cujos processos físico-químicos dominantes ainda são desconhecidos. No presente estudo, buscou-se identificar os processos que ocorrem na partição água intersticial–sedimentos em ambientes estuarinos impactados e o papel que a alta concentração de ferro e fósforo desempenha na variabilidade geoquímica tempo-espacial desta partição. Para tanto, foram investigados a dinâmica multi-elementar nos sedimentos, nas águas intersticiais, características físico-químicas, matéria orgânica, sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM), granulometria e mineralogia mensalmente durante o período de onze meses, em dois ambientes do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão. Adicionalmente, foi desenvolvido um dispositivo para amostragem temporal de água intersticial por equilíbrio difusivo com sistema de coleta de amostra/recarga e uma proposta de mini-coluna para extração em fase sólida para a determinação de metais por ICP-MS em águas salinas. Os resultados obtidos demonstraram que o amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo proposto neste estudo é adequado para o emprego em trabalhos onde se pretende coletar temporalmente água intersticial sem perturbar os sedimentos e onde há a necessidade de um maior volume de amostra, o que não pode ser conseguido empregando amostradores apresentados pela literatura com funcionamento semelhante. Os dados do estudo sobre extração em fase sólida para determinação de metais em águas salinas por ICP-MS demonstraram que a mini-coluna com resina quelante proposta neste trabalho é eficaz em remover a matriz salina, apresentando precisão e exatidão adequadas aos níveis de analito presentes nas amostras. Já os resultados obtidos no estudo sobre a partição água intersticial–sedimentos em ambientes estuarinos impactados mostraram a existência de variações geoquímicas espaço-temporais para elementos maiores, menores e traços nos sedimentos. Assinaturas geoquímicas discriminantes foram observadas entre as populações de amostras VG (sedimentos expostos durante menor maré – borda do canal) e CN (sedimentos permanentemente submersos). Foi observado ainda que os elementos estudados se agrupam (análise de componente principal – PCA) de acordo com três fontes distintas (natural, indústrias siderúrgica e de fertilizantes). Variação espacial e temporal também foi identificada para a água intersticial, indicando que a autigênese de vivianita e magnetita estão entre os principais fatores controladores dos metais na água intersticial nos diferentes ambientes. Fases secundárias sulfetos (AVS) também exercem ação controladora dos metais na interface sedimento–água intersticial. Contudo, magnetita e vivianita apresentam-se como importantes retentores de metais na fase sólida, cuja cristalização autigênica é decorrente de introdução antrópica de Fe e P em grande escala no ambiente sedimentar do estuário do rio Morrão.

Palavras chaves: Contaminação, água intersticial, retentores de metais



UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCE

**MULTI-ELEMENTAL PARTITION TEMPORAL AND SPATIAL IN INTERFACE
PORE WATER – SEDIMENT IN IMPACTED ESTUARY TROPICAL AND
ANALYTICAL PROCEDURES FOR THE ANALYSIS OF METALS IN SALINE
WATER**

ABSTRACT

Tese de Doutorado

Érico Casare Nizoli

During the last decades, industrial effluents have been discharged into the estuary of Santos-Cubatão, where Cubatão and Morrao rivers are the main receivers of industrial discharges. Several studies were made in sediments of Morrao river, being already well known the geochemistry of the total concentration of the elements in this environment. The high levels of iron and phosphorus of anthropogenic origin in sediments, putting the environment on a scientific level in which dominant physical and chemical processes are still unknown. In the present study, we sought to identify the processes that occur in the pore water-sediment partition in estuaries impacted and the role that the high concentration of iron and phosphorus plays in the time and spatial geochemical variability. Therefore, we investigated the multi-elemental dynamics in sediments, interstitial waters, physico-chemical, organic matter, AVS and SEM, particle size and mineralogy, monthly, during the period of eleven months, in two places of Morrao river, Santos-Cubatão estuarine system. Additionally, we developed a device for temporal sampling of interstitial water by diffusive equilibrium system with sampling/recharging and a proposal for a mini-column for solid phase extraction for the determination of metals by ICP-MS in saline waters. The results showed that the pore water sampler for diffusive equilibrium proposed in this study is suitable for employment in investigations where it is necessary to collect temporally pore water without disturbing sediment and when there is a need for a larger sample volume, which can not be achieved by employing samplers presented in the literature that operate similarly. Data from the study of solid phase extraction for the determination of metals in saline waters by ICP-MS showed that the mini-chelating resin column proposed in this study is effective in removing the salt matrix, with adequate accuracy and precision levels of analyte present the samples. Since the results obtained in the study of the pore water-sediment partition in estuaries impacted showed the existence of spatial and temporal geochemical variations for major, minor and trace elements in sediments. Discriminant geochemical signatures were also observed among the sample populations VG (sediments exposed during low tide - canal edge) and CN (permanently submerged sediments). It was also observed that the studied elements are grouped (Principal component analysis – PCA) according to three separate sources (natural, steel and fertilizer industries). Spatial and temporal variation was also identified for the interstitial water, indicating that the authigenesis of vivianite and magnetite are the main controlling factors of metals in the pore water in different environments. Secondary sulfide phases (AVS) also exert controlling metals in the interface sediment-pore water. However, magnetite and vivianite present themselves as important scavengers of metals, which authigenic crystallization is due to anthropogenic introduction of Fe and P large-scale sedimentary environment in the Morrao estuary.

Keywords: contamination, pore water, metal scavengers

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO.....	01
1.1.	Objetivos.....	04
1.1.1.	Objetivo geral.....	04
1.1.2.	Objetivos específicos.....	04
1.2.	Estrutura da tese.....	05
2.	PARTIÇÃO MULTI-ELEMENTAR TEMPORAL/ESPACIAL NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA INTERSTICIAL EM SEDIMENTOS IMPACTADOS DE ESTUÁRIO TROPICAL.....	07
2.1.	Introdução.....	07
2.2.	Materiais e métodos.....	09
2.2.1.	Área de estudo.....	09
2.2.2.	Amostragem.....	10
2.2.3.	Procedimentos analíticos.....	13
2.3.	Resultados e discussão.....	15
2.3.1.	Granulometria dos sedimentos.....	15
2.3.2.	pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) da água intersticial dos sedimentos.....	17
2.3.3.	Elementos maiores, menores e matéria orgânica nos sedimentos.....	20
2.3.4.	Mineralogia dos sedimentos da área de estudo.....	28
2.3.5.	Elementos-traço nos sedimentos.....	33
2.3.6.	Geoquímica de água intersticial dos sedimentos.....	46
2.3.7.	Sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM).....	58

3.	TÉCNICA DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS ESTUARINOS POR EQUILÍBRIO DIFUSIVO: PROPOSTA DE DISPOSITIVO E MECANISMO DE OPERAÇÃO.....	63
3.1.	Introdução.....	63
3.2.	Materiais e métodos.....	64
3.2.1.	Construção do amostrador.....	64
3.2.2.	Processo de amostragem e recarga.....	66
3.2.3.	Volume de amostragem-recarga e mistura na câmara de diálise.....	66
3.2.4.	Equilíbrio entre a água interna (câmara de diálise) e externa (intersticial).....	68
3.3.	Resultados e discussão.....	69
3.3.1.	Volume de amostragem-recarga e mistura na câmara de diálise.....	69
3.3.2.	Equilíbrio entre as águas interna (câmara de diálise) e externa (intersticial).....	70
4.	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA EMPREGANDO RESINA QUELANTE EM MINI-COLUNA PARA DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE METAIS POR ICP-MS EM ÁGUAS SALINAS.....	77
4.1.	Introdução.....	77
4.2.	Materiais e métodos.....	79
4.2.1.	Resina utilizada para extração em fase sólida e seu preparo.....	79
4.2.2.	Procedimentos de extração em fase sólida e determinações analíticas.....	79
4.3.	Resultados e discussão.....	81
4.3.1.	Extração em fase sólida, adequações dos procedimentos e resultados.....	81
4.3.2.	Precisão e exatidão do procedimento de extração em fase sólida.....	89
5.	CONCLUSÕES.....	93
6.	REFERÊNCIAS.....	97

ANEXO I.....	107
ANEXO II.....	117
ANEXO III.....	137

1. APRESENTAÇÃO

Estuários são áreas de transição entre os ambientes terrestre, fluvial e marinho. É 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. Os manguezais são ecossistemas importantes encontrados nas costas tropicais e subtropicais, cobrindo aproximadamente $1,7 \times 10^5 \text{ km}^2$ ao longo das linhas litorâneas do mundo (Valiela *et al.* 2001). Regiões estuarinas são áreas também densamente povoadas. Estima-se que 37% da população mundial vivam a menos de 100 km da costa (Valiela *et al.* 2001).

Historicamente, áreas estuarinas recebem grandes aportes de contaminantes. Consequentemente, muitos desses ambientes se tornaram importantes receptores de nutrientes, contaminantes orgânicos e inorgânicos. Entre estes poluentes, os metais têm recebido atenção significativa devido aos efeitos adversos que eles provocam em longo prazo sobre o ambiente (Jingchun *et al.* 2010). Contaminantes antrópicos lançados em corpos receptores estuarinos podem causar efeitos prejudiciais nos ecossistemas locais. Os contaminantes, quando acima de determinados valores limiares, podem levar à perda de espécies, restrições à pesca e restrições alimentares de frutos do mar coletados no local (Lepand *et al.* 2010).

A capacidade dos sedimentos estuarinos de acumular ao longo do tempo baixas concentrações dos metais presentes na água torna-os importantes marcadores ecotoxicológicos, sendo a geoquímica de sedimentos uma indispensável ferramenta na avaliação dos impactos antrópicos (Hartwell *et al.* 1998, Han *et al.* 2005). Adicionalmente, uma vez contaminados, os sedimentos representam uma fonte latente de elementos-traço para o ambiente (Warnken *et al.* 2001), mesmo após a eliminação das fontes de emissão.

Os efeitos adversos à saúde provocados por metais vêm sendo registrados por diversas pesquisas. Gastaldo *et al.* (2007) demonstram danos ao DNA em células humanas exposta ao Pb, indicando propensão ao câncer. Hamilton *et al.* (1998) apresentam a base molecular para a carcinogênese induzida por exposição ao cromo e arsênio. Sankpal *et al.* (2012) discutem que metais como cromo, níquel e arsênio causam mutações através da indução de danos no DNA das células e são conhecidos pelo seu efeito carcinogênico. Adicionalmente, chumbo, arsênio e

mercúrio também figuram 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).

Embora a análise da concentração total de metais nos sedimentos seja importante para dar uma visão global da contaminação, muitos estudos mostraram que esta medida é insuficiente para demonstrar particularidades do comportamento destes contaminantes no ambiente, como a dinâmica da precipitação, solubilização, ligantes químicos, dentre outras. Por isso é importante distinguir e quantificar as diferentes formas que estes metais se apresentam nos sedimentos, incluindo os metais solubilizados na água intersticial, para que seja estimada sua mobilidade (Bacon & Davidson 2008, Arain *et al.* 2009, Yu *et al.* 2010).

Os protocolos de extração, apesar de algumas limitações e desvantagens, fornecem uma abordagem para revelar a afinidade dos metais com a fase sólida nos sedimentos e demonstrar sua mobilidade (Bacon & Davidson 2008, Yu *et al.* 2010). Um dos protocolos de extração química que pode ser utilizado para estudar a mobilidade dos metais em sedimentos de estuário é a avaliação da razão molar entre os sulfetos volatilizados por acidificação ou *acid volatile sulfide* (AVS) e os metais simultaneamente extraídos ou *simultaneously extracted metals* (SEM) (Di Toro *et al.* 1990). Quando o somatório das concentrações molares de SEM for menor que a concentração molar de AVS não se deve esperar disponibilidade desses elementos (Di Toro *et al.* 1990, Allen *et al.* 1993, USNAVFAC 2000). Quando a concentração total de SEM é maior que a concentração de AVS, a fração adicional dos metais pode estar presente no ambiente na forma dissolvida.

Alguns autores (*e.g.* Deaver & Rodges 1996, Hare & Tessier 1996) demonstraram a existência de correlação entre a concentração de metais livres na água intersticial e a sua toxicidade a organismos bentônicos, tanto em experimentos de laboratório quanto experimentos *in situ*. Para Dunn *et al.* (2003) a espécie lábil que está presente na água intersticial pode representar a fração biodisponível do metal. Porém Hinkey & Zaidi (2007) apontam que uma das limitações das diretrizes numéricas para qualidade de sedimentos (*Numerical sediment quality guidelines – SQGs*), onde o protocolo AVS–SEM está incluso, é que estes modelos foram testados e validados com dados de áreas de clima temperado, podendo não ser exato para áreas que possuem outros climas, como o tropical.

Apresentando clima predominantemente tropical a subtropical (Braga *et al.* 2000) e caracterizado por uma precipitação anual média de 2500 mm e temperaturas médias 25 °C (Klumpp *et al.* 1996), o sistema estuarino de Santos–Cubatão no sudeste brasileiro já foi considerado um dos cenários costeiros mais seriamente contaminados do mundo (Adams 1991). Durante as últimas décadas, efluentes industriais têm sido lançados neste 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 influência de uma siderúrgica e de seu porto, e de uma área de armazenamento (ao ar livre) de uma indústria de fertilizantes a qual também está associado um porto. Estes portos recebem matéria prima (*e.g.* minérios de ferro e fosfático) e escoam produtos industriais, como aço e fertilizantes fosfatados (Luiz–Silva *et al.* 2008).

Diversos estudos foram realizados nos sedimentos do rio Morrão nos últimos dez anos, já sendo bem conhecida a geoquímica da concentração total dos elementos-traço neste ambiente (*cf.* Luiz–Silva *et al.* 2002, 2006, 2008; Nizoli & Luiz–Silva 2009, 2012; Berno 2010; Gonçalves *et al.* 2012). Tais trabalhos evidenciaram níveis anômalos de diversos elementos químicos como, por exemplo, Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Hg, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr que apresentaram fatores de enriquecimento >2 (Berno 2010). Além da presença de contaminação multi-elementar, destaca-se nos sedimentos do rio Morrão elevadas concentrações antrópicas de ferro total (20,36% – Berno 2010; 33,86% – Nizoli 2007 e 36,6% – Gonçalves *et al.* 2012) e fósforo total (1,58% – Gonçalves *et al.* 2012; 1,61% – Berno 2010). Os níveis de background geoquímico relatados para os sedimentos da mesma área foram de $4,69 \pm 0,12\%$ para Fe e $0,073 \pm 0,006\%$ para P (Luiz–Silva *et al.* 2008). Os elevados níveis de ferro e fósforo de origem antrópica nos sedimentos rio Morrão colocam este ambiente em um patamar científico cujos processos físico-químicos dominantes ainda são desconhecidos.

Pouco se sabe sobre os mecanismos de controle da partição de metais na interface sedimento–água intersticial em estuários de clima tropical. Da mesma forma, é escasso o conhecimento sobre a contribuição nesta partição dos níveis elevados de ferro e fósforo em sedimentos fortemente impactados e suas implicações na disponibilidade de metais à biota. Ademais, métodos analíticos aplicados para as determinações de metais em águas salinas em baixas concentrações são pouco desenvolvidos, e essa lacuna representa uma particular

dificuldade para a compreensão de processos químicos em ambientes estuarinos. Outra dificuldade se refere à amostragem temporal de água intersticial com coletores por equilíbrio difusivo (peeper). Tradicionalmente, estes são colocados e retirados do sedimento para a coleta da água, ocasionando uma perturbação das condições naturais do sedimento, interferindo assim na matriz estudada (diferentes cenários podem estar sendo amostrados) (Jacobs 2002). Por fim, amostragens sazonais não intensivas (*e.g.* em duas épocas distintas do ano) são frequentemente adotadas nos estudos geoquímicos em estuários (*e.g.* Dessai *et al.* 2009; Selvan *et al.* 2011), embora sejam apropriadas para ambientes pouco dinâmicos. Para estuários e outros tipos de canais dinâmicos este tipo de amostragem pode ser falho quanto ao estabelecimento de variações geoquímicas temporais, considerando a possibilidade de condição momentânea do ambiente e não sistemática ao longo de um período maior de observação. Neste caso, uma melhor resolução temporal com amostragens em intervalos de tempo mais curtos (Dunn *et al.* 2003) possibilita gerar um volume de informação que transcende aquilo que normalmente tem sido divulgado neste tipo de pesquisa no mundo, geralmente amostragem em duas épocas do ano.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a partição multi-elementar sazonal/espacial na interface água–sedimento de subambientes de um estuário tropical impactado (rio Morrão, sistema estuarino de Santos–Cubatão) e propor procedimentos de coleta de água intersticial e análise de metais em águas estuarinas.

1.1.2. Objetivos específicos

O presente estudo teve como objetivos específicos:

- Estudar a dinâmica temporal/espacial das condições físico-químicas e dos elementos maiores, menores e traço nos sedimentos do rio Morrão no sistema estuarino de Santos–Cubatão e inter-relações com o comportamento dos metais na água intersticial;

- Investigar o papel das altas concentrações antrópicas de Fe e P nos sedimentos do rio Morrão e sua influência na formação de minerais autigênicos captadores de metais (*scavengers*);
- Observar a relação entre os minerais autigênicos captadores de metais e a baixa concentração de metais na água intersticial;
- Relatar a contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação na imobilização de metais nos sedimentos;
- Propor e avaliar o desempenho de um dispositivo recarregável de coleta de água intersticial em sedimentos estuarinos, utilizando a técnica de equilíbrio difusivo;
- Propor e avaliar o emprego de uma mini-coluna para extração em fase sólida, possibilitando a determinação analítica de metais em baixas concentrações em águas salinas por ICP–MS

1.2. Estrutura da tese

A tese está estruturada em quatro partes. Na primeira parte (Apresentação) é apresentada a tese, o objetivo geral e os objetivos específicos. Na segunda parte (Partição multi-elementar temporal/espacial da interface sedimento–água intersticial em sedimentos impactados de estuário tropical) é discutida a dinâmica tempo-espacial multi-elementar na interface sedimento–água intersticial e a influência de minerais presentes em sedimento estuarino impactado. Na terceira parte (Técnica de amostragem de água intersticial de sedimentos estuarinos por equilíbrio difusivo: Proposta de dispositivo e mecanismo de operação) é apresentada a construção de um novo dispositivo para coleta de água intersticial por equilíbrio difusivo e discutidos os resultados obtidos durante os testes de validação para operação do amostrador. Na quarta parte (Extração em fase sólida empregando resina quelante em mini-coluna para determinação analítica de metais por ICP–MS em águas salinas) são apresentados e discutidos os resultados alcançados no aperfeiçoamento do procedimento de extração em fase sólida em uma mini-coluna com resina quelante, empregada na remoção de interferente analítico para a determinação de metais-traço por ICP–MS em águas salinas.

Como prevê o Regimento Geral dos Programas de Pós-graduação da UNICAMP, esta tese de doutorado conta ainda com uma matéria já publicada na forma de artigo científico (Nizoli & Luiz–Silva 2012; anexo II) e parte do projeto de doutorado, no qual foi investigada a variação

sazonal do potencial de biodisponibilidade via relação AVS – SEM de alguns metais em várias profundidades da coluna sedimentar de três rios do sistema estuarino de Santos–Cubatão. Este estudo foi importante ao revelar aspectos diferenciados do rio Morrão em relação aos demais rios investigados, e contribui para uma melhor compreensão de processos geoquímicos distintos em um mesmo sistema estuarino com diferentes taxas de contaminação antrópica.

2. PARTIÇÃO MULTI-ELEMENTAR TEMPORAL/ESPACIAL NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA INTERSTICIAL EM SEDIMENTOS IMPACTADOS DE ESTUÁRIO TROPICAL

2.1. INTRODUÇÃO

Estuários são sistemas únicos e estão entre os ecossistemas mais produtivos do mundo. Estes sistemas estão sujeitos a elevados níveis de perturbação provocada por atividades antrópicas e são potenciais receptores de grandes entradas de poluentes, devido à sua posição geográfica favorecer ao desenvolvimento de cidades e parques industriais (Selvan *et al.* 2012; Dafforn *et al.* 2012). Os estuários são importantes zonas biogeoquímicas e possuem a capacidade de regular o fluxo de materiais entre o continente e os oceanos (Selvan *et al.* 2012).

Em sedimentos de estuários os metais podem se acumular através de complexos mecanismos físicos e químicos que são dependentes das características dos sedimentos e das propriedades dos compostos envolvidos (Çevik *et al.* 2009). Essa associação entre metais e a fase sólida em estuários pode ocorrer por diversas vias, como adsorção direta em partículas finas de argilas, adsorção em oxi-hidróxidos de ferro e manganês (que por sua vez podem se associar com argilas), adsorção ou complexação com substâncias orgânicas naturais ou precipitação direta como nova fase sólida, como ocorre com os sulfetos metálicos insolúveis (Ghrefat & Yusuf 2006).

Os sulfetos reativos presentes em sedimentos de estuário que precipitam os metais na forma de sulfetos metálicos insolúveis podem ser estimados pelo método dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS – *acid volatile sulfide*) (Di Toro *et al.* 1990). Tal método extrai os sulfetos com uma solução diluída de HCl a frio. Deste extrato de HCl são obtidos os metais simultaneamente extraídos (SEM – *simultaneously extracted metals*) (e.g. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn). É preconizado que quando o somatório das concentrações molares de SEM for menor que a concentração molar de AVS não se deve esperar a disponibilidade desses elementos na água (Di Toro *et al.* 1990, Allen *et al.* 1993, USNAVFAC 2000). Quando o inverso ocorre ($[SEM] > [AVS]$) a fração adicional dos SEM pode existir como metais disponíveis na água, desde que no ambiente não ocorra interação com outros ligantes, como carbono orgânico (substâncias húmicas) e oxi-hidróxidos de ferro e manganês (McGrath *et al.* 2002).

A associação entre metais e sedimentos é influenciada por parâmetros como pH, potencial de oxi-redução, oxigênio dissolvido, carbono orgânico e inorgânico e íons que podem sofrer co-precipitação na presença do poluente (Di Toro *et al.* 1991; Calmano *et al.* 1993; Ghrefat & Yusuf 2006). Por sua vez, estes parâmetros são influenciados por fatores biológicos e ambientais como bioturbação, pluviosidade, temperatura, regime de marés, cujas mudanças temporais podem contribuir com a mobilização ou retenção de metais nos sedimentos estuarinos (Lau 1999). Lau (2000) descreve ainda que incrementos da salinidade e temperatura podem promover a solubilidade dos metais diminuindo sua concentração no sedimento.

A maioria dos estudos ambientais de metais nos sedimentos de estuários impactados possui enfoque nos elementos na fase sólida e há poucas informações sobre estes na água intersticial. Os escassos trabalhos realizados sobre a partição água intersticial–sedimentos impactados em geral utilizaram amostragens sazonais não intensivas (*e.g.* em duas épocas distintas do ano, verão/inverno), o que dificulta o conhecimento mais detalhado da dinâmica dos metais ao longo do tempo e possíveis variações espaciais. A biogeoquímica dos sedimentos se mostra como importante fator influenciador na dinâmica dos elementos-traço na água intersticial em estuários (Rigaud *et al.* 2012). Entretanto são escassas as informações sobre os processos que ocorrem na partição água intersticial–sedimentos em ambientes estuarinos extremamente impactados, principalmente por ferro e fósforo, e sua variabilidade geoquímica temporal e espacial.

A contaminação geoquímica do sistema estuarino de Santos–Cubatão tem sido documentada ao longo dos últimos trinta anos, traduzida em valores anômalos de concentração de elementos-traço na água, nos sedimentos e na biota (CETESB 1981, 1989, Boldrini & Navas–Pereira 1987, Gutberlet 1996, Luiz–Silva *et al.* 2002, 2006). Durante décadas, 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). Particularmente para os sedimentos do rio Morrão, que integra o sistema estuarino de Santos–Cubatão, foi relatado por Luiz–Silva *et al.* (2006) e Berno (2010) a ocorrência de uma variabilidade geoquímica sazonal para a concentração total de metais.

Buscou-se neste estudo identificar os processos que ocorrem na partição água intersticial–sedimentos em ambientes estuarinos impactados e o papel que a alta concentração de ferro e fósforo desempenha na variabilidade geoquímica tempo-espacial desta partição. Para tanto, foi investigado a dinâmica da concentração multi-elementar total nos sedimentos, nas águas intersticiais, características físico-químicas, matéria orgânica, AVS e SEM, granulometria e mineralogia, mensalmente durante o período de onze meses, no rio Morrão, sistema estuarino de Santos–Cubatão.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Área de estudo

A área de estudo encontra-se a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, litoral do Estado de São Paulo, Brasil (Figura 2.1). O sistema estuarino investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar. 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 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 (Myers *et al.* 2000).

Além da importância ecológica, esta região apresenta grande interesse econômico para o Brasil, possuindo mais de 1 milhão de habitantes (região conhecida como Baixada Santista), o maior porto do Brasil e um dos maiores complexos industriais da América Latina (SEPESP 2007). As atividades industriais em grande escala na área deste sistema estuarino começaram em 1955, quando uma refinaria iniciou a produção de derivados de petróleo. Posteriormente indústrias químicas, de fertilizantes e uma siderúrgica se instalaram nos arredores.

O rio Morrão está localizado na região do largo do Caneu, área classificada como mais crítica da Baixada Santista quanto à contaminação dos sedimentos (CETESB 2001). Nesta região estão localizados dois portos privados que recebem matérias-primas e escoam as produções da indústria siderúrgica e da principal indústria de fertilizante do complexo industrial de Cubatão (Figura 2.1). 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 especialmente influência de indústria siderúrgica (com um porto associado), assim como de uma área portuária e de armazenamento (ao ar livre) de produtos de uma indústria de fertilizantes. A relação entre os elementos químicos presentes nos sedimentos do rio Morrão e os processos produtivos ligados às indústrias siderúrgica e de fertilizantes tem sido documentada em alguns trabalhos (Luiz-Silva et al. 2008; Boden 2010). Nos últimos dez anos, estudos realizados nos sedimentos do rio Morrão demonstraram a ocorrência de níveis anômalos de diversos elementos químicos (*cf.* Luiz-Silva et al. 2002, 2006, 2008; Nizoli & Luiz-Silva 2009; Berno 2010; Silva et al. 2011; Bordon et al. 2011; Gonçalves et al. 2012). Em especial, destacam-se, conforme documentadas por Gonçalves et al. (2012), altas concentrações de ferro (36,66%) e fósforo total (1,58%), que representam cerca de 8 e 20 vezes, respectivamente, superiores ao background geoquímico determinado na mesma área por Luiz-Silva et al. (2008). As concentrações atualmente destes elementos e de vários metais-traço nos sedimentos estuarinos do rio Morrão são bem superiores aos encontrados em sedimentos de outros rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão, como reportados por Berno (2010).

2.2.2. Amostragem

Dois ambientes em duas profundidades dos sedimentos do rio Morrão foram estudados neste trabalho (Figura 2.2): a) Na margem direita, próximo à vegetação em ambiente no qual os sedimentos são expostos na maré baixa (exceto durante a maré de quadratura), denominados VG0-10 (profundidade do sedimento de 0 a 10 cm) e VG10-20 (profundidade do sedimento de 10 a 20 cm); b) Distanciados do ponto VG aproximadamente quinze metros em direção ao centro do canal, em sedimentos que ficam permanentemente subaquático, denominado CN0-10 (profundidade do sedimento de 0 a 10 cm) e CN10-20 (profundidade do sedimento de 10 a 20 cm).

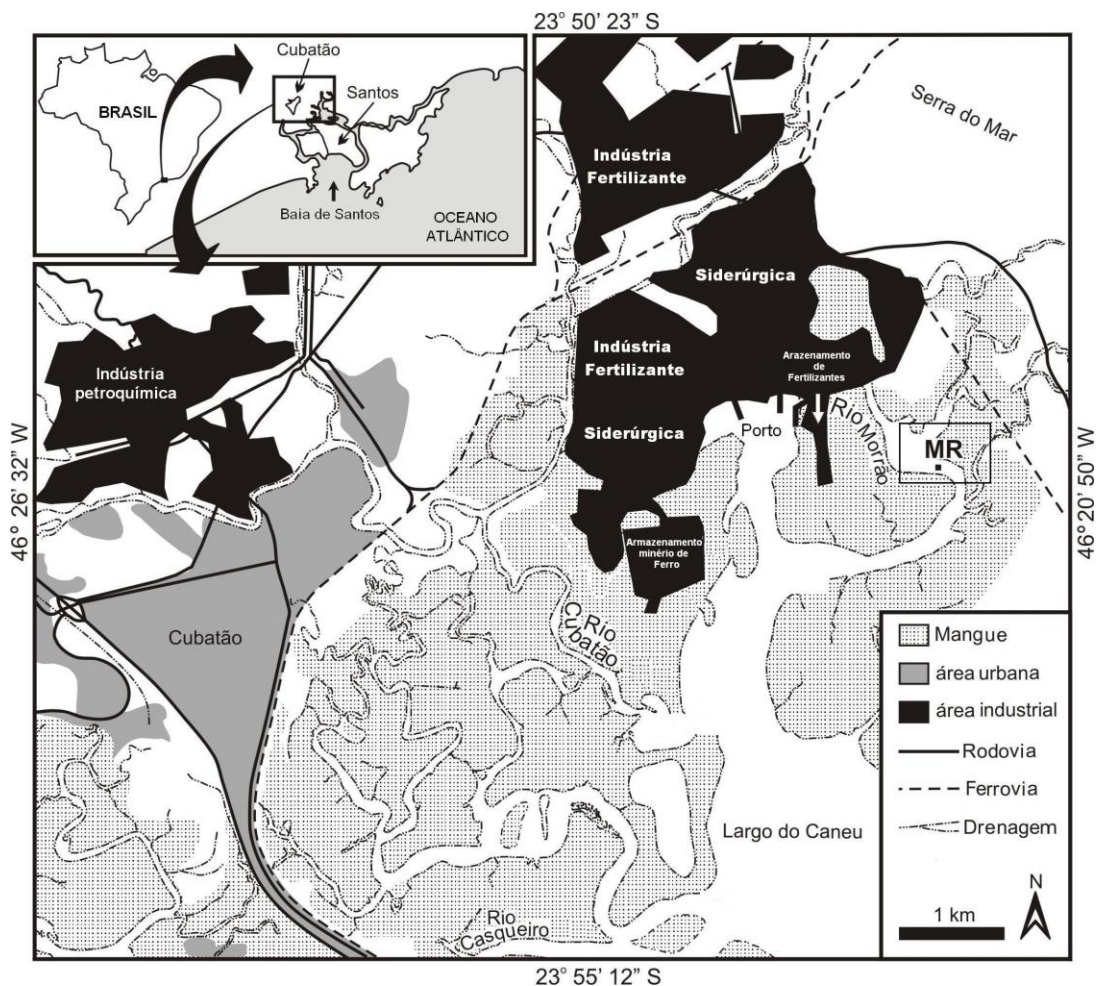


Figura 2.1. Área de estudo e local da amostragem no rio Morrão (MR), sistema estuarino de Santos–Cubatão. Adaptada de Luiz–Silva *et al.* (2012).

Nestes dois ambientes foram coletados sedimentos e água intersticial mensalmente de outubro de 2009 a agosto de 2010. Todas as amostras foram coletadas em maré de sizígia no período de transição entre a baixa-mar e preamar.

Para a coleta de água intersticial, quatro amostradores de água intersticial por equilíbrio difusivo (descritos em detalhe no item 3 desta Tese) foram colocados nos sedimentos nos pontos e profundidades citados anteriormente (Figura 2.2). Estes amostradores foram previamente descontaminados com HCl 10%, preenchidos com água desionizada e desoxigenada, ficando fixos pelo período total do estudo, sendo somente seus conteúdos coletados e repostos mensalmente, conforme item 3. desta Tese. No procedimento de coleta da amostra de água intersticial, duas seringas foram utilizadas em um movimento sincronizado (à medida que uma

seringa injetava água ultra purificada e sem oxigênio, a outra recuperava a amostra do amostrador). Aproximadamente 50 mL de água intersticial em cada amostrador foram retiradas em cada amostragem, sendo 10 mL iniciais descartados (água retida na mangueira de amostragem). As amostras retiradas foram armazenadas em tubos Falcon de polipropileno, previamente descontaminados com uma mistura de HNO₃ 8% e HCl 2% e posteriormente enxaguados abundantemente com água ultra purificada. Os 50 mL inicialmente amostrados foram filtrados através de membrana 0,22 µm no momento da coleta e divididos em duas alíquotas, uma das quais acidificada com HNO₃ destilado para determinações de metais (ICP-MS). A segunda alíquota destinou-se às determinações de íons (cromatografia iônica). Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento das análises.

A coleta de sedimentos foi feita por amostragem composta, procedimento no qual, 10 sub-amostras coletadas nas profundidades dos amostradores de água intersticial (0–10 e 10–20 cm) compunham a amostra final, após homogeneização manual. A coleta das amostras ocorreu nas proximidades de cada amostrador de água intersticial (raio de 1,5 m), a uma distância (0,5 m) que minimizasse ao máximo eventuais perturbações nestes amostradores. As coletas foram realizadas com tubos de PVC (2 cm de diâmetro) previamente descontaminados e ambientados com água do local de coleta. Os tubos foram pressionados manualmente no local de amostragem. Os sedimentos foram extrudados com auxílio de um êmbolo de silicone e seccionados nas profundidades já descritas no momento da coleta. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos hermeticamente fechados, homogeneizadas manualmente, e mantidas sob refrigeração até os procedimentos analíticos.

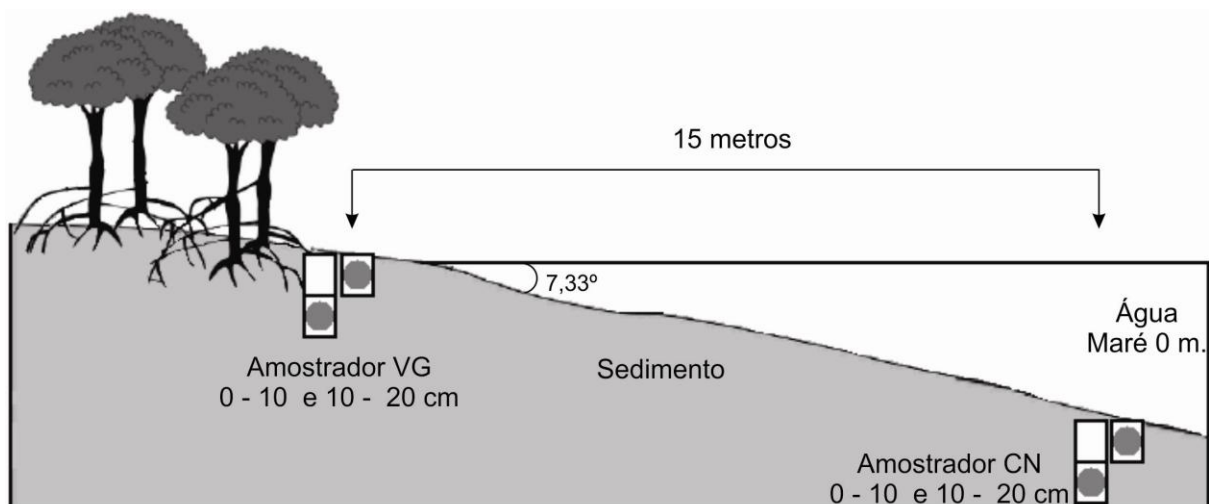


Figura 2.2. Localização dos pontos de amostragem no leito do rio Morrão e o posicionamento dos amostradores de água intersticial por equilíbrio difusivo.

2.2.3. Procedimentos analíticos

Todas as determinações analíticas foram realizadas diretamente no sedimento integral (não peneirado). Para determinação dos parâmetros físico-químicos tais como pH, potencial de oxidação-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) foram utilizados, respectivamente, eletrodo combinado de vidro, eletrodo combinado de vidro e platina e eletrodo de disco de platina $k=10$ para condutividade elétrica. Os valores finais de potencial redox foram corrigidos, adicionando o potencial (+209 mV) relativo ao eletrodo de referência (Ag/AgCl) utilizado neste trabalho (por definição, o Eh é relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio, por isso a correção). Para determinação do valor estimado de matéria orgânica, utilizou-se o método (modificado) de perda por ignição, utilizando mufla a 550 °C por 5 horas (Sutherland 1998, Heiri *et al.* 2001, Van Griethuysen *et al.* 2006). Para a determinação da granulometria, as amostras de sedimentos foram dispersas em hexametáfosfato de sódio 4% (agitação por 24 h), peneirada a 500 μm , sendo a parte inferior a este valor analisada quanto à distribuição granulométrica por difração a laser. Não foram observadas partículas com dimensão superior a 500 μm em nenhuma amostra. Todos estes procedimentos foram realizados em laboratórios analíticos do IG–UNICAMP.

A determinação da concentração total de metais e de outros elementos nos sedimentos foi realizada no laboratório de serviço *Acme Analytical Laboratories*, em Vancouver, Canadá. As

amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C e pulverizadas em moinho de ágata. Neste caso, os grãos das amostras foram cominuídos a <63 µm.. Uma alíquota de aproximadamente 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% (método analítico *ACME IT-MS*). A solução foi analisada por ICP-MS onde os valores totais dos elementos foram determinados. Para o controle da qualidade analítica, um material de referência certificado (OREAS 45c), um material de referência do laboratório *Acme Analytical Laboratories* (STD DST6), replicatas e brancos foram analisados.

Para a determinação dos metais na água intersticial foi utilizado resina quelante na forma sódica, composta por grupo iminodiacético (IDA) (Chelex 100[®]). O procedimento de extração em fase sólida utilizado neste trabalho é descrito em detalhes no item 4 desta Tese. A concentração dos metais na água intersticial após extração em fase sólida foi determinada por ICP-MS. Para controle da qualidade analítica utilizou-se brancos, replicatas, material de referência interno e o material de referência certificado SLEW3.

Os cátions (Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺) e ânions (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) foram determinados por cromatografia iônica. Para ânions foi utilizada uma coluna AS 18, gerador de eluente KOH (método gradiente) variando de 12 a 24 mM. Para cátions uma coluna CS12 A foi utilizada, com curva isocrática do eluente ácido metanosulfônico com concentração de 20 mM. Para avaliação da qualidade analítica, brancos, replicatas e padrão analítico de ânions *Dionex Standard II* foram analisados.

A determinação dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) e metais extraídos (SEM) foi realizada com o ataque da amostra de sedimento integral com 20 mL de HCl 2M (Mortatti *et al.* 2008), sob agitação magnética constante, sem aquecimento, em um sistema fechado, para a geração de H₂S. Foi utilizado argônio como gás de arraste, o AVS 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 utilizando o método de azul de metileno adaptado de Cline (1969). A suspensão acidificada de sedimento foi filtrada em papel de filtro qualitativo Whatman[®] n° 1 e a concentração dos metais nos extratos

foram determinadas por ICP-MS. Brancos, replicatas e solução padrão de sulfeto foram empregados para a avaliação da qualidade analítica durante a extração do AVS. Da mesma forma, brancos, replicatas, material de referência interno e o material de referência certificado SLEW3 foram utilizados para a avaliação da qualidade analítica das medidas do ICP-MS.

A mineralogia do sedimento foi obtida por difração de raios X pelo método do pó no Instituto de Geociências da UNICAMP. Foi utilizado um difratômetro de raios X (Bruker, modelo D2 Phaser) equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de cobre de 400 W de potência (λ CuK α = 1.5406 Å), o qual usa uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, com uma velocidade de varredura de 0,25° min⁻¹, tendo como sistema de detecção um detector rápido também da marca Bruker, modelo LynxEye. A tensão e corrente foram ajustadas para 30 kV e 10 mA, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos para um intervalo de exposição de 5° a 65° (2 θ), com passos de 0,02° (2 θ). As fases cristalinas foram identificadas por meio do catálogo do Centro Internacional para Dados de Difração, PDF-2 (*International Center for Diffraction Data*, ICDD).

A qualidade analítica dos dados foi avaliada como satisfatória. Os dados desta avaliação são apresentados em detalhes no anexo III.

Os resultados foram tratados estatisticamente utilizando os programas Excel[®] 2003 e Statistica[®] 6.0. Para a interpretação dos dados, foram empregados valores de médias, desvios padrões (σ) e coeficientes de variações (CV) expressos em porcentagem. Utilizou-se também análise de componentes principais (PCA), coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de correlação de Pearson (r) e teste t de Student, sendo que para os dois últimos adotou-se nível de significância (α) de 0,05.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Granulometria dos sedimentos

A granulometria dos ambientes amostrados é apresentada na Figura 2.3. A composição média foi 93,77% de sedimentos finos (silte-argila, < 62,5 μ m) e 6,23% de sedimentos com partículas entre 62,51 a 500 μ m para a amostra CN 0-10 cm. Para a amostra CN 10-20 cm, 95,26% da composição do sedimento era < 62,5 μ m e 4,74% situava-se entre 62,51 e 500 μ m.

Para as amostras coletadas mais à borda do canal, próximo a vegetação, observou-se sedimentos levemente mais grossos, onde partículas < 62,5 μm representaram 85,74% e 89,51% nas amostras VG 0–10 e VG 10–20, respectivamente, e partículas entre 62,51 e 500 μm representaram 14,26% e 10,49 % nas amostras VG 0–10 e VG 10–20, respectivamente. Em todas as amostras (CN e VG) não foram observadas partículas > 500 μm . Em geral, os sedimentos da área de estudo são tipicamente lamosos, decorrentes de uma sedimentação em ambiente hidrodinamicamente calmo e de baixa energia. Entretanto, o histórico de sedimentação do rio Morrão revela episódios de sedimentação mais arenosa no passado recente (últimos 50 anos) que revelam momentos de fluxo mais intenso relacionados a enchurradas na Serra do Mar (Luiz–Silva *et al.* 2012).

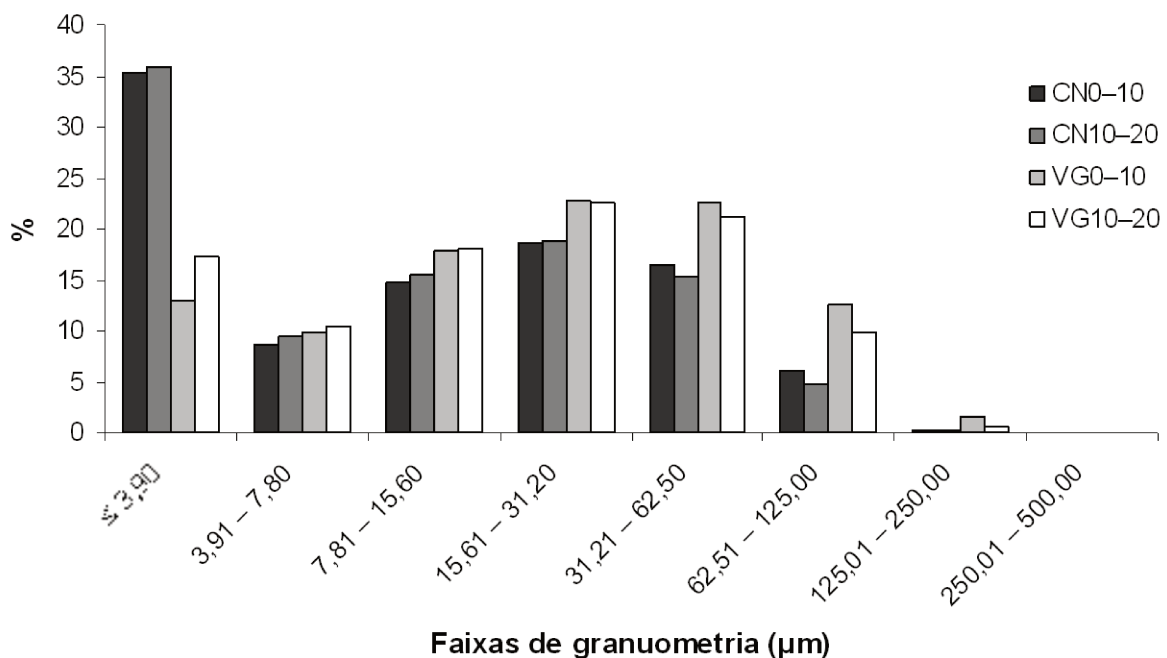


Figura 2.3. Frações granulométricas dos sedimentos estudados do rio Morrão.

2.3.2. pH, potencial de oxi-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) da água intersticial dos sedimentos

Os valores de pH, Eh e condutividade elétrica da água intersticial dos sedimentos são mostrados nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6. Observou-se pequena variação do pH ao longo dos meses, onde os coeficientes de variação (CV) foram 3,51%, 2,97%, 2,79% e 2,49%, respectivamente, para as amostras CN10, CN20, VG10, VG20. Os dados mensais de chuva acumulada obtidos de um pluviômetro próximo ao local de coleta são apresentados na Figura 2.7.

Os valores de pH em água intersticial oscilaram de 8,2 a 7,4 nas amostras coletadas em sedimentos do canal do rio, e 7,3 a 6,6 nas amostras coletadas próximo à vegetação. Os índices de pH encontrados neste trabalho estão consoantes com outros trabalhos como Cuzzuol & Campos (2001) que descrevem valores de pH levemente ácidos a neutro (6,5 a 7,7) em sedimentos de estuário tropical. Otero & Macias (2002) relatam valores de pH entre 6 e 8 em sedimentos na península Ibérica. Koretsky *et al.* (2008) demonstram variação de pH entre 6,5 e 7,5 em água intersticial coletadas em sedimentos próximo à vegetação. Em outro trabalho, Koretsky *et al.* (2005) descrevem valores de pH para água intersticial oscilando entre 6,5 e 8,0 em sedimentos de estuário na Califórnia, EUA. Santos-Echeandia *et al.* (2009) relatam valores de pH na água intersticial de sedimentos de estuário variando entre 7 e 8.

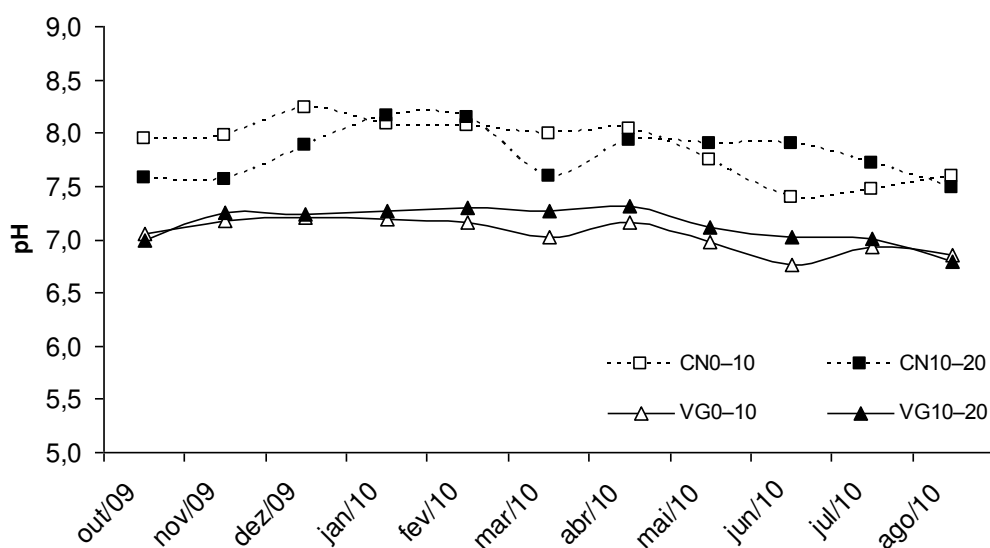


Figura 2.4. Variação do pH ao longo dos meses de estudo nas amostras de água intersticial CN0-10, CN10-20, VG0-10, VG10-20.

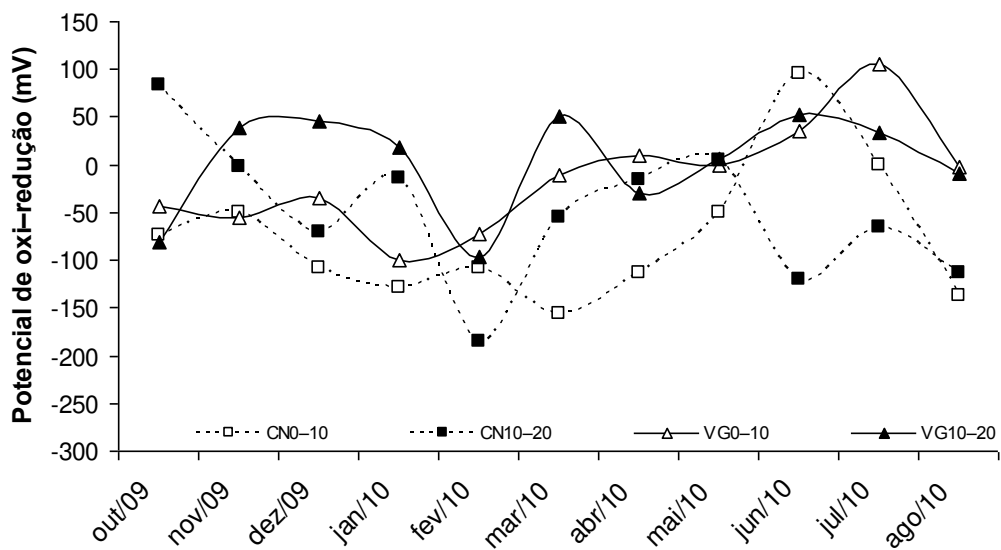


Figura 2.5. Variação do potencial de oxi-redução ao longo dos meses de estudo nas amostras de água intersticial CN0-10, CN10-20, VG0-10 e VG10-20.

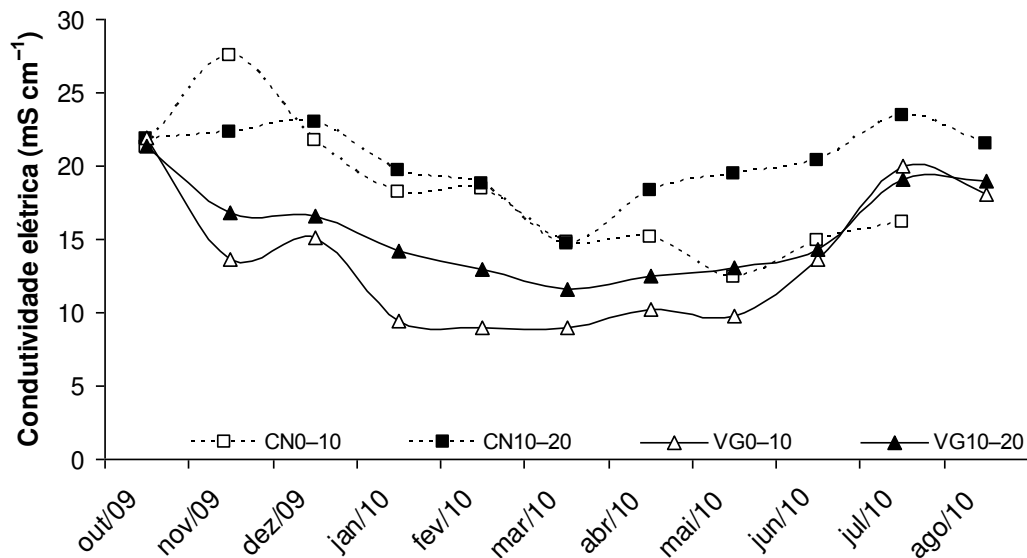


Figura 2.6. Variação da condutividade elétrica ao longo dos meses de estudo nas amostras de água intersticial CN0-10, CN10-20, VG0-10 e VG10-20.

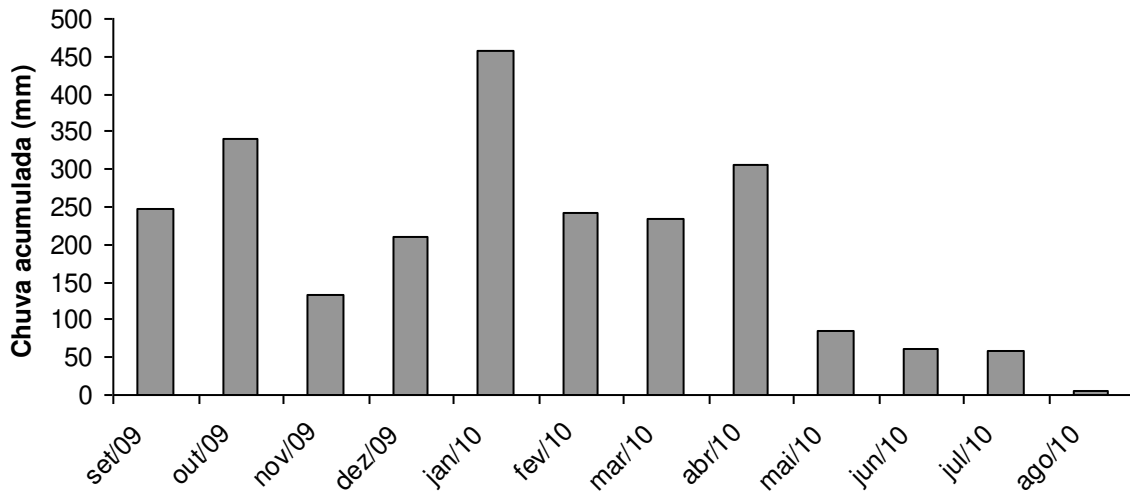


Figura 2.7. Volume de chuva acumulada. Dados obtidos em pluviômetro do Sistema de Alerta a Inundações de São Paulo (SAISP), operado pela Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica (FCTH) (SAISP 2012).

Em todos os meses amostrados, o pH encontrado nas amostras coletadas no canal do rio (CN, 10 e 20 cm de profundidade) foi maior quando comparado com as amostras coletadas na borda, próximo à vegetação (VG, 10 e 20 cm). O ponto de coleta CN por ser constantemente submerso, sofre maior influência da água superficial do estuário, que em geral é alcalina. Já as amostras próximas à vegetação sofrem menos influência da água superficial, pois os sedimentos deste local só estão submersos na alta da maré. Correlações (r) negativas ($p < 0,05$) entre a concentração de perda ao fogo (indicativo de matéria orgânica – dados apresentados mais a frente) e os valores de pH das amostras próximas à vegetação (VG 0–10 $r = -0,78$; VG 10–20 $r = -0,72$) indicam ainda que outro fator de influência do pH na água intersticial de sedimentos neste ambiente (próximo à vegetação) é a presença de ácidos orgânicos como ácidos húmicos e fúlvicos oriundos da degradação de detritos orgânicos da vegetação de mangue. Uma vez que os sedimentos mais profundos tendem a conter menos produto de degradação da matéria orgânica e apresentar um tempo de residência maior para a água superficial, foi observado a tendência de menor pH nas amostras VG mais superficiais (0–10 cm) quando comparado com as amostras VG mais profunda (10–20 cm) (Figura 2.4) demonstrando a influência dos componentes citados

(ácidos orgânicos e regime da maré) na dinâmica de pH da água intersticial dos sedimentos mais próximos à vegetação.

Oscilações temporais foram verificadas para o potencial redox (Eh) na água intersticial dos sedimentos amostrados (Figura 2.5). Para a amostra CN0–10 cm a variação foi de 96 mV em junho/2010 a –157 mV em março/2010. Para CN10–20 cm foi de 83 a –186 mV, respectivamente, nos meses de outubro/2009 e fevereiro/2010. Já para as amostras próximas à vegetação, a variação foi de 106 mV (julho/2010) a –99 mV (janeiro/2010) para VG0–10 e 53 mV (junho/2010) a –97 mV (fevereiro/2010) para VG10–20. De maneira geral foi possível observar a tendência de ambiente mais redutor nas amostras coletadas mais ao centro do canal do rio quando comparadas com as amostras coletadas próximo à vegetação, possivelmente ocasionada pela maior exposição deste ambiente (sedimentos da borda do canal) à atmosfera durante menor maré.

Para a condutividade elétrica foi observada tendência de maiores valores nas amostras permanentemente submersas (CN) (valores médios de $18,0 \pm 4,4\%$ e $20,3 \pm 2,5\%$ para CN0–10 e 10–20 respectivamente) e menores valores nas amostras mais na borda do canal (VG) (valores médios de $13,6 \pm 4,7\%$ e $15,6 \pm 3,2\%$ para VG0–10 e 10–20, respectivamente) (Figura 2.6). Entre as duas profundidades estudadas, houve a tendência nos dois ambientes estudados de maiores níveis de CE nas amostras mais profundas (10–20 cm) quando comparada com as amostras mais superficiais (0–10 cm). Água intersticial dos sedimentos superficiais está exposta a maior influência da variação da salinidade da coluna d'água do que a água de poro de sedimentos mais profundos. Em geral, os índices de CE mais elevados ocorreram nos meses iniciais e finais do estudo, com os menores valores ocorrendo entre os meses de fevereiro a maio de 2010.

2.3.3. Elementos maiores, menores e matéria orgânica nos sedimentos

Os níveis de elementos maiores, menores (média e desvio padrão) e as estimativas de matéria orgânica (perda ao fogo em 550 °C – PF) e sílica (SiO₂) são mostrados na Tabela 2.1. Nesta tabela, as concentrações estão expressas na forma de óxidos convencionais, acompanhados das concentrações elementares medidas via ICP–MS. A sílica (SiO₂) não foi analisada nas amostras do presente estudo e sim estimada pela diferença proporcional entre os elementos maiores, menores e PF (sílica = 100% – óxidos maiores e menores – PF). Deve ser esperada que

a soma destes constituintes representados na Tabela 2.1 alcancem *ca.* 100%, especialmente porque fases carbonáticas não são comuns nas amostras (pelo menos em níveis elevados; ver item 2.3.4) e os elementos-traço somam menos que 1% da porcentagem em peso dos sedimentos estudados (ver item 2.3.5). A estimativa da sílica aqui aplicada foi simulada também com outras amostras do rio Morrão (dados inéditos de Luiz–Silva), as quais continham análises de SiO₂ por fluorescência de raios X e ambos os resultados analíticos (sílica = 22,3 ± 6,8%) e os estimados (sílica = 23,1 ± 6,7%) foram semelhantes. Na aproximação dos óxidos do presente estudo, o enxofre (que variou de 1,07 a 2,85% entre os pontos de coleta) foi tratado como SO₂ (variação de 2,13 a 5,69%). Embora sulfetos (especialmente FeS₂) sejam comuns em áreas estuarinas (ver abaixo), fosfogesso (CaSO₄.2H₂O), um subproduto da indústria de fertilizantes, também pode estar presente (Luiz–Silva *et al.* 2008) e o tratamento do S como SO₂ é uma aproximação mais robusta para expor a composição química total da amostra. No tocante ao ferro, toda a concentração do metal foi convertida para Fe₂O₃^T que se refere ao ferro total com valência indistinta (não foi realizada especiação), salientando que os estudos de mineralogia (abaixo) revelaram a presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ nos minerais identificados nos sedimentos. Contudo, isso não deve proporcionar maiores incertezas nos cálculos da composição química geral de cada amostra, considerando que os fatores multiplicativos das concentrações de ferro elementar para conversão em seus respectivos óxidos são próximos, ou seja, 1,29 para FeO (Fe²⁺), 1,42 para Fe₂O₃ (Fe³⁺) e 1,38 para Fe₃O₄ (Fe²⁺ e Fe³⁺) (esta última conversão não é usual em trabalhos geoquímicos).

No presente estudo, em termos espaciais, os níveis de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O, SO₂ e PF foram em média maiores nos pontos VG's (margem do rio) em relação aos pontos CN's (canal do rio), e os valores foram, com poucas exceções, maiores nos sedimentos mais superficiais de cada ponto (Tabela 2.1). Já os pontos CN's mostraram as maiores concentrações médias de Fe₂O₃, MgO e MnO. Componentes como CaO e P₂O₅ mostraram grandes variações entre os pontos VG's e CN's, com a maior concentração média no ponto CN10–20 e a menor no ponto VG0–10.

Tabela 2.1. Concentrações (em % peso) médias e desvios padrões de elementos (e respectivas conversões em óxidos) e matéria orgânica (perda ao fogo em 550 °C) dos pontos sedimentares de estudo no rio Morrão. Fe₂O₃^T significa que o óxido refere-se ao ferro total, com valência indistinta (não avaliada).

	CN0-10	CN10-20	VG0-10	VG10-20
SiO ₂	32,31 ± 4,85	31,7 ± 2,92	39,3 ± 1,48	34,4 ± 2,39
Al ₂ O ₃	7,50 ± 1,44	7,02 ± 0,96	12,75 ± 0,61	11,31 ± 0,81
TiO ₂	0,44 ± 0,07	0,52 ± 0,12	0,73 ± 0,03	0,73 ± 0,05
Fe ₂ O ₃ ^T	34,18 ± 7,59	31,03 ± 7,43	14,52 ± 1,75	18,25 ± 2,59
MgO	2,16 ± 0,26	2,13 ± 0,21	1,65 ± 0,08	1,79 ± 0,12
CaO	4,71 ± 1,08	7,19 ± 1,74	2,27 ± 0,41	4,82 ± 1,95
MnO	0,80 ± 0,20	0,75 ± 0,17	0,22 ± 0,06	0,34 ± 0,08
Na ₂ O	1,60 ± 0,37	1,76 ± 0,21	2,00 ± 0,69	2,05 ± 0,63
K ₂ O	1,09 ± 0,20	0,99 ± 0,14	1,69 ± 0,08	1,41 ± 0,16
P ₂ O ₅	2,55 ± 0,83	4,69 ± 1,72	1,84 ± 0,27	4,21 ± 1,98
SO ₂	2,28 ± 0,41	2,13 ± 0,27	5,08 ± 0,51	5,69 ± 1,30
PF-550 °C	10,38 ± 2,68	10,07 ± 1,77	17,99 ± 1,28	15,03 ± 1,64
Total	100,01	100,01	100,09	100,01
Al	3,97 ± 0,76	3,71 ± 0,51	6,75 ± 0,32	5,99 ± 0,43
Ti	0,27 ± 0,04	0,32 ± 0,07	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,03
Fe	24,07 ± 5,35	21,85 ± 5,23	10,22 ± 1,23	12,85 ± 1,83
Mg	1,30 ± 0,15	1,28 ± 0,13	0,99 ± 0,05	1,08 ± 0,07
Ca	3,36 ± 0,77	5,13 ± 1,24	1,62 ± 0,29	3,44 ± 1,39
Mn	0,50 ± 0,13	0,47 ± 0,11	0,14 ± 0,04	0,22 ± 0,05
Na	1,20 ± 0,28	1,32 ± 0,16	1,49 ± 0,51	1,53 ± 0,47
K	0,91 ± 0,17	0,82 ± 0,12	1,40 ± 0,07	1,17 ± 0,13
P	1,11 ± 0,36	2,04 ± 0,75	0,80 ± 0,12	1,83 ± 0,86
S	1,14 ± 0,21	1,07 ± 0,14	2,54 ± 0,25	2,85 ± 0,65

Diagramas ternários discriminatórios dos sedimentos dos pontos amostrados, envolvendo os principais constituintes químicos, são mostrados na Figura 2.8. Estes diagramas podem ser hábeis em separar aspectos geoquímicos discriminantes (homogeneidade, heterogeneidade) entre amostras geológicas. O diagrama $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O+K}_2\text{O}$ (Figura 2.8a) foi eficiente em separar os pontos CN's (mais ricos em sílica) dos pontos VG's (mais ricos em alumínio). O diagrama $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$ mostra um conspícuo fracionamento entre as amostras especialmente com maiores valores proporcionais de Fe_2O_3 nos pontos CN's e valores mais significativos de MgO nos pontos VG's (Figura 2.8b). Neste diagrama, a relação $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MnO}$ foi relativamente constante. Já o diagrama $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--PF}$ (Figura 2.8c) apresenta boa discriminação entre CaO (mais enriquecido nos pontos CN's) e P_2O_5 (mais enriquecido nos pontos VG's), e fracionamento da PF sem maiores discriminações entre os pontos.

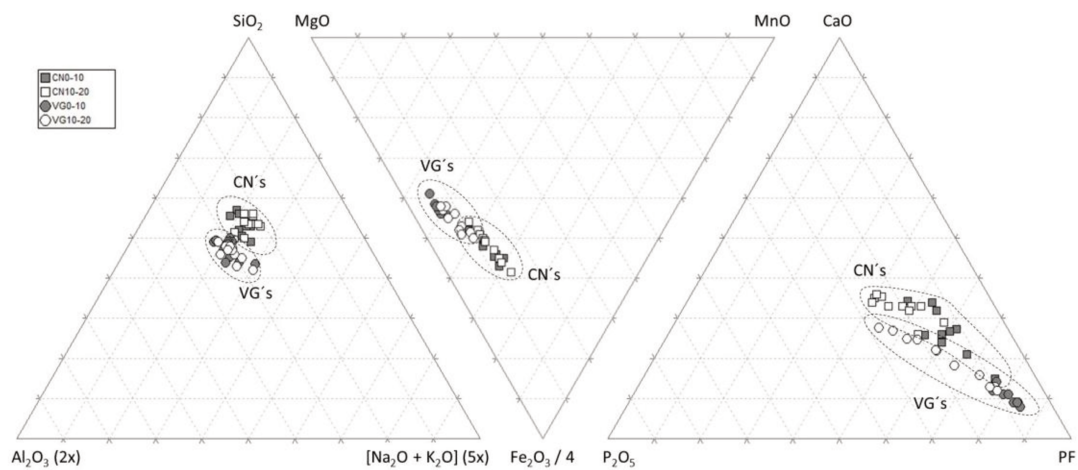


Figura 2.8. Diagramas discriminatórios $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O+K}_2\text{O}$ (a), $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$ (b), e $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--PF}$ (PF = perda ao fogo) (c), representando amostras CN's (CN010 e CN10–20) e VG's (VG0–10 e VG10–20) de sedimentos do rio Morrão. Para a melhor projeção dos dados, alguns óxidos (concentrações) foram multiplicados ou divididos por fatores específicos, conforme mostrados nos gráficos.

Os diagramas da Figura 2.8 mostram que há variações geoquímicas (heterogeneidades) entre os pontos de coleta (variação espacial) e ao longo do período de amostragem em cada ponto (variação temporal), com assinaturas geoquímicas discriminantes especialmente entre as populações de amostras CN's e VG's. Os diagramas também revelam que distinções geoquímicas entre as diferentes profundidades dos pontos CN's (CN0–10 vs. CN10–20) e VG's (VG0–10 vs. VG10–20) não foram significativas, exceto no diagrama c onde se observa uma maior discriminação entre as duas profundidades.

As variações geoquímicas temporais (ciclo de amostragem) nos pontos de coleta podem ser avaliadas com base nos principais constituintes dos sedimentos (SiO_2 , Fe_2O_3^T , Al_2O_3 , PF e P_2O_5) que representam *ca.* 80% da composição em peso destes materiais (Figura 2.9). Estes constituintes são importantes marcadores naturais (*e.g.* SiO_2 , Al_2O_3 , PF) que se combinam com detritos oriundos de indústrias siderúrgica (*e.g.* Fe_2O_3^T) e de fertilizantes (*e.g.* P_2O_5) em uma complexa mistura de três fontes (Luiz–Silva *et al.* 2008; Machado *et al.* 2008). Os pontos CN's mostraram maiores variações temporais especialmente de sílica e óxido de ferro em comparação com os pontos VG's (Figura 2.9). Isso deve ser consequência da maior energia fluvial nos pontos CN's (canal do rio), que proporciona maior turbulência no leito sedimentar, promovendo maior flutuação da mistura de componentes sedimentares naturais e antrópicos ao longo do tempo. Em contraste, a menor energia fluvial na margem do rio Morrão promoveu sedimentos geoquimicamente mais homogêneos ao longo do período de amostragem nos pontos VG's.

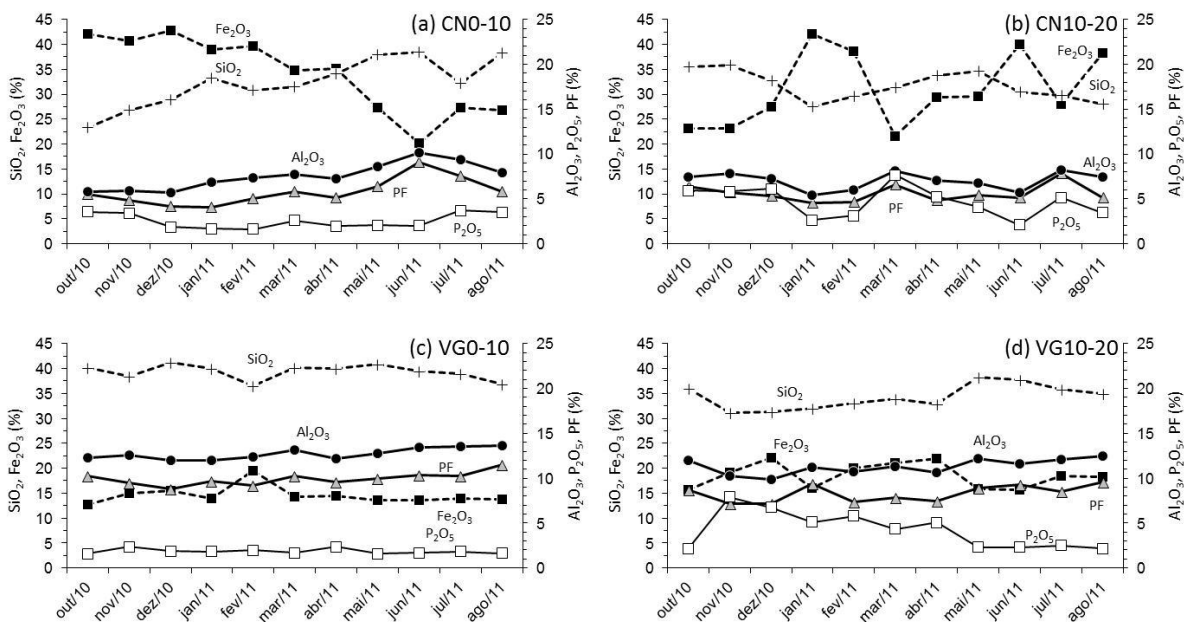


Figura 2.9. Flutuação das concentrações de SiO₂, Fe₂O₃^T, Al₂O₃, perda ao fogo (PF) e P₂O₅ em sedimentos do rio Morroão. Pontos CN0–10 (a), CN10–20 (b), VG0–10 (c) e VG10–20 (d) foram amostrados entre outubro/2010 e agosto/2011.

Uma matriz de correlação com todos os dados de componentes maiores dos sedimentos é mostrada na Tabela 2.2. De maneira geral, os dados globais sugerem correlações positivas e significativas ($p < 0,05$) entre SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O, SO₂ e PF, dentre os quais o Na₂O (componente importante de sal marinho) foi o que apresentou as menores correlações. Este grupo apresentou correlações negativas e significativas com Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO e P₂O₅, os quais foram fortemente inter-relacionados positivamente (o fósforo mostrou as correlações menos significativas). Assim, a evolução geoquímica verificada no período de amostragem dos pontos de coleta pode ser resultado de mistura heterogênea de fases minerais, amorfas e orgânicas que envolvem estes dois grandes grupos de componentes. O primeiro com fonte predominantemente natural e o segundo com forte influência de fontes antrópicas, marcadas por processos ligados às indústrias siderúrgica e de fertilizantes (Luiz-Silva *et al.* 2008). Por outro lado, a variação geoquímica temporal observada também pode ter uma contribuição de processos de dissolução e precipitação de elementos, conforme aventada em alguns estuários no mundo (Lau 1999, 2000).

A presença de sazonalidade geoquímica nos sedimentos do rio Morroão tem sido documentada (Luiz-Silva *et al.*, 2006, Berno 2010) particularmente quando a camada mais

superficial da margem do rio (0–3 cm) foi considerada. Berno (2010), por exemplo, documentou variações sazonais de Fe, Mn e outros metais nos sedimentos superficiais da margem direita deste rio, com maiores concentrações no período mais chuvoso do ano. Na mesma área, e mais ao centro do canal fluvial, Gonçalves *et al.* (2012) mostraram maior solubilidade destes metais em águas intersticiais de testemunhos sedimentares (30 cm de profundidade) no período mais seco do ano, embora não tenham observado mudanças geoquímicas nas colunas de sedimento investigadas. No presente estudo, os níveis de Fe e Mn não foram estatisticamente diferentes (teste *t*, $p < 0,05$ – não mostrado) nos períodos mais chuvosos (dezembro a fevereiro) e secos (junho a agosto) nos pontos CN10–20, VG0–10 e VG10–20. Por outro lado, e semelhante aos trabalhos anteriores, variações ocorreram no ponto CN0–10, com maiores concentrações no período chuvoso para Fe (chuvoso = $28,49 \pm 1,41\%$ e seco = $17,46 \pm 2,77\%$) e Mn (chuvoso = $0,60 \pm 0,06\%$ e seco = $0,35 \pm 0,06\%$). Assim, a sazonalidade geoquímica pode ser uma variável importante nos sedimentos do rio Morrão, com implicações na solubilidade de metais.

Tabela 2.2. Matriz de correlação de Pearson com todas as amostras de sedimento da área de estudo (N = 46). Todas as correlações são significativas em $p < 0,05$, exceto quando sublinhadas. PF = perda ao fogo (550 °C).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	PF
SiO ₂	1,00											
Al ₂ O ₃	0,76	1,00										
TiO ₂	0,55	0,84	1,00									
Fe ₂ O ₃	-0,80	-0,93	-0,91	1,00								
MgO	-0,77	-0,92	-0,77	0,88	1,00							
CaO	-0,64	-0,65	<u>-0,19</u>	0,43	0,54	1,00						
MnO	-0,81	-0,96	-0,89	0,99	0,90	0,52	1,00					
Na ₂ O	0,30	0,34	0,33	-0,45	<u>-0,18</u>	<u>-0,21</u>	-0,43	1,00				
K ₂ O	0,87	0,95	0,75	-0,90	-0,89	-0,73	-0,93	0,34	1,00			
P ₂ O ₅	-0,41	-0,29	<u>0,22</u>	<u>0,04</u>	<u>0,21</u>	0,90	<u>0,14</u>	<u>-0,06</u>	-0,42	1,00		
SO ₂	0,57	0,86	0,74	-0,81	-0,73	-0,59	-0,85	0,43	0,80	-0,26	1,00	
PF	0,72	0,96	0,79	-0,91	-0,87	-0,65	-0,93	0,41	0,92	-0,31	0,81	1,00

As projeções globais das correlações entre os componentes maiores dos sedimentos mostradas na Tabela 2.2 indicam tendências gerais, e situações de inter-relações geoquímicas mais específicas são reveladas quando cada subambiente é avaliado individualmente. Por exemplo, nas avaliações por sítio de coleta (não mostradas), SiO_2 e PF comportam-se sempre como diluidores das concentrações de Fe_2O_3 e P_2O_5 nos pontos CN's e VG's, seguindo a tendência geral das correlações negativas apresentadas na Tabela 2.2. Entretanto, as correlações Al_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 exibem situações antagônicas entre os pontos amostrados que contrariam as tendências gerais das correlações projetadas na Tabela 2.2. De fato, Al_2O_3 é sempre diluído pelas concentrações de Fe_2O_3 em cada ponto específico (correlações negativas), segundo a tendência mostrada na Tabela 2.2, mas Al_2O_3 - P_2O_5 mostra situações contrastantes nos pontos CN10-20 ($r = 0,83$) e VG10-20 ($r = -0,93$) (Figura 2.10). O mesmo acontece com a correlação Fe_2O_3 - P_2O_5 contrastante nos pontos CN10-20 ($r = -0,94$) e VG10-20 ($r = 0,57$). De fato, as correlações Al_2O_3 - P_2O_5 e Fe_2O_3 - P_2O_5 são baixas ou ausentes considerando todas as amostras da área ($r = -0,29$ e $0,04$, respectivamente; Tabela 2.2) e situações particulares envolvendo mineralogia e condições físico-químicas contrastantes devem explicar as variações específicas, mesmo em um espaço estuarino tão pequeno como este monitorado no presente estudo.

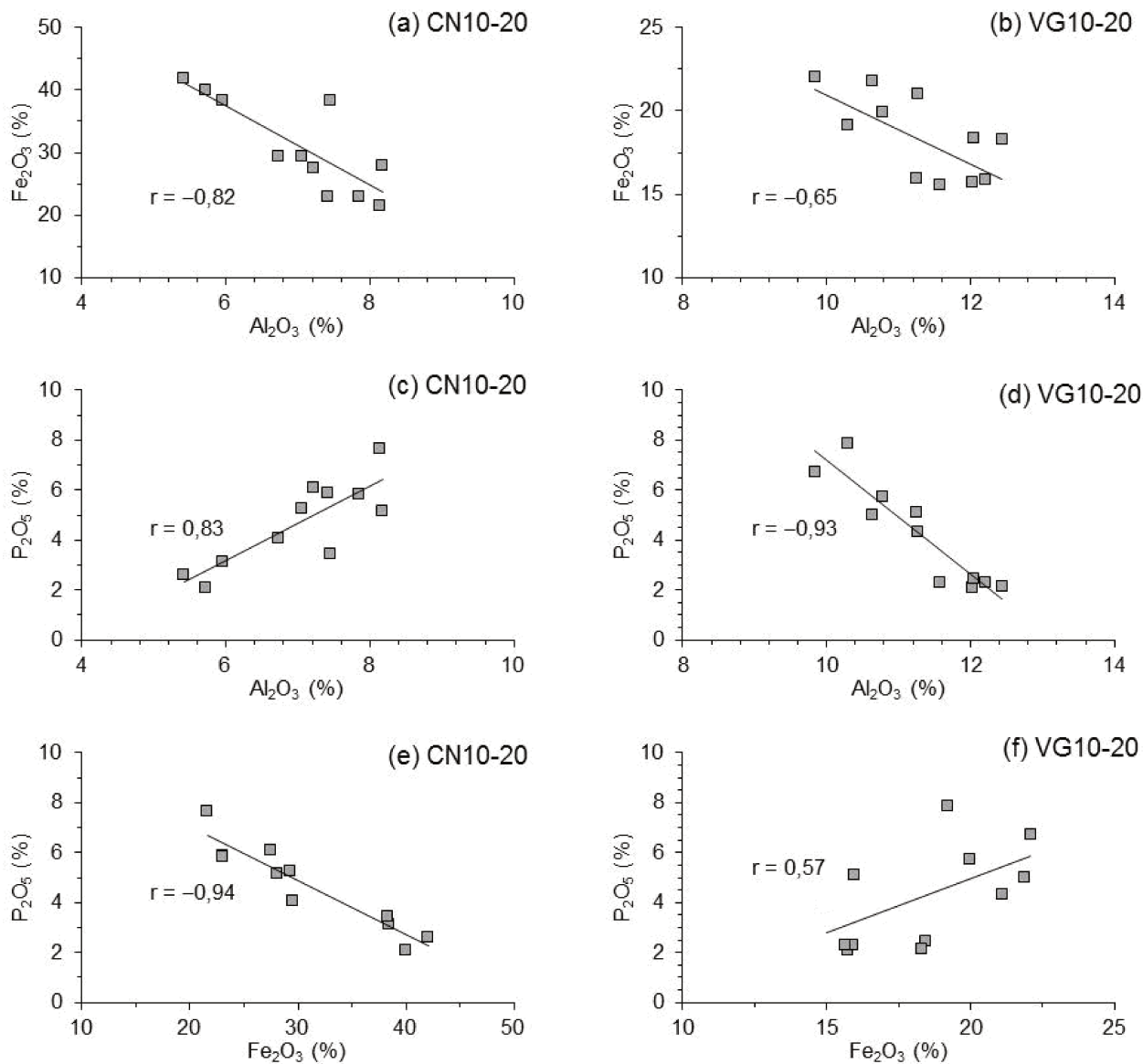


Figura 2.10. Relações (a), (b) Al_2O_3 – Fe_2O_3 ; (c), (d) Al_2O_3 – P_2O_5 ; e (e), (f) Fe_2O_3 – P_2O_5 em amostras de sedimentos dos pontos CN10–20 e VG10–20 do rio Morrão. As correlações indicadas são significativas em $p < 0,05$.

2.3.4. Mineralogia dos sedimentos da área de estudo

Análises mineralógicas qualitativas via difração de raios X foram realizadas em todas as amostras CN's e VG's e os difratogramas são mostrados na Figura 2.11. De um modo geral, as análises mineralógicas revelaram uma assembleia bastante diversa, complexa e de difícil identificação nos difratogramas, devido ao efeito de superposição de picos, associado ao elevado

efeito de background (ruído), em função dos elevados teores de ferro e da presença considerável de matéria orgânica ou de fases minerais de baixa cristalinidade. Embora as análises sejam qualitativas, e identifiquem geralmente fases com pelo menos 5% em abundância, a relação entre os principais picos de identificação dos minerais (intensidade das reflexões principais) revelou a presença dominante de minerais como quartzo [SiO₂], magnetita [Fe₃O₄], hematita [Fe₂O₃] e vivianita [Fe₃(PO₄)₂·8H₂O], além de quantidades subordinadas de pirita [FeS₂], caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], feldspatos indistintos (tectossilicatos de Al, Na, K e Ca), micas (filossilicatos de Al, K, Fe, Mg; illita, muscovita), halita (NaCl) e calcita [CaCO₃]. Há ainda suspeita de gibbsita [Al(OH)₃], esmectita [Ca_{0,2}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·4H₂O] e zeólita (pico em 2θ = 23,4480), e trabalhos adicionais são necessários para sua confirmação.

Em geral, o quartzo foi a fase mais dominante, ao lado da magnetita. A magnetita mostrou-se expressiva (intensidade da reflexão principal em 2,52 Å ou 35,45 2θ). Esta reflexão de 2,52 Å superpõe com o segundo pico da hematita, cujo pico principal em 2,70 Å (33,15 2θ) também superpõe com o pico principal da pirita. Oxi-hidróxidos de ferro (e outros minerais de Fe, Al e P) amorfos ou de baixa cristalinidade também podem estar presentes e contribuem para a elevação do background. Micas (como muscovita ou illita), caulinita, feldspatos, halita e calcita estão presentes ocasionalmente em pequenas quantidades. Estudos em andamento realizados por microscopia eletrônica de varredura em amostras semelhantes coletadas do rio Morrão (Angélica inédito; amostras coletadas em testemunho no centro do canal fluvial) confirmam a presença de quartzo, hematita, magnetita, pirita, caulinita, fosfato de ferro, além de subprodutos de processos industriais, como sulfato de cálcio (possivelmente, fosfogesso, um subproduto da indústria de fertilizantes) e pellets metálicos (ricos em Fe) oriundos possivelmente do processo produtivo do aço (siderurgia).

Dentre os minerais identificados no presente estudo, magnetita, hematita e vivianita têm em sua cristalização uma forte contribuição (aporte) de componentes químicos antrópicos, enquanto os demais minerais estão relacionados especialmente aos constituintes naturais dos sedimentos. As análises mineralógicas mostraram que a assembleia dominante formada por quartzo, magnetita, hematita e vivianita é comum em ambos os pontos CN's e VG's, mas varia bastante em termos proporcionais ao longo do período de amostragem, variação esta condicionada à variação de componentes como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e P₂O₅, especialmente, mostrados na Tabela 2.1. Por exemplo, os picos do quartzo foram dominantes nas amostras do

ponto VG0–10 (Figura 2.11), onde os níveis de sílica foram os maiores registrados no presente trabalho (Tabela 2.1).

Um aspecto importante e de destaque deste estudo é a presença expressiva de fosfato de ferro bivalente hidratado (vivianita), típico de condições redutoras. Os dois picos principais deste mineral nos difratogramas da Figura 2.11 ocorrem em ângulos relativamente baixos e são bem delineados, conferindo uma aparente boa cristalinidade. Este mineral foi sistematicamente identificado sempre que os níveis de fósforo nas amostras ultrapassaram *ca.* 1% (ou 2,29% de P_2O_5). Este fosfato foi mais comum em amostras dos sítios CN10–20 (média de P = $2,04 \pm 0,75\%$) e VG10–20 (P = $1,83 \pm 0,86\%$), pouco presente no sítio CN0–10 (P = $1,11 \pm 0,36\%$) e ausente no sítio VG0–10 (P = $0,80 \pm 0,12\%$). Como o ferro foi abundante em todas as amostras, este possivelmente não foi um problema para a cristalização da vivianita.

A ocorrência na área de estudo de magnetita, hematita, pirita (registrada em várias amostras, em pequena expressão) e vivianita parece envolver uma complexa interação entre fontes de componentes químicos para o ambiente, capacidade de mistura hidrodinâmica do sistema, e processos físico-químicos associados. As relações de Eh–pH apresentadas por Garrels & Christ (1965) e Krauskopf & Bird (1995) mostram que a hematita é estável em ambientes com condições oxidantes de moderada a forte. Sob condições mais redutoras, pirita, magnetita ou vivianita, dependendo das concentrações de enxofre e fosfato, podem ser estáveis. Em baixa concentração de HS^- , pirita é estável sob um considerável intervalo de Eh e variadas concentrações de HPO_4^{2-} . Também tem sido mostrado que elevada atividade de ferro ferroso e alta concentração de íons fosfato são necessárias para estabilizar vivianita em muitos sistemas químicos (Lemos *et al.* 2007). Este mineral pode desaparecer se a concentração de enxofre for alta e a do fosfato, baixa, favorecendo a cristalização de pirita ou magnetita, dependendo dos níveis de ferro. Nriagu (1972) estudou a solubilidade da vivianita, a qual se mostrou significativa sobre o controle da concentração de fosfato em ambientes sedimentares. O autor concluiu que Fe^{2+} pode ser um precipitante eficaz para a remoção de ortofosfatos em processos anaeróbicos.

Outro aspecto importante da área de estudo é a coexistência de hematita (Fe^{3+}) e magnetita (Fe^{2+} e Fe^{3+}) em praticamente todas as amostras estudadas. Estes óxidos podem coexistir em condições subóxicas (Garrels & Christ 1965) e suas cristalizações abundantes no ambiente sedimentar do rio Morrão reúnem alguns aspectos intrigantes. O ferro neste ambiente tem um forte componente antrópico ligado à indústria siderúrgica, cuja matéria prima primordial

é o minério de ferro, advindo de formações de ferro bandadas do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais), o qual é composto predominantemente por hematita, menor quantidade de magnetita e martita, abundante quartzo ou dolomita, raramente micas, e outros minerais acessórios (Klein & Ladeira 2000). Os concentrados utilizados na fabricação do aço são tipicamente constituídos por hematita ± magnetita (geralmente o minério é hematítico, devido ao forte intemperismo dos depósitos minerais ferríferos; Spier *et al.* 2003). De acordo com Takeraha (2004), a reação de combustão do coque para a fabricação do aço, além de produzir grande quantidade de calor, ainda torna o ambiente ligeiramente redutor, onde favorece a redução parcial da hematita e magnetita. Ao iniciar o processo de resfriamento do sinter (mistura dos ingredientes metalúrgicos), o ambiente passa a uma atmosfera fracamente oxidante que, ainda sob temperatura elevada, permite a reoxidação da magnetita. A forma pela qual os óxidos de ferro siderúrgicos têm entrado no ambiente do rio Morrão ainda é inconclusiva, mas a entrada via hematita (provável) com posterior redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} neste ambiente estuarino tipicamente subóxico (conforme acima; Nizoli & Luiz-Silva 2012) pode ser uma maneira eficaz de cristalizar magnetita. Este processo pode ser catalisado por micro-organismos (Coker *et al.* 2008). De acordo com Lemos *et al.* (2007), na ausência de bactéria, a redução do Fe^{3+} não alcançaria grande importância porque a auto-redução é extremamente lenta e depende fortemente do pH e Eh. Áreas alagadas e redutoras são favoráveis à dissolução de minerais de ferro, tal como hematita, onde micro-organismos podem usar Fe^{3+} como elétron receptor na degradação da matéria orgânica. Esse mecanismo pode ser igualmente importante na formação autigênica tanto da magnetita como da vivianita nos sedimentos do rio Morrão.

O componente principal para a formação de vivianita (fosfato) em grande quantidade na área de estudo vem do processo produtivo de indústrias de fertilizantes fosfatados instaladas à montante do rio Morrão (Luiz-Silva *et al.* 2008). Também à montante da área de estudo, há um porto privado ligado ao setor produtivo de fertilizantes, o qual recebe matéria prima (concentrado fosfatado) e escoar fertilizantes e derivados. As rochas fosfáticas usadas pelas indústrias da área vêm da Província Alcalina-Carbonatítica especialmente do Complexo Catalão (Estado de Goiás; Oliveira *et al.* 2007). A composição mineralógica do minério fosfatado é dominada por fluorapatita, goethita e quartzo, com menor quantidade de Al-fosfatos, anatásio, magnetita, monazita e barita (Oliveira & Imbernon 1998). Processos de separação por flotação concentram os minerais fosfáticos (concentrado fosfático), especialmente apatita [$Ca_3(PO_4)_2(OH,F,Cl)$], e este

concentrado é enviado para o processo produtivo das indústrias de fertilizantes. Neste processo produtivo, o concentrado fosfatado é atacado com H_2SO_4 para produzir H_3PO_4 , HF e fosfogesso [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$] como subproduto. O ácido fosfórico pode ser, portanto, a principal forma de entrada do fósforo no rio Morrão, embora a apatita já tenha sido identificada em baixa concentração em difratogramas de sedimentos deste rio (Angélica com. pess.).

A formação de óxidos de ferro (além de carbonatos) e vivianita em sedimentos biorredutores, em geral, tem sido documentada (Stolz *et al.* 1992, Hyacinthe & Cappellen 2003, Roh *et al.* 2003). Porém, a autigênese de magnetita e vivianita na área de estudo, possibilitada pelo aporte industrial de ferro e fósforo no ambiente, aliada a processos biorredutores, chama a atenção para a formação de *scavengers* (captadores de metais) condicionada fortemente a processos antrópicos. A capacidade de retenção (sorção) de elementos químicos por óxidos e outros componentes em estuários é reconhecida (Ridgway & Shimmield 2002), mas os níveis que magnetita e vivianita (\pm hematita, \pm pirita) ocupam nos sedimentos do rio Morrão representam um equilíbrio em larga escala ainda não registrado na literatura. Estes minerais devem contribuir com a elevada capacidade de retenção de metais neste ambiente altamente impactado e estudos adicionais são necessários para este detalhamento. Bosco-Santos (2011), por exemplo, documentou que os níveis de metais (*e.g.* Cu, Ni, Pb, Zn) em peixes demersais (*Diapterus rhombeus*, *Genidens genidens*, *Centropomus parallelus* e *Mugil Liza*) do rio Morrão são bem mais baixos do que os verificados em peixes de outros rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão, apesar de os níveis destes metais nos sedimentos do rio Morrão serem superiores. Isso pressupõe a indisponibilidade de metais para a biota e que as fases químico-minerais presentes nos sedimentos exercem um importante papel de sorção.

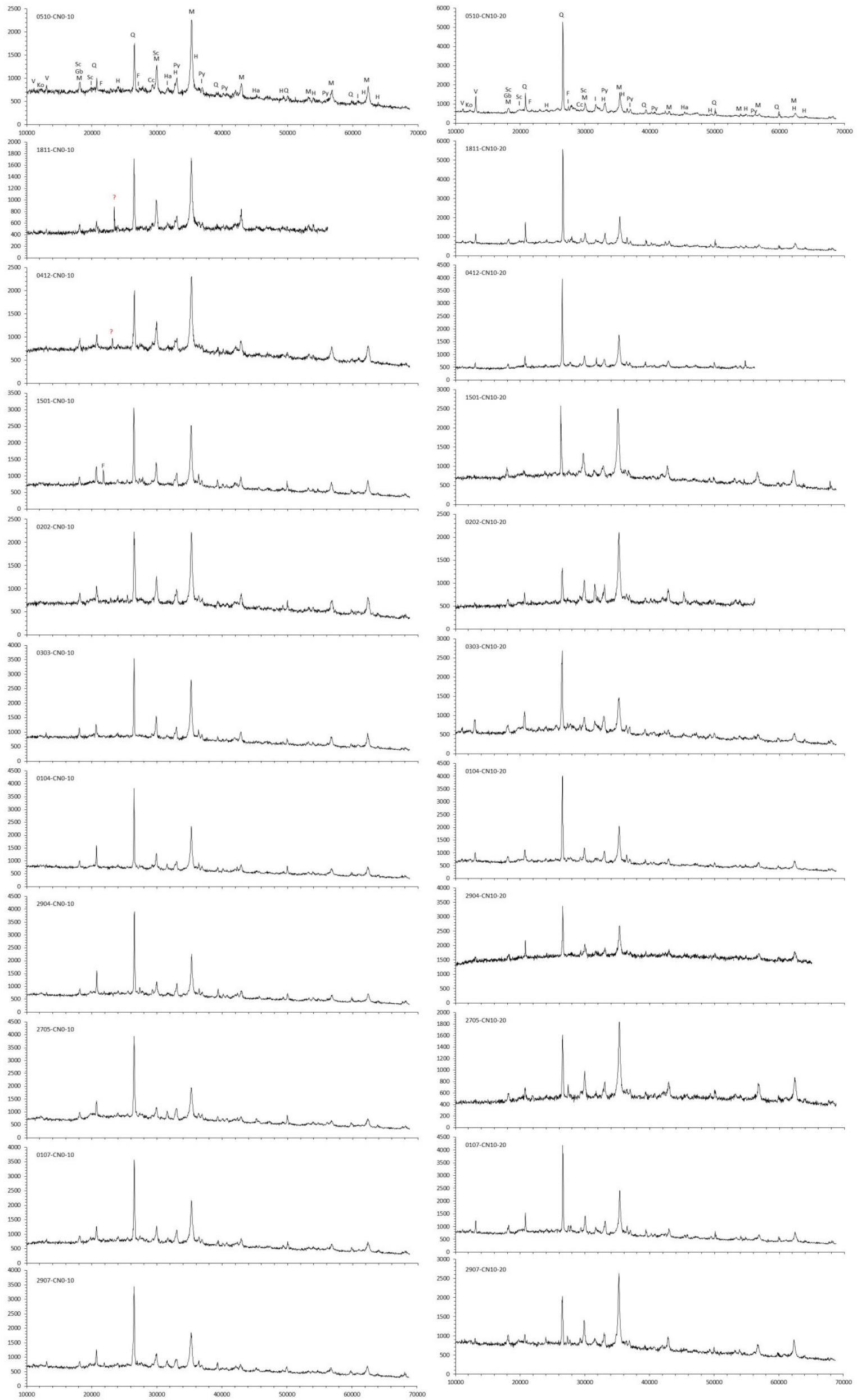
As correlações contrastantes Al_2O_3 – Fe_2O_3 – P_2O_5 mostradas na Figura 2.10 e Tabela 2.2 sugerem que as relações de fases presentes nos sedimentos da área de estudo podem ser mais complexas do que propõem os minerais identificados nos difratogramas de raios X mostrados na Figura 2.11. Correlação negativa entre Al_2O_3 – Fe_2O_3 ($r = -0,93$) sugere competição nos sedimentos entre fases aluminosas (*e.g.* aluminossilicatos, hidróxido de alumínio) e ricas em ferro (*e.g.* óxidos, sulfetos), comumente encontradas nas amostras analisadas. Ao contrário, correlações Al_2O_3 – Fe_2O_3 e Fe_2O_3 – P_2O_5 antagônicas nas amostras CN10–20 e VG10–20 foram encontradas (Figura 2.10). Nas amostras do ponto VG10–20, as correlações negativa entre Al_2O_3 – P_2O_5 ($-0,93$) e positiva entre Fe_2O_3 – P_2O_5 ($0,57$) sugerem que vivianita é um fosfato

importante na fixação de ferro e fósforo ao sedimento. Este fosfato parece estar sistematicamente diluído por fases ricas em alumínio nas amostras do ponto VG10–20 (por exemplo, aluminossilicatos e gibbsita identificados neste estudo), a julgar pela correlação negativa entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$. Já na amostra CN10–20, a correlação é positiva entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ (0,83) e negativa entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ (–0,94). Isso sugere que uma fase alumino-fosfatada parece fixar P + Al, diferentemente de vivianita que fixa P + Fe. Nenhuma fase cristalina com Fe–Al foi identificada nas análises mineralógicas, embora hidróxido fosfato de alumínio hidratado $[\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ possua identidade com alguns picos principais (difratogramas de raios X) da vivianita. Alternativamente, fases amorfas e/ou orgânicas (não identificáveis com difração de raios X) que envolvam P–Al em sua composição podem estar presentes nos sedimentos do rio Morrão, em especial no ponto VG10–20.

2.3.5. Elementos–traço nos sedimentos

Os níveis de elementos-traço (média e desvio padrão) das amostras de sedimentos são mostrados na Tabela 2.3. Em termos de profundidades, os níveis de As, Ba (para CN), Tl (para VG), Cs, Ga, Li e Rb (para CN e VG) foram relativamente maiores nos sedimentos mais superficiais (0–10 cm) em relação aos sedimentos amostrados na profundidade de 10 a 20 cm. Especialmente, os sedimentos próximos à vegetação (VG) apresentaram maior número de elementos-traço com as maiores concentrações médias quando comparado com os sedimentos de CN.

O grau de associação entre os elementos pesquisados neste trabalho foi avaliado com base na análise de componentes principais (PCA; Figuras 2.12, 2.13, 2.14, 2.15), considerando o conjunto de dados coletados em cada mês, nos diferentes pontos amostrados. Nos PCA, foram extraídos dois fatores (componentes ou fatores 1 e 2) que explicaram 82,24% (Figura 2.12), 83,77% (Figura 2.13), 58,67% (Figura 2.14) e 84,66% (Figura 2.15) da variância total dos dados. Neste estudo, as correlações positivas estatisticamente significativas ($p < 0,05$; Anexo I) foram utilizadas para destacar os grupos nos gráficos de PCA.



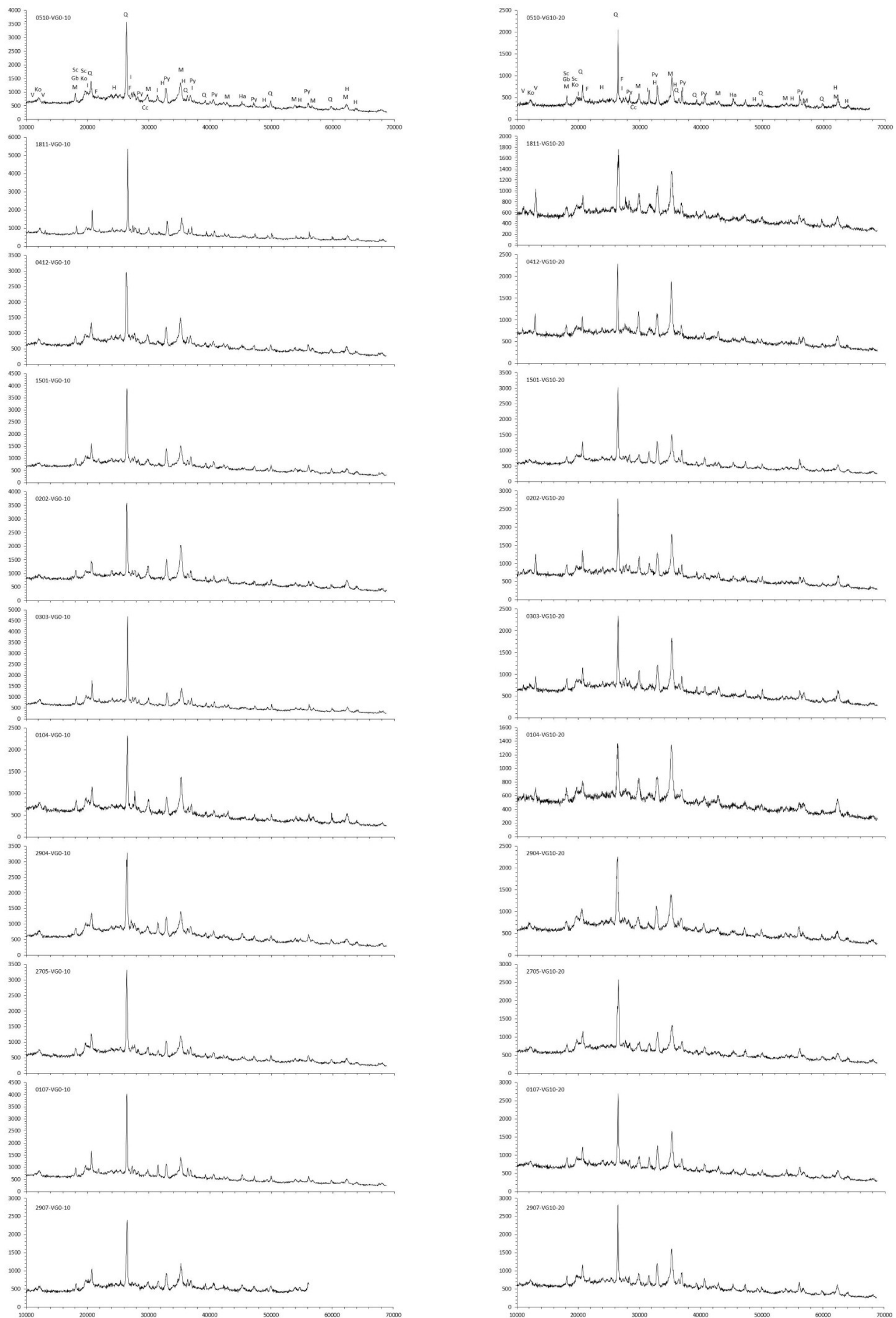


Figura 2.11. Difractogramas de raios X de amostras de sedimentos dos pontos CN0-10, CN10-20, VG0-10 e VG0-20. O eixo Y representa a intensidade dos picos (contagem) e o eixo X, a posição em graus de 2θ (nos gráficos, 2θ está multiplicado por 10^3). Convenções mineralógicas: Cc = calcita, F = feldspato, Gb = gibbsita, H = hematita, Ha = halita, V = vivianita, Ko = caulinita, I = illita, muscovita, M = magnetita, Sc = esmectita, Py = pirita, Q = quartzo.

Tabela 2.3. Concentrações médias e desvios padrões (σ) de elementos-traço nos pontos sedimentares de estudo no rio Morrão.

	CN0-10		CN10-20		VG0-10		VG10-20	
	mg kg ⁻¹	σ	mg kg ⁻¹	σ	mg kg ⁻¹	σ	mg kg ⁻¹	σ
As	11,19	1,40	10,75	1,48	10,31	0,60	10,65	0,59
Ba	131,1	52,5	107,3	32,2	50,6	15,9	54,2	37,4
Be	2,82	0,98	4,64	1,50	3,58	0,51	5,33	1,97
Bi	0,74	0,19	0,90	0,30	0,78	0,14	0,90	0,11
Cd	1,50	0,31	2,07	0,42	1,25	0,27	2,10	0,96
Ce	385	161	749	297	391	58	941	451
Co	15,1	1,1	16,3	1,7	13,3	0,9	16,2	1,9
Cr	140	18	141	14	97	7	125	22
Cs	3,81	0,76	3,71	0,62	6,21	0,25	5,39	0,47
Cu	63,3	9,9	86,4	16,6	56,7	2,9	78,4	21,4
Dy	7,97	2,49	12,97	4,48	9,39	0,63	16,48	6,35
Er	2,55	0,71	3,82	1,21	3,22	0,24	5,00	1,63
Eu	6,35	2,54	11,21	4,03	6,62	0,61	14,10	6,00
Ga	19,6	1,2	18,2	1,6	20,2	0,9	19,8	0,7
Gd	15,3	5,4	26,3	9,9	16,3	2,2	33,0	15,0
Hf	2,50	0,74	4,27	1,60	3,16	0,22	5,18	1,90
Ho	1,05	0,32	1,67	0,52	1,34	0,09	2,18	0,67
In	0,17	0,04	0,22	0,06	0,18	0,04	0,22	0,04
La	175	67	321	124	181	22	427	233
Li	27,6	4,3	25,5	3,0	50,7	2,7	44,7	4,6
Lu	0,27	0,08	0,35	0,10	0,35	0,05	0,53	0,14
Mo	1,81	0,20	1,96	0,36	2,95	0,27	3,25	0,49
Nb	78,9	36,2	161,0	64,2	66,6	9,1	172,8	90,0
Nd	176	67	322	117	185	22	414	200
Ni	42,7	4,3	44,8	3,3	35,0	2,2	42,5	5,8
Pb	115	19	137	21	84	14	104	14

Pr	48,0	19,8	84,2	29,4	50,2	4,7	105,6	46,4
Rb	51,6	10,2	47,3	7,0	84,7	4,9	69,5	7,3
Sb	4,01	0,80	3,94	1,12	1,76	0,44	2,29	0,50
Sc	9,80	2,52	14,85	4,76	13,45	0,64	19,34	5,68
Se	1,15	0,44	1,66	0,66	1,81	0,58	2,29	0,85
Sm	24,6	9,2	43,7	15,4	26,3	3,0	54,9	24,2
Sn	4,99	0,56	5,99	0,82	5,73	0,32	6,98	0,98
Sr	392	110	683	223	290	40	590	286
Ta	4,88	2,39	9,47	3,85	4,12	0,65	11,18	6,01
Tb	1,79	0,67	3,15	1,10	2,09	0,15	3,93	1,47
Te	0,36	0,30	0,39	0,14	0,14	0,07	0,30	0,19
Th	22,0	5,6	33,9	12,3	26,2	1,6	42,1	14,4
Tl	0,98	0,14	1,11	0,25	1,21	0,14	1,18	0,07
Tm	0,29	0,07	0,42	0,13	0,41	0,05	0,61	0,17
U	18,7	6,8	34,3	14,2	19,0	1,8	40,2	19,1
V	62,7	4,0	64,7	4,9	70,2	1,9	75,0	10,8
W	1,58	0,22	1,84	0,21	1,49	0,12	1,61	0,18
Y	29,3	8,0	43,9	12,7	36,8	2,4	56,9	18,0
Yb	1,80	0,43	2,66	0,77	2,47	0,20	3,58	1,09
Zn	380	47	422	21	291	36	351	50
Zr	110	35	195	70	126	10	226	88

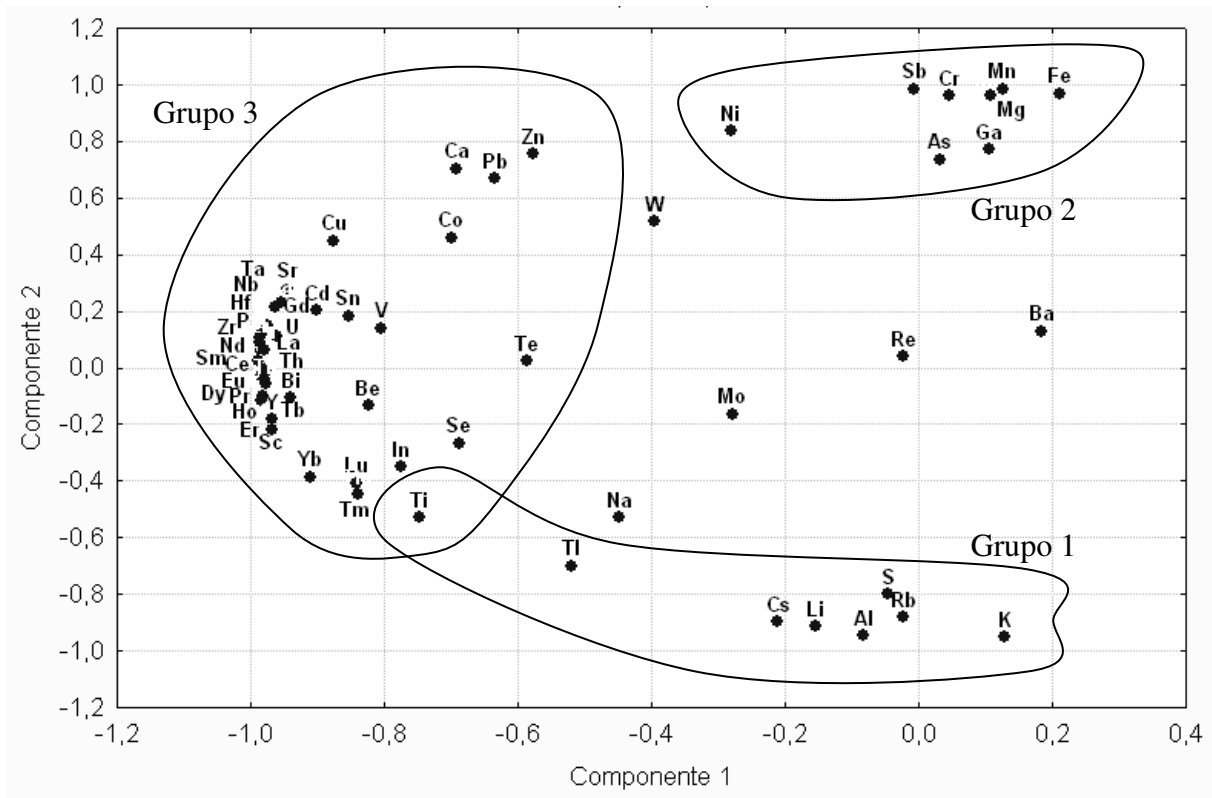


Figura 2.12. Análise de componentes principais (PCA) da concentração total dos elementos nas amostras de sedimentos CN0-10. Fator 1 = 54,80% e Fator 2 = 27,44% da variância total.

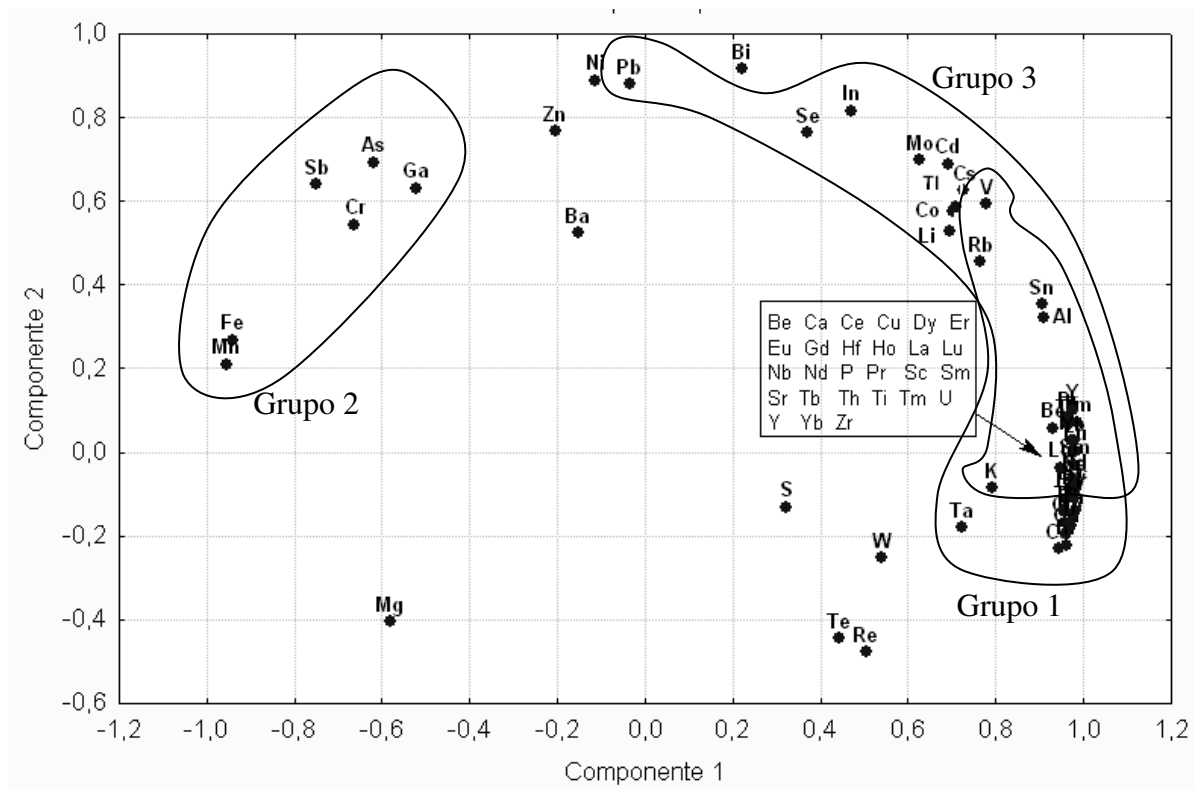


Figura 2.13. Análise de componentes principais (PCA) da concentração total dos elementos nas amostras de sedimentos CN10–20. Fator 1 = 65,52% e Fator 2 = 18,25% da variância total.

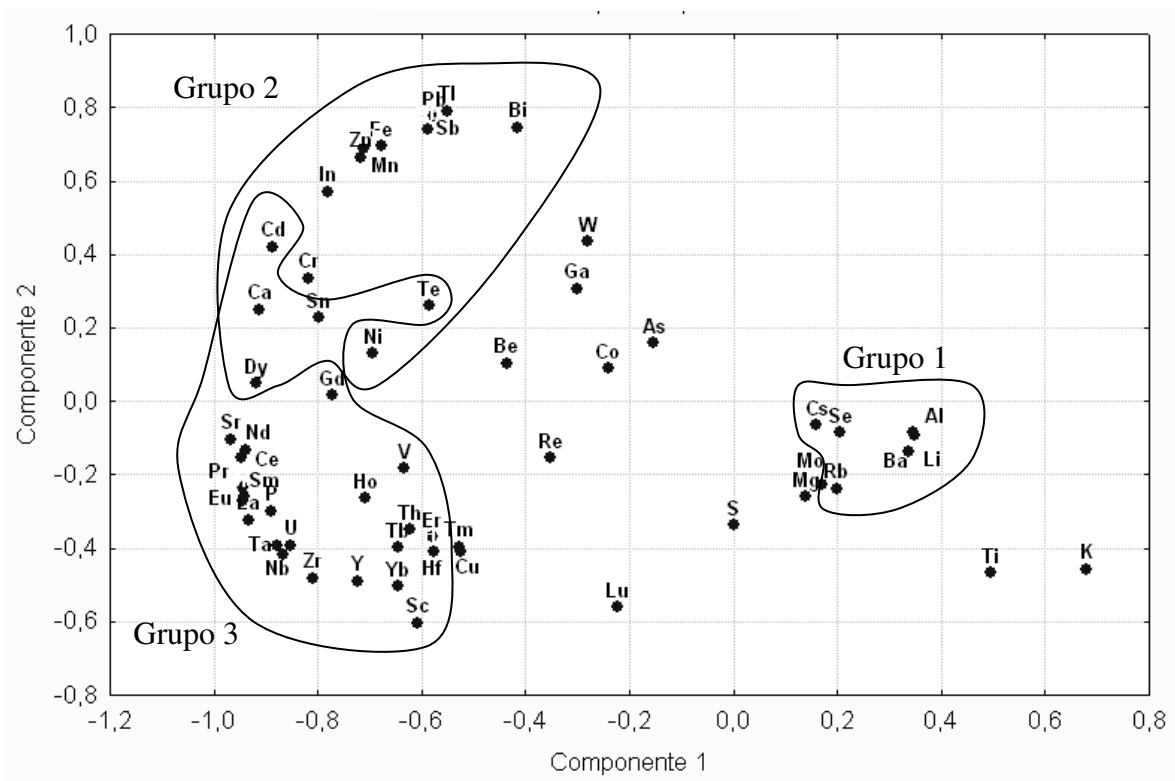


Figura 2.14. Análise de componentes principais (PCA) da concentração total dos elementos nas amostras de sedimentos VG0–10. Fator 1 = 42,89% e Fator 2 = 15,78% da variância total.

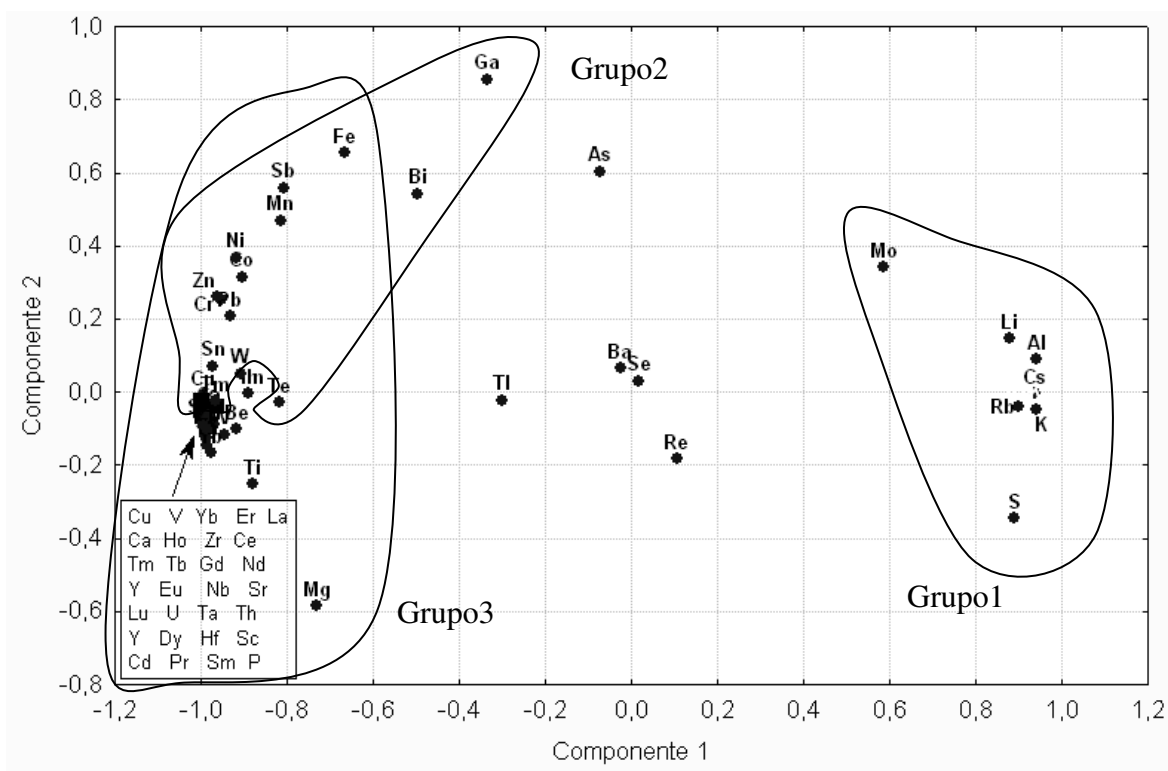


Figura 2.15. Análise de componentes principais (PCA) da concentração total dos elementos nas amostras de sedimentos VG10–20. Fator 1 = 78,08% e Fator 2 = 6,58% da variância total.

A complexa mistura de três fontes, como relatada para os elementos maiores e menores, também aparece nas concentrações dos elementos-traço (os elementos fora dos grupos indicam uma possível mistura de fontes). Assim, a geoquímica dos elementos-traço observada no período do trabalho nos pontos de coleta pode ser resultado de mistura heterogênea de fases minerais, amorfas e orgânicas que envolvem estas fontes: a primeira predominantemente natural, a segunda e terceira fontes antrópicas, marcadas por processos ligados às indústrias siderúrgica e de fertilizantes (Luiz-Silva *et al.* 2008).

Os sedimentos superficiais CN0–10 e VG0–10 aparentam ser ambientes transicionais, assim como já demonstrado pela mineralogia. Na amostra CN0–10 (Figura 2.12) foi possível observar a distinção de três grupos de elementos. No primeiro grupo (grupo 1), com origem geogênica, encontram-se os elementos correlacionados com Al (Li, Cs, Rb, Ti). Os metais Li, Al, K e Ti tem sido considerados de origem geogênica não só para sedimentos do rio Morrão, como

para sedimentos de todo o sistema estuarino de Santos–Cubatão (Luiz–Silva *et al.* 2006; 2008). No segundo grupo com elementos oriundos da indústria siderúrgica, encontram-se correlacionados ao ferro o As, Cr, Ga, Ni e Sb (grupo 2). Embora As seja reportado como elementos de origem natural nos sedimentos do rio Morrão (Luiz–Silva *et al.* 2008), a associação observada neste trabalho pode ser decorrente da utilização de carvão mineral na produção de aço. Segundo Campaner & Luiz–Silva (2009), carvões de determinadas regiões do Brasil, assim como carvões minerais chineses possuem altas concentrações de arsênio. O terceiro grupo de elementos é composto por metais relacionados ao P, como Be, Bi, Cd, Co, Cu, Hf, In, Nb, elementos terras raras (ETRs), Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, U, V, Zn, Zr e está associado à indústria de fertilizantes (grupo 3) (Luiz–Silva *et al.* 2008).

No ponto de amostragem próximo à vegetação, nos sedimentos mais superficiais (VG0–10), os elementos Li, Ba, Cs, Rb e Se estão relacionados ao Al (elementos geogênicos). Um grupo de elementos correlacionados ao Fe (Bi, Cr, In, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn) e um outro grupo de elementos correlacionados ao P (Hf, Nb, ETRs, Sr, Ta, Tb, Th, U, V, e Zr) são também identificados (Figura 2.14).

Para as amostras CN10–20, o comportamento do grupo dos elementos geogênicos e o grupo dos elementos ligados à indústria de fertilizantes apresentam uma fusão (Figura 2.13). Observa-se correlação positiva significativa ($p < 0,05$) (Anexo I) entre os elementos Li, Cd, Co, Cs, In, Mo, Se, Tl, Tm, V, Y e Yb. Correlação significativa também é observada para os metais Ce, Cu, Dy, Er, Gd, Hf, La, Lu, Nb, Nd, Sc, Sr, Ta, Th, U e Zr. E na interconexão desses dois grupos, os elementos Be, Eu, Ho, Pr, Rb, Sm, Sn, Tb, Ti, Tm, V, Y e Yb apresentam um comportamento correlacionado tanto com o grupo de elementos geogênicos quanto com o grupo de elementos oriundos da atividade antrópica produtora de fertilizantes. Neste mesmo ponto (CN 10–20) o terceiro grupo de elementos-traço é composto por As, Cr, Ga e Sb que são relacionados ao Fe e Mn.

Nos sedimentos mais profundos próximos à vegetação (VG 10–20), Observa-se o grupo de elementos geogênicos (associados ao Al) bem destacado, com correlações positivas ($p < 0,05$) entre Li, Cs, Mo e Rb (Figura 2.15, Anexo I). Neste ambiente, diferente de CN10–20, a fusão ocorreu entre os grupos de elementos-traço relacionado ao ferro e fósforo (Figura 2.15).

As correlações contrastantes entre Al, Fe e P já mostradas anteriormente indicam que as relações de fases presentes nos sedimentos e elementos-traço são complexas. A tendência de

correlação negativa entre os metais relacionados ao Al e Fe indica a competição nos sedimentos entre fases aluminosas e fases ricas em ferro, principalmente nos sedimentos superficiais (0–10 cm). Nestes sedimentos observou-se pouca presença de fosfato de ferro bivalente hidratado (vivianita). Para os sedimentos mais profundos (10–20 cm) foi observado diferença entre os dois locais amostrados (CN e VG). A vivianita se apresenta como fase importante na fixação de elementos-traço relacionados ao fósforo e ferro nos sedimentos próximos à vegetação (VG10–20), enquanto a presença de correlações positiva entre os metais dos grupos do alumínio e do fósforo e negativa entre os metais dos grupos do ferro e do fósforo, indicam que a presença de fases alumino-fosfatadas fixam os metais-traço associados ao P e Al, diferentemente de vivianita que fixam os metais-traços relacionados ao fósforo e ferro. É importante destacar também que fases amorfas e/ou orgânicas (não identificáveis com difração de raios X) estão provavelmente presentes nos sedimentos do rio Morrão e possivelmente contribuem para a dinâmica dos metais-traço nos sedimentos do ambiente estudado.

2.3.6. Geoquímica de água intersticial dos sedimentos

As concentrações dos elementos presentes na água intersticial dos sedimentos do rio Morrão são mostradas nas Tabelas 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7. Os elementos Cd, Ce, Cu, Dy, Er, Gd, La, Nd, Pb, Pr, Sm, Yb apresentaram na maior parte das amostras concentrações abaixo do limite de detecção. O mesmo ocorreu para os íons nitrato, nitrito e lítio.

Em geral, os elementos na água intersticial apresentaram grandes variações ao longo do tempo em todos os locais amostrados. O ferro, por exemplo, um dos componentes antrópicos mais impactante no ambiente, apresentou concentrações variando de 14,9 a 1588 $\mu\text{g L}^{-1}$ (em CN0–10), 51,9 a 1312 $\mu\text{g L}^{-1}$ (em CN10–20), 18,9 a 6970 $\mu\text{g L}^{-1}$ (em VG0–10) e 53,15 a 1099 $\mu\text{g L}^{-1}$ (em VG10–20). O fósforo (determinado como fosfato), outro elemento de grande impacto no ambiente, apresentou maiores variações e menores concentrações na água intersticial nos pontos CN's (concentração máxima de 2,53 mg L^{-1} CN0–10 e 3,86 mg L^{-1} CN10–20 e concentração mínima no limite de quantificação analítica de 0,5 mg L^{-1}) e menores variações e maiores concentrações nos pontos VG's (4,54 a 2,24 mg L^{-1} em VG0–10; 7,60 a 5,14 mg L^{-1} em VG10–20).

Os íons Cl^- , Br^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentaram em geral, comportamento temporal semelhante, com concentrações decrescentes de setembro/09 até fevereiro/março de 2010 com posterior retomada com valores crescentes até o final da amostragem. Particularmente para o ponto CN, foi observado um aumento das concentrações dos desses íons entre outubro e novembro de 2009. O comportamento temporal dos elementos citados está relacionado com a variação dos índices pluviométrico, incluindo a particularidade encontrada no início do estudo no ponto CN (*c.f.* Figura 2.7). Em geral, esses elementos estão diretamente relacionados com a salinidade da água do mar, embora as suas concentrações possam variar devido a diluição ou concentração por evaporação e precipitação atmosférica (Faure, 1998). Já a variação temporal do SO_4^{2-} pode estar relacionada ao processo de sulfato-redução (metabolização da matéria orgânica). A diferente dinâmica temporal dos íons F^- e NH_4^+ (alem do PO_4^{3-}) indicam que estes, ao contrário de Cl^- , Br^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} , podem estar associados à contribuições antrópicas (indústria de fertilizantes). Rajkumar *et al.* (2008) relacionam valores elevados de NH_4^+ encontrados em estuário na Índia a contaminação por fertilizantes. Concentrações de F^- também são relacionadas com a influência de indústria de fertilizantes em águas estuarinas no sul do Brasil (Grace *et al.* 2008).

Tabela 2.4. Concentrações dos elementos na água intersticial dos sedimentos do ponto CN0-10.

	10/09	11/09	12/09	01/10	02/10	03/10	04/10	05/10	06/10	07/10
$\mu\text{g L}^{-1}$										
Cd	0,01	0,04	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	<0,02	0,21	0,04	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,6	0,8	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	3,84
Dy	<0,002	0,007	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Er	<0,002	0,004	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	1231	1588	412	261	69	81	476	48	65	14,9
Ga	0,01	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,019
Gd	<0,004	0,010	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
La	<0,03	0,10	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	266	782	540	545	563	681	733	812	934	999
Mo	0,54	0,22	0,42	0,15	0,11	0,06	0,08	0,06	0,04	<0,04
Nb	0,03	0,10	0,12	0,06	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05
Nd	<0,011	0,098	0,020	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Ni	0,7	0,8	<0,4	0,9	1,8	2,1	4,1	4,3	3,3	3,48
Pb	0,8	0,4	<0,2	<0,2	2,7	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,29
Pr	<0,004	0,024	0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Sm	<0,004	0,013	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
U	1,28	1,23	1,35	1,23	1,21	0,79	0,78	0,63	0,24	0,18
V	0,11	0,20	0,14	0,10	0,09	0,07	0,07	0,08	0,06	0,04
W	0,54	0,80	0,75	1,08	0,72	1,05	1,41	1,35	1,21	0,82
Yb	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	343	85	42	57	43	<12	16	<12	<12	<12
mg L^{-1}										
Li⁺	0,41	0,05	<0,01	<0,01	0,15	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na⁺	1968	5478	5823	4585	4270	3197	4084	4154	4013	4250
NH₄⁺	5,0	38,5	43,6	22,6	62,2	51,3	30,5	12,5	32,1	35,8
K⁺	68	174	191	157	147	111	141	147	139	148
Mg²⁺	188	509	526	461	429	324	409	418	405	439
Ca²⁺	60	137	100	91	75	66	91	95	89	96
F⁻	1,48	5,00	4,39	4,88	6,91	4,44	5,28	6,92	6,32	6,95
Cl⁻	3185	8448	8946	8032	7621	5983	7501	7186	6757	7483
NO₂⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO₄²⁻	192	370	336	82,48	59,47	13,74	36,05	2,81	2,25	3,69
Br⁻	8,3	24,9	27,4	24,2	23,8	18,4	24,1	23,6	22,2	24,5
NO₃⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,55	0,19	<0,1
PO₄³⁻	1,30	1,99	1,93	<0,5	2,12	1,60	2,53	1,69	1,42	<0,5

Tabela 2.5. Concentrações dos elementos na água intersticial dos sedimentos do ponto CN10–20.

	10/09	11/09	12/09	01/10	02/10	03/10	04/10	05/10	06/10	07/10	08/10
$\mu\text{g L}^{-1}$											
Cd	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	<0,02	0,03	0,17	0,04	0,02	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	0,9	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Dy	<0,002	<0,002	0,004	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Er	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	1312	820	432	625	163	272	532	81	62	52	242
Ga	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,027
Gd	<0,004	<0,004	0,008	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
La	<0,03	<0,03	0,08	<0,03	1,89	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	441	450	922	741	419	889	739	1129	1176	1229	1059
Mo	0,95	0,18	0,35	0,17	0,78	0,12	0,08	0,06	0,05	0,18	0,13
Nb	0,03	0,04	0,04	0,06	0,02	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05
Nd	<0,011	0,014	0,087	0,017	<0,011	0,019	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Ni	<0,4	0,5	0,5	3,8	1,3	1,4	1,3	1,1	1,1	0,7	1,08
Pb	0,6	<0,2	<0,2	9,6	2,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Pr	<0,004	<0,004	0,022	0,004	<0,004	0,006	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Sm	<0,004	<0,004	0,013	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
U	2,87	1,98	1,72	1,89	2,42	1,06	1,09	1,56	1,55	1,69	2,23
V	0,09	0,16	0,14	0,15	0,22	0,14	0,14	0,11	0,14	0,12	0,15
W	0,50	0,61	0,80	0,91	0,38	0,44	0,60	0,51	0,44	0,36	0,34
Yb	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	327	27	18	97	52	<12	<12	<12	<12	<12	<12
mg L^{-1}											
Li⁺	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	0,04	0,28	<0,01	<0,01	<0,01
Na⁺	6153	7441	6551	4877	3791	3064	4434	5284	5524	6323	6914
NH₄⁺	42,2	29,1	29,7	44,7	38,4	34,1	24,2	1,3	34,1	38,6	118,7
K⁺	224	236	213	168	126	103	148	180	184	211	241
Mg²⁺	676	704	614	519	409	343	496	591	620	721	795
Ca²⁺	195	91	121	106	87	99	130	150	158	184	191
F⁻	4,77	5,90	6,73	4,55	4,61	2,60	3,47	4,86	4,55	3,47	2,85
Cl⁻	10783	11545	10071	8580	6826	5783	8517	8972	9374	11135	12173
NO₂⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO₄²⁻	871	118	301	73	252	107	465	281	336	661	739
Br⁻	33,9	36,0	30,2	26,0	20,9	17,0	25,2	28,4	29,8	34,9	37,5
NO₃⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO₄³⁻	2,04	<0,5	2,11	2,79	1,83	2,00	3,75	3,72	3,86	3,35	<0,5

Tabela 2.6. Concentrações dos elementos na água intersticial dos sedimentos do ponto VG0-10.

	10/09	11/09	12/09	01/10	02/10	03/10	04/10	05/10	06/10	07/10	08/10
	$\mu\text{g L}^{-1}$										
Cd	0,01	0,02	0,03	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	0,03	0,51	0,07	0,07	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,6	0,8	<0,6	<0,6	2,0	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	2,1	<0,6
Dy	0,003	0,016	0,004	0,005	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Er	<0,002	0,007	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	3387	3080	3493	3302	64	6970	172	1229	52	19	568
Ga	0,01	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,015
Gd	0,004	0,024	0,009	0,007	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
La	<0,03	0,25	0,04	0,04	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	419	454	429	379	372	550	477	521	618	572	781
Mo	0,14	0,09	0,15	0,42	0,24	0,40	0,34	0,43	0,39	0,39	0,29
Nb	0,03	0,10	0,04	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,04	0,03	0,07
Nd	0,020	0,258	0,041	0,045	<0,011	<0,011	0,017	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Ni	<0,4	0,7	0,5	0,9	1,0	1,9	1,6	1,4	1,6	9,4	0,92
Pb	<0,2	0,4	<0,2	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,9	<0,2
Pr	0,004	0,063	0,009	0,009	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Sm	<0,004	0,037	0,007	0,008	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
U	0,23	0,19	0,55	0,42	0,25	0,48	0,15	0,25	0,38	0,47	0,33
V	0,22	0,29	0,33	0,48	0,26	0,30	0,18	0,22	0,14	0,14	0,11
W	<0,03	0,04	<0,03	0,12	0,07	0,04	0,04	0,05	0,09	<0,03	<0,03
Yb	0,002	0,005	0,002	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	<12	92	78	<12	<12	<12	<12	<12	<12	25	<12
	mg L^{-1}										
Li⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Na⁺	5012	4432	3614	2239	1705	2201	2548	2943	3518	5253	6147
NH₄⁺	24,5	18,6	15,5	7,4	14,4	19,6	6,6	6,8	10,8	17,7	120,3
K⁺		136	113	77	56	70	84	97	113	166	199
Mg²⁺	570	433	361	240	196	260	297	342	417	616	725
Ca²⁺	169	132	121	78	67	90	93	106	125	180	204
F⁻	1,81	1,50	0,92	0,97	1,49	1,25	1,03	1,05	0,95	1,11	1,46
Cl⁻	9012	6799	5496	3943	3068	4024	4658	5067	6081	9326	8581
NO₂⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO₄²⁻	954	548	522	276	223	355	461	522	500	1050	884
Br⁻	25,4	19,5	16,2	10,6	9,0	11,4	13,1	15,0	18,5	28,7	26,1
NO₃⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,32
PO₄³⁻	4,26	3,54	3,05	3,48	2,24	2,39	3,56	3,03	4,54	3,67	2,46

Tabela 2.7. Concentrações dos elementos na água intersticial dos sedimentos do ponto VG10–20.

	10/09	11/09	12/09	01/10	02/10	03/10	04/10	05/10	06/10	07/10	08/10
$\mu\text{g L}^{-1}$											
Cd	<0,01	0,01	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	0,028	0,17	0,50	0,03	<0,02	0,03	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,6	0,8	5,9	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Dy	<0,002	0,008	0,016	0,003	<0,002	0,003	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Er	<0,002	0,003	0,008	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	399	333	523	165	60	143	71	65	55	53	262
Ga	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,013
Gd	<0,004	0,008	0,036	0,005	<0,004	0,005	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
La	<0,03	0,08	96,7	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	602	558	566	492	462	491	489	507	617	796	855
Mo	<0,04	<0,04	0,04	<0,04	0,04	<0,04	<0,04	0,07	0,13	0,15	0,11
Nb	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04
Nd	0,019	0,082	0,173	0,022	<0,011	0,022	0,015	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Ni	<0,4	1,1	3,5	1,6	2,3	1,8	1,5	1,7	1,7	2,3	1,32
Pb	<0,2	0,2	116	<0,2	4,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Pr	0,004	0,021	0,039	0,005	<0,004	0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Sm	<0,004	0,012	0,023	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
U	0,48	0,48	0,61	0,40	0,38	0,37	0,31	0,47	0,40	0,31	0,38
V	0,12	0,16	0,32	0,10	0,12	0,12	0,10	0,11	0,09	0,11	0,10
W	<0,03	0,03	<0,03	<0,03	0,04	0,04	<0,03	0,04	0,04	0,04	0,03
Yb	<0,001	0,002	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	49	81	78	13	33	12	<12	<12	<12	<12	<12
mg L^{-1}											
Li⁺	0,17	<0,01	<0,01	0,23	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,76
Na⁺	4554	4662	4712	3598	2894	3012	3153	3392	3708	4462	6234
NH₄⁺	23,2	21,0	19,5	12,5	26,1	32,0	43,4	9,6	11,7	15,0	119,1
K⁺	154	146	149	120	95	97	117	110	116	135	201
Mg²⁺	518	460	453	393	312	333	425	397	441	538	756
Ca²⁺	158	140	135	114	90	102	138	116	130	159	210
F⁻	1,47	1,17	1,80	2,01	1,24	1,31	1,33	1,52	1,30	2,08	1,97
Cl⁻	8077	7140	7150	6241	5176	5333	5751	5694	6312	7809	11085
NO₂⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO₄²⁻	757	607	516	333	242	212	278	320	452	753	1023
Br⁻	23,0	20,4	20,8	17,9	14,8	15,5	16,4	17,4	19,2	24,1	33,8
NO₃⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO₄³⁻	6,15	5,97	6,14	6,49	6,48	7,07	7,60	7,28	6,11	5,14	5,41

Especialmente, as concentrações médias (não mostradas) mais elevadas foram observadas nas amostras CN's para Mn, Mo, Nb, U, W e Zn. Nas amostras VG's, os índices médios mais elevados foram obtidos para Fe, V, Ni e os elementos Cd, Ce, Cu, Dy, Er, Gd, La, Nd, Pb, Pr, Sm e Yb (que apresentaram em muitos meses concentrações inferiores ao limite de detecção do método). Para os íons, houve predomínio de maiores concentrações médias nos pontos CN's para Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , F^- , Cl^- e Br^- , enquanto nos pontos VG's o predomínio foi de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e Li^+ . Comparando a distribuição espacial, somente Mg, S e Mn reportaram a mesma tendência de concentrações médias mais elevadas tanto para os elementos maiores e menores nos sedimentos quanto para os elementos na água intersticial nos mesmos locais de amostragem.

Nas tabelas 2.8, 2.9, 2.10 e 2.11 são apresentadas as correlações entre as concentrações de ferro, fósforo, perda ao fogo (PF), potencial de oxidação-redução e pH nos sedimentos e os metais na água intersticial. Correlações positivas e negativas, em maior ou menor grau, entre elementos presentes nos sedimentos (Fe, P, PF, Eh e pH) e metais na água intersticial, evidenciam a intrincada dinâmica de retenção/solubilização dos metais na interface água-sedimento. A complexidade reportada pelos minerais presentes nos sedimentos do rio Morrão parece exercer importante influência sobre a partição de elementos entre as fases dissolvida (água) e precipitada/particulada (sedimento). Embora complicado, o comportamento dos metais na água intersticial aparenta ser regido majoritariamente por três componentes presentes nos sedimentos: o ferro (retido especialmente como magnetita e hematita, em menor quantidade), o fósforo (vivianita) e a matéria orgânica (estimada por perda ao fogo). Não obstante, o refinamento futuro da mineralogia e de fases não cristalinas presentes nos sedimentos da área poderá promover ajustes no modelo aqui proposto. Com base nos dados disponíveis, as correlações, positivas ou negativas, significativas ou não (tendências, neste caso), entre os metais na água intersticial (Fe, Ga, Mn, Mo, Nb, Ni, U, V e W – somente metais com valores acima dos limites de detecção) e os elementos dos sedimentos Fe, P e PF (Tabelas 2.8, 2.9, 2.10 e 2.11), foram plotadas em um gráfico de dispersão, onde foi possível observar a relação destes com os metais solúveis (Figura 2.16). O coeficiente de determinação (R^2) é um indicador de quanto da variação total é comum aos elementos que constituem os pares analisados. Para as amostras de sedimentos mais superficiais (CN0-10 e VG0-10), nota-se a não relação entre P-Fe e PF-P. Relação linear negativa foi observada entre ferro e perda ao fogo (PF). Para as amostras mais profundas, em CN10-20 observou-se relação linear negativa entre Fe-P e a ausência de relação entre PF-Fe e

PF–P. Em VG10–20, relação linear positiva foi verificada entre Fe–P e relação linear negativa entre PF–Fe e PF–P. Relações semelhantes foram observadas entre a concentração total de ferro e fósforo nos mesmos sedimentos (Figuras 2.10e,f). A perda ao fogo aqui apresenta também relação negativa, assim como mostrado para a concentração total dos elementos, apresentado na Tabela 2.2.

A ausência de relação entre o Fe–P e os metais na água intersticial nas amostras CN0–10 e VG0–10 (Figura 2.16) coincide com os resultados da mineralogia, onde pouca vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) foi reportada nestas amostras. Nestes ambientes, a autigênese de magnetita (Fe_3O_4) se mostra como um dos fatores controladores dos metais na interface água intersticial–sedimento.

Já para os pontos de amostragem CN10–20 e VG10–20, onde a mineralogia reporta a ocorrência de vivianita e magnetita, a presença da relação entre Fe–P e os metais na água intersticial (Figura 2.16) indicam que a autigênese desses minerais (vivianita e magnetita) possa ser um dos fatores controladores dos metais na interface água intersticial–sedimento nestes ambientes. A relação linear positiva (VG10–20) e relação linear negativa (CN10–20) entre Fe–P (Figura 2.16) pode ser um indicativo da concorrência entre as fases minerais vivianita e magnetita na retenção/liberação dos metais presentes na interface água intersticial–sedimento.

Observou-se relação linear entre Fe–Eh (negativa, $R^2 = 0,8211$), Fe–pH (positiva, $R^2 = 0,9488$) e não relação entre P–Eh e P–pH na amostra CN0–10. Relação linear entre Fe–Eh (negativa, $R^2 = 0,5893$), P–pH (positiva, $R^2 = 0,5631$) e não relação entre Fe–pH e P–pH na amostra CN10–20. Para VG0–10, relação linear entre Fe–Eh (negativa, $R^2 = 0,5109$), Fe–pH (positiva, $R^2 = 0,6282$) e não relação entre P–Eh e P–pH foram encontradas. Em VG10–20, Fe–pH (positiva, $R^2 = 0,7338$), P–pH (positiva, $R^2 = 0,8708$) e ausência de relação entre Fe–Eh e P–Eh foram observadas. O pH, seguido do Eh, mostrou-se como características físico-químicas relevantes na relação água intersticial–sedimento.

É importante destacar que em concorrência com os minerais acima citados, mas em menor quantidade nos sedimentos do rio Morrão (como sugerem dos difratogramas de raios X deste estudo), fases como sulfetos, oxi-hidróxidos de ferro e manganês amorfos ou de baixa cristalinidade podem exercer ação retentora dos metais na interface sedimento–água intersticial. Contudo, magnetita e vivianita apresentam-se como os mais importantes *scavengers* de metais, cuja cristalização autigênica foi decorrente de introdução antrópica de Fe e P em grande escala no

ambiente sedimentar do estuário do rio Morrão. Condições físico-químicas subóxicas a redutoras promoveram a estabilidade destes minerais. O cenário investigado sugere que mesmo um ambiente altamente impactado pode alcançar o equilíbrio físico-químico e minimizar o risco de disponibilidade de metais para a biota exposta em um pequeno espaço de tempo. É importante notar, que a contaminação da área é particularmente recente (a partir do início da década de 1970; Luiz-Silva *et al.* 2012), e os processos diagenéticos têm sido hábeis em fixar importantes retentores de metais como vivianita e magnetita. Isso tem implicações na cinética de cristalização destes minerais (aparentemente rápida). Pelo menos no caso da magnetita ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), a textura extremamente fina das partículas de hematita (Fe^{3+}) que entram no ambiente (essa deve ser a principal forma de entrada do ferro no ambiente, conforme discutido anteriormente), com base na granulometria lamosa apresentada pelos sedimentos, é um importante aspecto favorável à biorredução do Fe^{3+} .

Tabela 2.8. Correlações entre as concentrações de Fe, P, perda ao fogo (PF), Eh, pH nos sedimentos e metais na água intersticial no ponto CN0-10 (N=11). Correlações significativas em $p < 0,05$ quando sublinhadas.

	Fe sedimento	P sedimento	PF sedimento	Eh	pH
Fe água	0,57	0,54	-0,38	-0,07	<u>0,84</u>
Ga água	0,33	-0,26	-0,41	-0,24	0,26
Mn água	<u>-0,80</u>	0,08	<u>0,66</u>	0,60	-0,38
Mo água	<u>0,71</u>	0,22	-0,50	-0,25	<u>0,64</u>
Nb água	0,28	-0,09	-0,34	-0,02	0,57
U água	<u>0,95</u>	-0,16	<u>-0,89</u>	<u>-0,66</u>	<u>0,68</u>
V água	<u>0,69</u>	0,16	-0,61	-0,24	<u>0,91</u>
W água	-0,59	-0,49	0,28	0,10	<u>-0,69</u>
Ni água	<u>-0,80</u>	-0,08	<u>0,64</u>	0,37	<u>-0,80</u>

Tabela 2.9. Correlações entre as concentrações de Fe, P, perda ao fogo (PF), Eh, pH nos sedimentos e metais na água intersticial no ponto CN10–20 (N=11). Correlações significativas em $p < 0,05$ quando sublinhadas.

	Fe _{sedimento}	P _{sedimento}	PF _{sedimento}	Eh	pH
Fe _{água}	-0,40	0,35	0,01	0,73	-0,26
Ga _{água}	0,59	-0,52	-0,48	<u>-0,65</u>	0,19
Mn _{água}	0,20	-0,19	0,27	-0,23	-0,08
Mo _{água}	-0,13	0,10	0,05	0,10	0,05
Nb _{água}	0,46	-0,43	-0,23	0,05	0,10
U _{água}	0,14	-0,23	-0,05	0,08	-0,11
V _{água}	0,43	-0,30	-0,49	<u>-0,77</u>	0,43
W _{água}	0,06	0,02	-0,40	0,38	0,43
Ni _{água}	0,61	-0,47	-0,47	-0,10	0,61

Tabela 2.10. Correlações entre as concentrações de Fe, P, perda ao fogo (PF), Eh, pH nos sedimentos e metais na água intersticial no ponto VG0–10(N=11). Correlações significativas em $p < 0,05$ quando sublinhadas.

	Fe _{sedimento}	P _{sedimento}	PF _{sedimento}	Eh	pH
Fe _{água}	-0,18	-0,15	-0,13	-0,40	-0,15
Ga _{água}	0,06	0,56	-0,29	-0,41	-0,13
Mn _{água}	-0,43	-0,38	<u>0,86</u>	0,61	0,32
Mo _{água}	-0,27	-0,34	0,34	0,41	-0,39
Nb _{água}	-0,20	0,20	0,22	-0,11	0,30
U _{água}	-0,10	-0,43	0,02	0,21	0,11
V _{água}	0,19	0,14	-0,56	<u>-0,76</u>	-0,48
W _{água}	0,18	0,07	-0,20	-0,41	<u>-0,68</u>
Ni _{água}	-0,10	-0,01	0,15	<u>0,78</u>	0,30

Tabela 2.11. Correlações entre as concentrações de Fe, P, perda ao fogo (PF), Eh, pH nos sedimentos e metais na água intersticial no ponto VG10–20(N=11). Correlações significativas em $p < 0,05$ quando sublinhadas.

	Fe _{sedimento}	P _{sedimento}	PF _{sedimento}	Eh	pH
Fe _{água}	0,19	0,35	-0,24	0,05	0,55
Ga _{água}	0,54	0,41	-0,36	0,25	0,15
Mn _{água}	-0,18	-0,51	0,48	0,16	<u>0,72</u>
Mo _{água}	-0,37	<u>-0,65</u>	0,57	0,19	0,24
Nb _{água}	0,07	0,11	0,00	0,40	0,41
U _{água}	0,01	0,34	-0,23	0,14	0,22
V _{água}	0,52	0,58	-0,56	0,24	0,12
W _{água}	-0,08	-0,19	0,07	0,20	-0,19
Ni _{água}	0,52	0,35	-0,34	0,38	-0,32

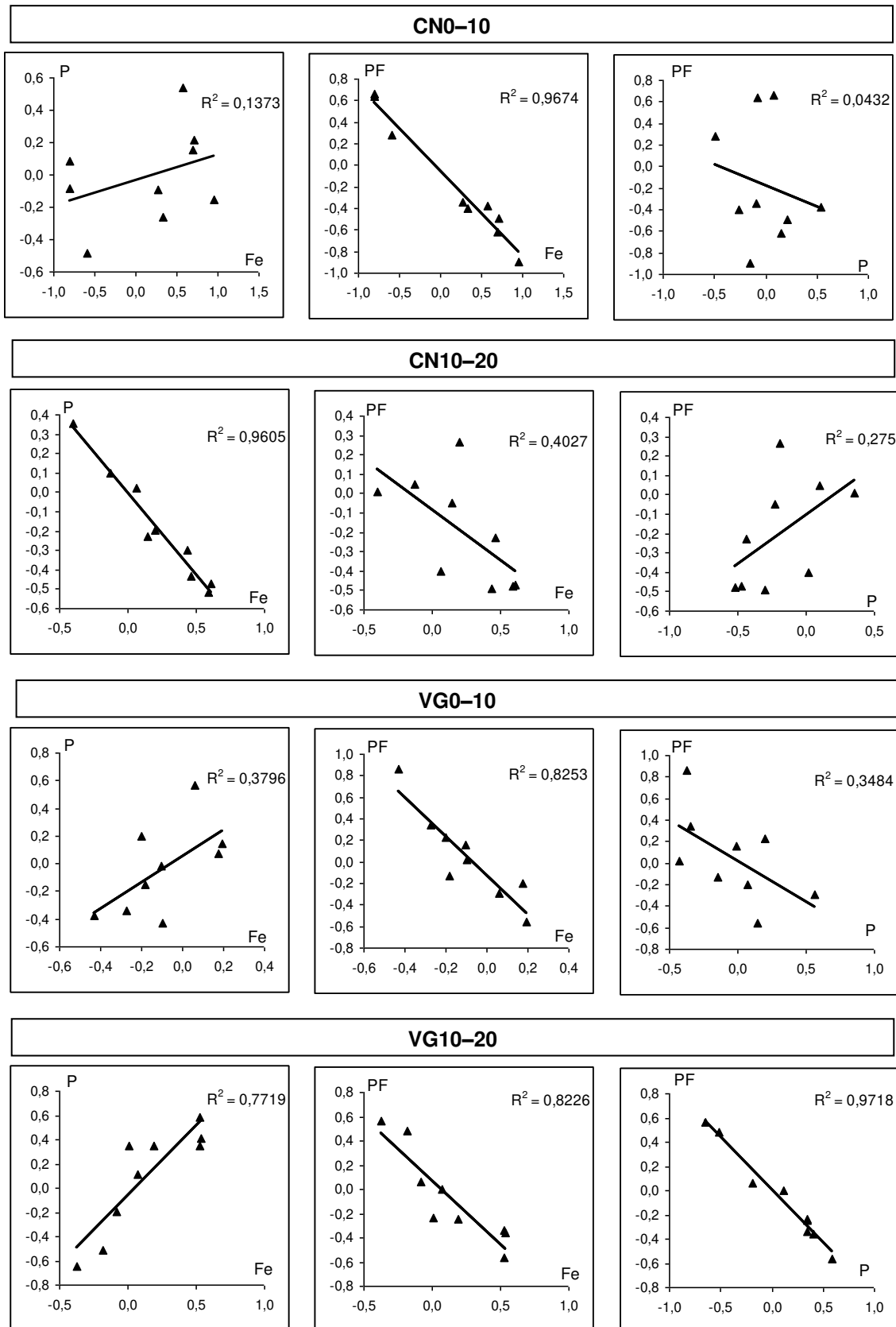


Figura 2.16. Coeficiente de determinação (R^2) das correlações entre metais na água intersticial (Fe, Ga, Mn, Mo, Nb, Ni, U, V e W) e Fe, P, PF no sedimento.

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

A concentração dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS) é mostrada na Figura 2.17. O comportamento do AVS ao longo dos meses foi semelhante nos quatro pontos amostrados. Em geral, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras CN's quando comparadas com as concentrações nas amostras VG's. O AVS é formado a partir da geração de sulfetos pela redução do sulfato, que pode ser mediado pela ação direta de bactérias sulfato-redutoras ou por ação microbiana indireta, como aceptores de elétrons na oxidação bacteriana da matéria orgânica (Carvalho 2001). Possui a tendência de ser mais estável em ambientes anóxicos, motivo pelo qual observou-se as maiores concentrações nos sedimentos permanentemente submersos (CN). As concentrações dos metais simultaneamente extraídos (SEM) são apresentadas na Tabela 2.12. A maior contribuição para o somatório de SEM é do zinco, seguido pelo Cu. O Cd foi o metal que apresentou as menores concentrações.

Em ambientes redutores, como em estuários, os monossulfetos (AVS) concorrem com outras fases minerais na retenção de metais nos sedimentos, controlando sua atividade na interface sedimento-água intersticial. Quando as concentrações molares de SEM for menor que a concentração molar de AVS, deve-se esperar baixa concentração desses metais na água intersticial (Di Toro *et al.* 1990, Allen *et al.* 1993, USNAVFAC 2000).

Tabela 2.12. Concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$, em base seca) dos metais simultaneamente extraídos (SEM).

	10/09	11/09	12/09	1/10	2/10	3/10	4/10	5/10	6/10	7/10	8/10
CN0-10											
Cd	0,017	0,012	0,009	0,010	0,010	0,013	0,008	0,010	0,007	0,014	0,007
Cu	0,78	0,65	0,52	0,49	0,50	0,68	0,41	0,48	0,34	0,86	0,31
Ni	0,33	0,30	0,28	0,30	0,30	0,27	0,21	0,23	0,16	0,29	0,12
Pb	0,49	0,53	0,50	0,54	0,45	0,45	0,35	0,43	0,26	0,32	0,21
Zn	4,56	4,75	4,54	4,98	4,31	4,80	3,55	4,55	2,86	4,00	2,16
CN10-20											
Cd	0,014	0,018	0,018	0,013	0,012	0,018	0,015	0,017	0,012	0,020	0,024
Cu	0,88	1,27	1,27	0,55	0,60	1,08	0,74	0,77	0,60	0,89	1,07
Ni	0,29	0,43	0,47	0,30	0,35	0,33	0,27	0,32	0,25	0,33	0,51
Pb	0,41	0,62	0,48	0,57	0,59	0,52	0,46	0,56	0,47	0,56	1,00
Zn	4,81	6,29	5,35	5,42	5,41	5,62	4,62	5,40	4,49	5,34	6,71
VG0-10											
Cd	0,008	0,012	0,011	0,008	0,012	0,008	0,009	0,008	0,006	0,010	0,006
Cu	0,40	0,53	0,50	0,33	0,48	0,40	0,41	0,45	0,28	0,42	0,43
Ni	0,12	0,18	0,16	0,10	0,16	0,22	0,16	0,15	0,18	0,16	0,09
Pb	0,21	0,32	0,28	0,21	0,37	0,22	0,22	0,24	0,18	0,29	0,21
Zn	2,70	3,99	3,29	2,81	4,16	2,51	3,36	3,45	2,43	3,07	2,14
VG10-20											
Cd	0,009	0,022	0,018	0,008	0,019	0,009	0,021	0,009	0,010	0,007	0,011
Cu	0,43	1,20	0,98	0,32	0,79	0,53	0,87	0,46	0,60	0,39	0,39
Ni	0,14	0,42	0,37	0,11	0,27	0,23	0,30	0,16	0,17	0,13	0,22
Pb	0,27	0,46	0,46	0,22	0,44	0,35	0,48	0,33	0,29	0,20	0,24
Zn	3,18	5,21	4,66	2,67	5,00	3,44	4,65	3,64	4,36	2,70	3,21

Na Tabela 2.13 é apresentada a relação entre $\Sigma\text{SEM-}\text{AVS}$ nos sedimentos do rio Morrão. Como parâmetro de avaliação foi considerado que $\Sigma\text{SEM-}\text{AVS} < 1,7$ indica que os metais estão ligados aos sulfetos e, portanto apresentam pouca mobilidade (Hansen *et al.* 1996, Moraes *et al.* 2011). Segundo Moraes *et al.* (2011) esse parâmetro possui a vantagem de verificar a capacidade de ligação dos metais com o AVS mesmo quando as concentrações destes são baixas. A relação $\Sigma\text{SEM-}\text{AVS} < 1,7$ foi observada em quase todas as amostras deste estudo, exceto em determinadas ocasiões, onde a concentração de AVS foi muito baixa (como em 05/10 em CN0-10; 12/09 em CN10-20; 12/09, 02/10 e 07/10 em VG0-10; 11/09, 12/09, 02/10, 03/10, 04/10 e 06/10 em VG10-20) e os metais Cu, Pb, Ni e Zn suplantaram os níveis de sulfetos.

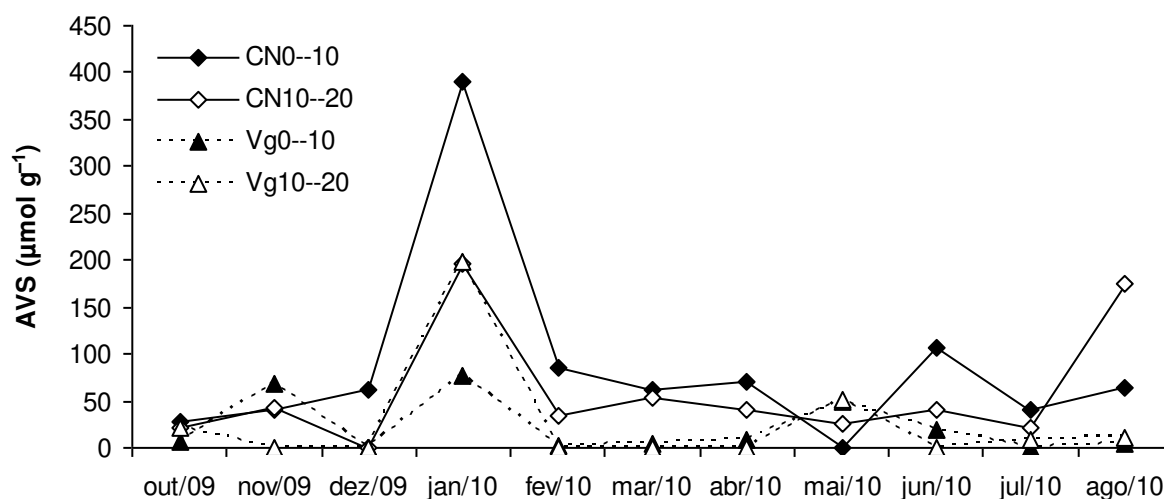


Figura 2.17. Concentração dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) nos sedimentos do rio Morrão.

Tabela 2.13. Concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$) do somatório de metais simultaneamente extraídos (SEM), AVS e relação $[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$.

	10/09	11/09	12/09	1/10	2/10	3/10	4/10	5/10	6/10	7/10	8/10
CN0–10											
AVS	26,9	40,6	62,2	390,8	86,4	61,3	69,4	0,4	106,4	39,7	64,7
ΣSEM	6,2	6,2	5,8	6,3	5,6	6,2	4,5	5,7	3,6	5,5	2,8
$[\Sigma\text{SEM}] - [\text{AVS}]$	-20,7	-34,4	-56,4	-384,5	-80,8	-55,1	-64,9	5,3	-102,8	-34,2	-61,9
CN10–20											
AVS	21,7	43,2	0,02	195,4	33,4	52,3	40,0	26,4	41,1	22,0	175,1
ΣSEM	6,4	8,6	7,6	6,9	7,0	7,6	6,1	7,1	5,8	7,1	9,3
$[\Sigma\text{SEM}] - [\text{AVS}]$	-15,3	-34,6	7,58	-188,5	-26,4	-44,7	-33,9	-19,3	-35,3	-14,9	-165,8
VG0–10											
AVS	6,2	69,0	0,2	77,2	2,4	4,3	9,3	49,7	18,3	0,3	4,3
ΣSEM	3,4	5,0	4,3	3,5	5,2	3,4	4,2	4,3	3,1	4,0	2,9
$[\Sigma\text{SEM}] - [\text{AVS}]$	-2,8	-64,0	4,1	-73,7	2,8	-0,9	-5,1	-45,4	-15,2	3,7	-1,4
VG10–20											
AVS	20,7	0,6	0,02	197,8	0,8	0,03	0,02	52,0	0,9	8,4	10,0
ΣSEM	4,0	7,3	6,5	3,3	6,5	4,6	6,3	4,6	5,4	3,4	4,1
$[\Sigma\text{SEM}] - [\text{AVS}]$	-16,7	6,7	6,48	-194,5	5,7	4,57	6,28	-47,4	4,5	-5,0	-5,9

Embora os sulfetos reativos sejam limitados como retentores de metais nos sedimentos do rio Morrão em várias amostras, as baixas concentrações de metais na água intersticial observadas neste trabalho (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ – muitas vezes abaixo do limite de detecção do método analítico) são contrastante com os níveis elevados de contaminantes presentes nos sedimentos. Em estudo anterior desenvolvido sobre a relação AVS–SEM nos sedimentos do rio Morrão e em

outros canais do sistema estuarino de Santos–Cubatão (Nizoli & Luiz–Silva 2012; Anexo II), os resultados demonstraram que este rio continha os maiores níveis de SEM excedentes aos níveis de AVS. Isso sugere que os metais presentes nos sedimentos do rio Morrão estariam potencialmente mais disponíveis na água intersticial e coluna d'água do que nos outros rios estudados. Porém, Bosco–Santos (2011) demonstrou que os níveis de metais como Cu, Ni, Pb e Zn em peixes demersais (*Diapterus rhombeus*, *Genidens genidens*, *Centropomus parallelus* e *Mugil Liza*) do rio Morrão são bem mais baixos do que os verificados em peixes da mesma espécie de outros rios do sistema estuarino de Santos–Cubatão. Segundo McGrath *et al.* (2002), a presença de outras fases ligantes nos sedimentos são capazes de aprisionar os metais excedentes ao AVS, tornando-os indisponíveis na água intersticial.

Evidenciou-se neste trabalho, que os sedimentos altamente impactados do rio Morrão, ocasionado pelo aporte industrial, principalmente de ferro e fósforo, favorecem a autigênese de magnetita e vivianita nos sedimentos, que associados aos sulfetos reativos (AVS) e possivelmente a outras fases retentoras em menor escala, controlam os metais na interface sedimento–água intersticial.

3. TÉCNICA DE AMOSTRAGEM DE ÁGUA INTERSTICIAL DE SEDIMENTOS ESTUARINOS POR EQUILÍBRIO DIFUSIVO: PROPOSTA DE DISPOSITIVO E MECANISMO DE OPERAÇÃO

3.1. INTRODUÇÃO

Água intersticial é a água que preenche os espaços entre os grãos dos sedimentos. Esta água tem atraído a atenção de pesquisadores pela ocorrência de diversos contaminantes neste compartimento aquático (Gao *et al.* 2012). Diversos trabalhos (e.g. Deaver & Rodges 1996, Hare & Tessier 1996) demonstraram a existência de correlação entre a concentração de metais livres na água intersticial e a sua biodisponibilidade a organismos bentônicos, tanto em experimentos de laboratório quanto experimentos *in situ*. Para Dunn *et al.* (2003), a espécie lábil que está presente na água intersticial pode representar a fração biodisponível do metal.

Uma variedade de técnicas para amostragem de água intersticial é atualmente encontrada. Técnicas que utilizam os métodos de compressão e centrifugação são utilizadas *ex situ* onde o sedimento precisa ser transportado até o laboratório e manipulado sob condições anóxicas. Estes métodos são lentos e trabalhosos, com considerável potencial de interferência do ar ambiente (Shotbolt 2010). Já o método de diálise é uma ferramenta para coleta *in situ* da água intersticial do sedimento em sistemas aquáticos (Bertolin *et al.* 1995, Azcue *et al.* 1996, Serbst *et al.* 2003, Bally *et al.* 2004), e possui pequeno potencial de interferência do ar ambiente. Os dispositivos de amostragem de água intersticial de sedimentos baseados no equilíbrio difusivo, também conhecido como peeper, consiste em uma câmara de diálise (geralmente em acrílico) que é separada do ambiente por uma membrana de diálise (em geral, 0,22 ou 0,45 μm de porosidade). A câmara é preenchida com água desionizada e sem oxigênio que alcança o equilíbrio químico com a água intersticial circunvizinha pelo transporte difuso através da membrana, depois que o amostrador (peeper) é colocado em contato com o sedimento. Subsequentemente, após o equilíbrio entre as fases internas e externas, o amostrador é recuperado e as amostras de água são preservadas (acidificadas, refrigeradas) e analisadas (Jacobs 2002). Porém para permitir uma amostragem com variações temporais da água intersticial, o amostrador tem que ser colocado e retirado do sedimento repetidamente, o que torna esse método dispendioso para grandes

profundidades, não apropriado para análise em pequena escala e pode perturbar as condições naturais do sedimento, interferindo assim na matriz a ser estudada (Jacobs 2002).

Vários pesquisadores desenvolveram projetos de amostradores para atender as suas necessidades específicas. Davison *et al.* (1991) e Davison & Zhang (1994) desenvolveram uma técnica denominada *Diffusional Equilibration in Thinfilms* (DET) e *Diffusional Gradients in Thinfilms* (DGT) utilizando películas finas de poliacrilamida hidrogel. Bertolin *et al.* (1995) sugeriram um projeto de peeper para amostragem repetida, utilizando tubos para a retirada da amostra. Jacobs (2002) sugeriu outro projeto de amostrador onde é possível realizar a amostragem e reabastecer a câmara de diálise sem retirá-lo do sedimento, permitindo assim um monitoramento contínuo. O projeto deste autor, porém, apresenta uma câmara de diálise com volume de aproximadamente 47 mL, o que é limitante em um trabalho onde se pretende realizar determinações analíticas de diversos componentes da água intersticial, onde geralmente maior volume de amostra é necessário.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo para aplicação em sedimentos, com maior volume de amostra e capacidade de reabastecimento sem retirá-lo do sedimento. Este é um dispositivo importante para o monitoramento de ambientes estuarinos, lacustres, fluviais dentre outros em longo prazo.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Construção do amostrador

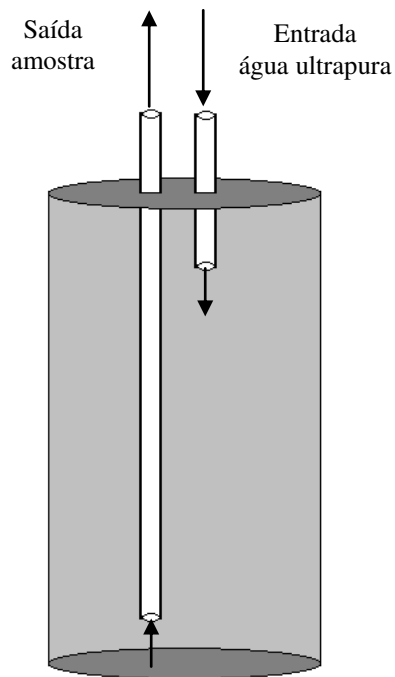
O amostrador de água intersticial foi construído com tubo cilíndrico de acrílico de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro, com seis aberturas em sua parede de 47 mm e três aberturas de 25 mm, as quais foram recobertas com membranas Millipore[®] de 0,22 µm de porosidade, por onde ocorreu o equilíbrio difusivo dos íons. O amostrador apresenta volume de aproximadamente 200 mL e possui duas mangueiras de silicone para a retirada de amostra e inserção de água ultrapura. Dentro da câmara de diálise as mangueiras estão em posições diferenciadas (uma no topo do amostrador para entrada de água ultrapura e uma na base para a retirada da amostra) para permitir a amostragem e a recarga durante a coleta, utilizando a diferença de densidade das duas soluções (água ultrapura e amostra) para minimizar a ocorrência da mistura entre elas. Uma tela foi

utilizada para cobrir os amostradores para garantir a integridade das membranas durante o trabalho em campo (Figura 3.1).

A relação entre o volume da câmara de diálise e a área da membrana (área de difusão) é definida por Webster *et al.* (1998) como *design factor*, F , definido pela fórmula:

$$F = V/A$$

onde V representa o volume do amostrador (câmara de diálise) e A representa a área total das membranas. O *design factor* (F) do amostrador construído é de 16,5 mm.



A



B



C

Figura 3.1. Amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo. Esquema de coleta de amostra e recarga (A). Amostrador sem membranas (B). Amostrador finalizado protegido por tela (C).

3.2.2. Processo de amostragem e recarga

O processo de coleta de amostra e recarga foi planejado para ocorrer de forma simultânea a fim de se evitar que as membranas sofressem pressão e fossem danificadas. Para este procedimento, foram utilizadas duas seringas com volume 20 mL, com os êmbolos presos um no outro (Figura 3.2), de forma que quando uma seringa estava enchendo, na mesma proporção, a outra seringa estava esvaziando. Uma torneira de três vias foi fixada em cada seringa para possibilitar a amostragem–recarga sucessiva sem a necessidade de se interromper a operação (separar as seringas). O fluxo da amostragem–recarga foi de aproximadamente 1 mL s^{-1} e o intervalo entre a transferência da amostra da seringa para o frasco e início de uma segunda amostragem–recarga, foi de aproximadamente 20 segundos. Utilizou-se para a recarga água ultrapura desoxigenada por borbulhamento de N_2 por 5 dias até níveis de oxigênio dissolvido próximos a zero mg L^{-1} .

3.2.3. Volume de amostragem–recarga e mistura na câmara de diálise

Testes em laboratório foram realizados para determinar qual o volume máximo de amostra é possível retirar sem que haja a mistura com a água de recarga, uma vez que o procedimento de amostragem e recarga da câmara de diálise ocorrem simultaneamente.

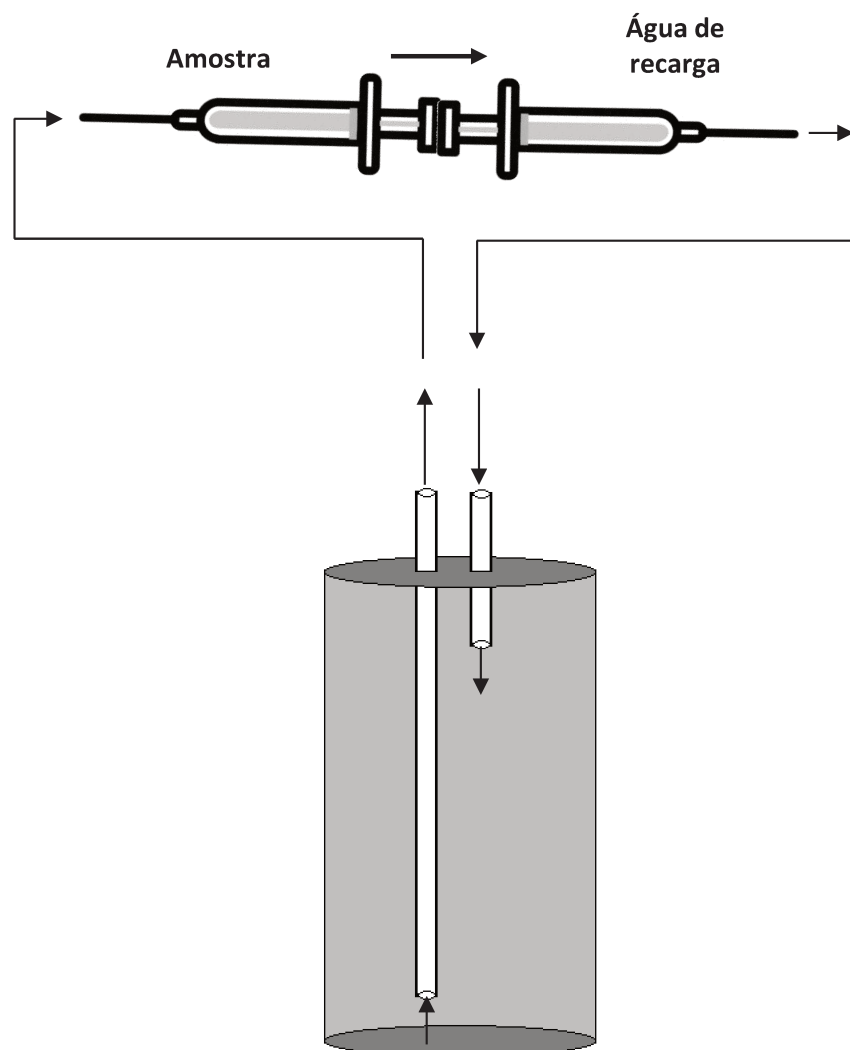


Figura 1.2. Esquema da amostragem–recarga simultânea utilizando seringas.

Neste experimento foi empregado um amostrador construído de acordo com a descrição no item 3.2.1 deste trabalho. Foi utilizado também uma solução composta por água desionizada e NaCl com condutividade próximo a 15 mS cm^{-1} (amostra simulada) e uma solução do corante índigo carmim em água desionizada ($10,2 \text{ mg L}^{-1}$) (simulação da água de recarga).

O teste foi iniciado com o preenchimento da câmara de diálise com a solução salina (sem corante). Utilizando as seringas acopladas, a operação de amostragem–recarga (descrita no item 3.2.2.) foi repetida sete vezes (retirando 20 mL de amostra por vez), totalizando 140 mL de troca de soluções na câmara de diálise. Foram realizadas 5 replicatas de todo o procedimento de

amostragem. As absorvâncias das amostras foram lidas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 603 nm, zerando a absorvância com a solução salina. Uma curva de calibração contendo nove pontos, com concentrações variando de 0,10 a 10,2 mg L⁻¹ do corante índigo carmim foi construída ($r^2=0,9996$) e o coeficiente de variação (CV) das absorvâncias de 10 replicatas da concentração 0,41 mg L⁻¹ foi determinado (CV = 4,16%).

3.2.4. Equilíbrio entre a água interna (câmara de diálise) e externa (intersticial)

O experimento foi dividido em três etapas (A, B e C). Na etapa A um amostrador semelhante ao descrito no item 3.2.1), foi modificado com uma abertura para introdução do eletrodo de condutividade elétrica (CE) na parte superior, no local onde as mangueiras de amostragem–recarga estariam posicionadas.

O amostrador foi preenchido com água desionizada e posicionado no centro de um recipiente retangular com aproximadamente 20 litros de solução aquosa de NaCl com condutividade próximo a 17 mS cm⁻¹. A água interna do amostrador e a água externa (em 8 pontos) foram monitoradas por aproximadamente 2700 minutos (45 horas) na primeira replicata e 2340 minutos (39 horas) na segunda replicata, com auxílio de condutivímetro calibrado com eletrodo com constante de célula K = 10.

Nos experimentos B e C utilizou-se um amostrador de água intersticial menor, com 50 mL de volume, porém mantendo uma relação volume/área semipermeável muito próxima ao amostrador utilizado em campo ($F = 14,4$ mm). Neste experimento foi utilizado um recipiente fechado contendo sedimentos previamente coletados no sistema estuarino de Santos–Cubatão, homogeneizados e com adição água potável para emular uma pequena coluna d'água. Os amostradores também foram preenchidos com água potável (para simular o resíduo prévio de amostra anterior) e cravados nestes sedimentos. O eletrodo do condutivímetro permaneceu todo o tempo do estudo posicionado dentro da câmara de diálise, sendo os dados de condutividade elétrica (CE) armazenados em *data logger* a cada 4 minutos.

O experimento B foi realizado em duplicata, enquanto o experimento C só houve uma repetição. Para elevar a condutividade elétrica do sistema, no experimento C foi adicionado NaCl e os sedimentos foram novamente homogeneizados antes do início do experimento.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Volume de amostragem–recarga e mistura na câmara de diálise

Os resultados das cinco replicatas do estudo de amostragem–recarga são apresentados na Figura 3.3. Todos os testes partiram de uma absorbância zero. Em duas replicatas foi possível retirar o volume máximo de 80 mL de amostra sem que houvesse interferência da água de recarga com corante (absorbância < 0,001). Em três replicatas foi possível retirar o volume máximo de 60 mL de amostra sem a detecção da água de recarga. Até o volume de 100 mL de retirada de amostra pouca influência da água de recarga foi observada.

A maior absorbância verificada entre as cinco replicatas para 100 mL de amostra retirada foi de 0,005, o que significa que na última alíquota (de 20 mL) retirada, 99,2% da solução era composta por amostra e 0,8% composta pela água de recarga. O tempo de preparo das seringas entre as amostragens (procedimento de dispensa da amostra e abastecimento com a água) adotado neste trabalho demonstrou não influenciar significativamente os resultados obtidos.

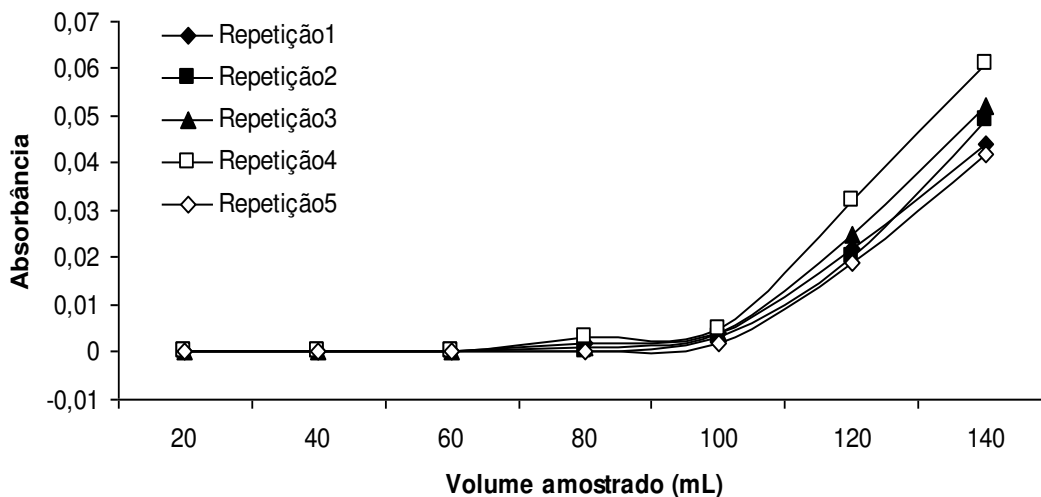


Figura 3.3. Volume de amostragem–recarga e mistura das soluções na câmara de diálise.

Considerando os resultados mais conservadores, onde não foi verificada nenhuma influência da água de recarga, o volume retirado de 60 mL representa aproximadamente 30% do volume total do amostrador. Jacobs (2002) em experimento realizado com amostrador tipo *peeper* com câmara de diálise recarregável com capacidade de 47 mL, utilizando bomba peristáltica com fluxo constante de 1 mL min^{-1} , retirou cerca de 22 mL (47%) de amostra durante a recarga. A diferença entre os resultados obtidos por este trabalho e aqueles de Jacobs (2002) se deve especialmente a dois fatores. O primeiro foi a utilização de critério mais rígido no presente estudo, onde foi adotado como parâmetro de amostragem, o volume de amostra onde não se detectou nenhuma interferência da água de recarga (Jacobs 2002 adotou como aceitável uma influência de até 5% da água de recarga na amostra). O segundo fator se deve à questão operacional da amostragem–recarga, onde neste trabalho foram utilizadas seringas de 20 mL de capacidade, sendo necessário descarregá-la três vezes para se atingir o volume de amostra (60 mL), embora o procedimento adotado não apresentou influência significativa na composição da amostra. Por sua vez, Jacobs (2002) utilizou um fluxo constante de amostragem com auxílio de bomba peristáltica.

O sistema de amostragem–recarga com seringas aqui proposto se mostra interessante para aplicação em trabalhos de campo, pois é econômico e prático (seu custo é muito inferior ao de uma bomba peristáltica e não há a necessidade de utilização de fonte de eletricidade) e são descartáveis, o que minimiza a possibilidade de contaminação cruzada.

3.3.2. Equilíbrio entre as águas interna (câmara de diálise) e externa (intersticial)

Nas figuras 3.4 e 3.5 são apresentados os resultados obtidos no experimento A, que iniciou com a condutividade elétrica (CE) interna do amostrador em $4,53 \mu\text{S cm}^{-1}$ e $12,03 \text{ cm}^{-1}$ nas replicatas 1 e 2 (figuras 3.4. e 3.5, respectivamente). A condutividade elétrica média da solução externa inicial foi de $16,77 \text{ mS cm}^{-1}$ e $16,67 \text{ mS cm}^{-1}$, respectivamente. Ao término do experimento, a CE dentro do amostrador da replicata 1 foi de $16,73 \text{ mS cm}^{-1}$ e a CE média na água externa foi de $16,73 \pm 0,017 \text{ mS cm}^{-1}$ (Figura 3.4). Para a replicata 2, ao término do experimento, a condutividade elétrica dentro do amostrador foi de $16,70 \text{ mS cm}^{-1}$ e a CE média da solução externa foi de $16,75 \pm 0,027 \text{ mS cm}^{-1}$ (Figura 3.5.).

As medidas realizadas na água externa demonstraram que a solução estava bem homogênea nas duas replicatas, com coeficiente de variação oscilando entre 0,10% e 0,58%. Em relação ao tempo de equilíbrio observou-se comportamento similar entre as replicatas. Após 15 horas, mais de 90% do equilíbrio já havia sido atingido. Em aproximadamente 40 horas, mais de 99% do equilíbrio já havia sido estabelecido. Resultados semelhantes foram encontrados por Webster *et al.* (1998), em experimentos realizados utilizando amostradores imerso em solução salina (sem a presença de sedimentos), onde equilíbrio superior a 85% foram verificados após 15 horas.

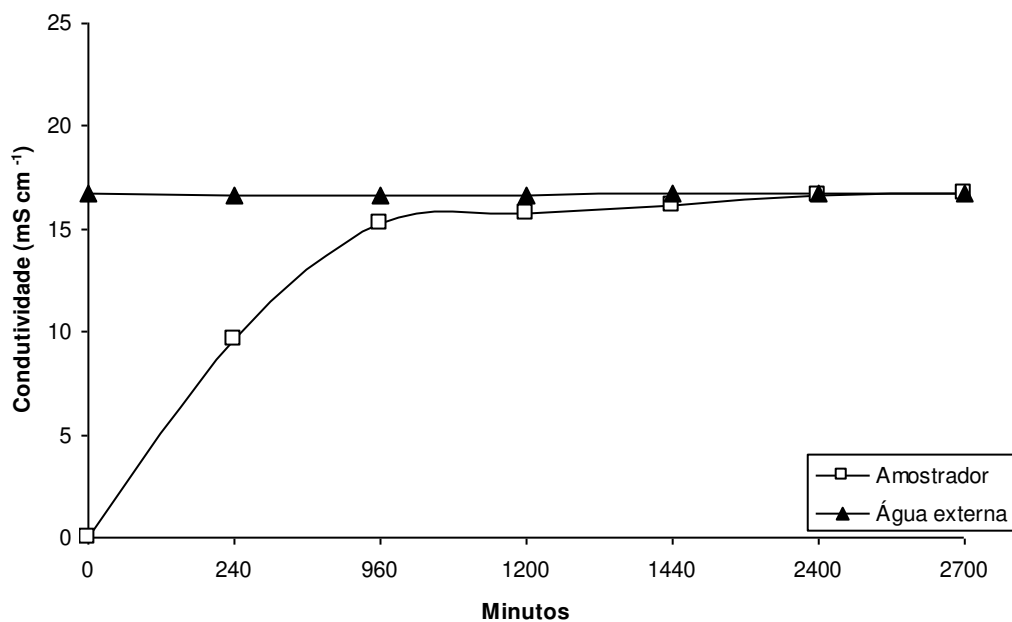


Figura 3.4. Tempo de equilíbrio entre a água interna do amostrador e externa no experimento A (replicata 1).

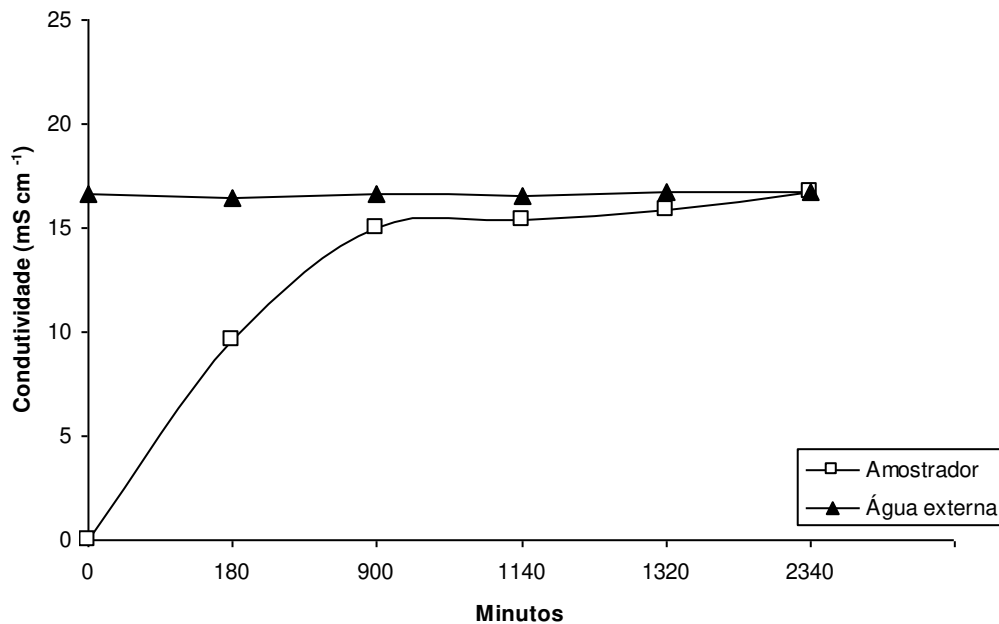


Figura 3.5. Tempo de equilíbrio entre as águas interna do amostrador e externa no experimento A (replicata 2).

Nas figuras 3.6 e 3.7 são apresentados os dados obtidos no experimento B (replicatas 1 e 2, respectivamente) que iniciaram com condutividade elétrica de $0,3 \text{ mS cm}^{-1}$. Foi possível observar que, assim como no experimento A, o equilíbrio já estava estabelecido por volta de 40 horas, com a leitura estabilizada em uma faixa de oscilação pequena, com valores médios de CE = $2,37 \pm 0,037 \text{ mS cm}^{-1}$ para a replicata 1 e CE = $2,43 \pm 0,023 \text{ mS cm}^{-1}$ para a replicata 2.

Já para o experimento C onde foi adicionado NaCl para elevar a condutividade do sedimento, a CE inicial no interior do amostrador foi de $0,5 \text{ mS cm}^{-1}$. Diferentemente do experimento B, observou-se a estabilização da CE por volta de 60 horas, apresentando valores médios de CE = $7,77 \pm 0,032 \text{ mS cm}^{-1}$ (Figura 3.8.). Nos experimentos B e C a condutividade elétrica externa ao amostrador não foi monitorada, sendo a estabilidade prolongada da leitura de CE considerada como indicadora do equilíbrio entre os ambientes. Webster *et al.* (1998), utilizando amostradores com $F = 15 \text{ mm}$ cravados em sedimentos, monitoraram a concentração de K, Na, Ca e Sr para avaliar o tempo do equilíbrio difusivo. Diferente do encontrado nos experimentos B e C do presente estudo (equilíbrio em menos de 3 dias), os autores relataram

equilíbrio > 90% de K em 9 dias e de Sr em 21 dias, sendo Na e Ca situando-se entre os dois elementos. Carignan (1984) considera como períodos seguros para o equilíbrio 20 dias para temperaturas frias (4 a 6 °C) e 15 dias para temperaturas quentes (20 a 25 °C) para os íons principais e nutrientes.

Segundo Webster *et al.* (1998), a diferença encontrada entre o tempo de equilíbrio entre o amostrador em solução e o amostrador no sedimento indica que a limitação principal para o equilíbrio é a difusão das espécies químicas através do sedimento. Carignan (1984) destaca diversos fatores que afetam o tempo de equilíbrio entre a água intersticial e o amostrador, como o coeficiente de difusão da substância de interesse, seu grau de adsorção na fase sólida, a temperatura e a porosidade dos sedimentos. Webster *et al.* (1998) aponta ainda que a posição da membrana de difusão influencia na velocidade do equilíbrio. Em experimentos realizados por estes autores, os amostradores que possuíam a membrana na lateral, como no presente trabalho, apresentaram uma maior velocidade de equilíbrio quando comparados com amostradores com a membrana no topo ou na base (amostrador na vertical).

A discrepância verificada entre os resultados obtidos no presente trabalho e no trabalho de Webster *et al.* (1998) possivelmente ocorreram pela diferença das características dos sedimentos estudados. Ainda sim, para garantia do efetivo equilíbrio entre os componentes da água intersticial dos sedimentos com a água no interior do amostrador, é razoável considerar como critério um intervalo ≥ 30 dias entre as coletas.

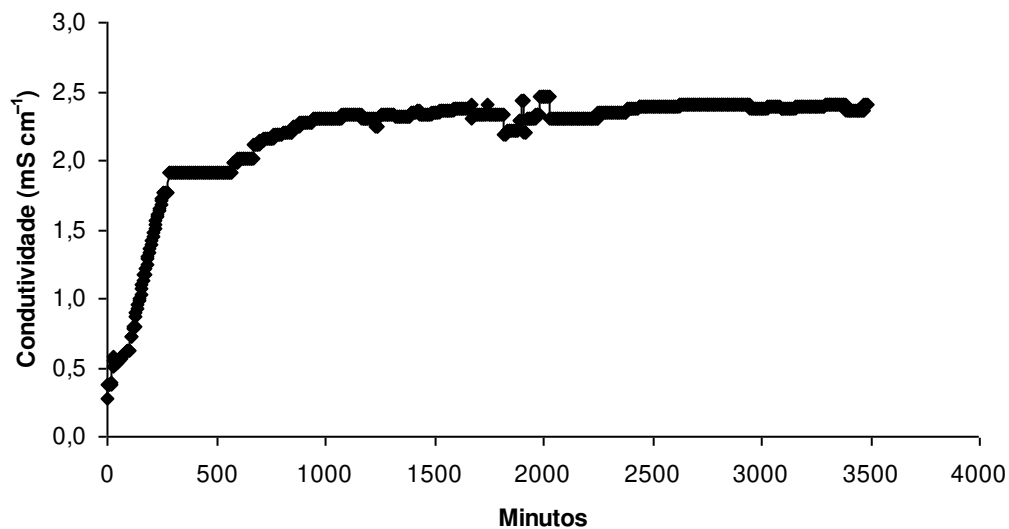


Figura 3.6. Tempo de equilíbrio entre a água interna do amostrador e externa no experimento B (replicata 1).

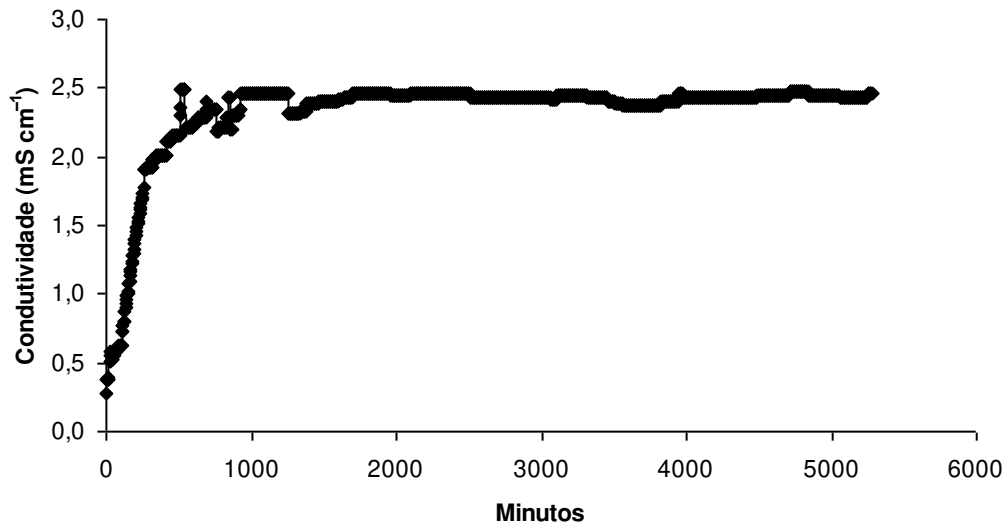


Figura 3.7. Tempo de equilíbrio entre a água interna do amostrador e externa no experimento B (replicata 2).

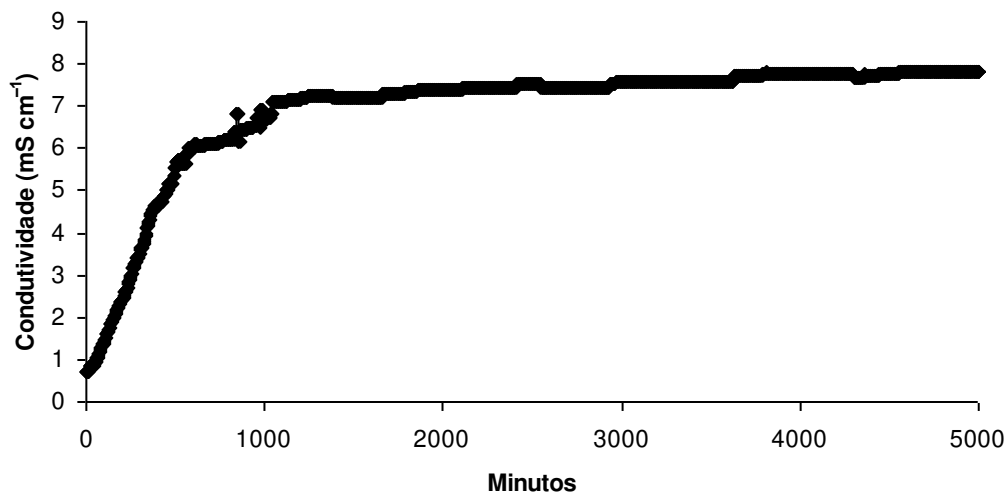


Figura 3.8. Tempo de equilíbrio entre a água interna do amostrador e externa no experimento C.

Os resultados dos experimentos indicaram que o amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo para aplicação em sedimentos estuarinos, com maior volume de amostra e capacidade de reabastecimento sem retirá-lo do sedimento, é confiável, de simples operação e econômico. O dispositivo proposto no presente trabalho é adequado para o emprego em estudos onde se pretende coletar água intersticial sem perturbar os sedimentos e em situações onde há a necessidade de um maior volume de amostra, o que não pode ser conseguido empregando amostradores apresentados pela literatura com funcionamento semelhante.

4. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA EMPREGANDO RESINA QUELANTE EM MINICOLUNA PARA DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE METAIS POR ICP-MS EM ÁGUAS SALINAS

4.1. INTRODUÇÃO

É crescente o número de estudos onde se determinam analiticamente metais e outros contaminantes em águas marítimas e estuarinas. As concentrações de metais nestas águas geralmente são muito baixas o que exige o emprego de técnicas analíticas sensíveis, bem como métodos de pré-concentração. Além disso, a presença de espécies interferentes pode criar problemas na determinação de metais, sendo necessário isolar os analitos da matriz. Mesmo com grande sensibilidade instrumental, a determinação direta de metais em meios complexos, como a água do mar e de estuário, é difícil devido à baixa concentração dos elementos-traço e alta concentração dos elementos maiores (Abbasse *et al.* 2002; Otero-Romaní *et al.* 2005).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica que apresenta excelentes características como capacidade de detecção multi-elementar e alta sensibilidade. Porém, a determinação de elementos-traço em matrizes que contêm elevada concentração de sais se torna muito complexa. Os altos teores de sais dissolvidos em águas de mar e estuário, por exemplo, causam significativos desvios instrumentais, como dificuldade de nebulização da amostra no plasma, interferências isobáricas poliatômicas, supressão do sinal e entupimentos do sistema de introdução da amostra no ICP-MS (Yabutani *et al.* 2001, Zhu *et al.* 2005). Portanto, um pré-tratamento da amostra é inevitável para atenuar o efeito deletério da matriz e determinar certa variedade de elementos metálicos.

Diversos procedimentos têm sido desenvolvidos para superar este problema, como extração líquido-líquido, co-precipitação, eletrodeposição e extração em fase sólida (Otero-Romaní *et al.* 2005). Dentre todos os procedimentos, a extração em fase sólida é muito empregada, pois oferece um grande número de vantagens em relação aos outros métodos de tratamento, sendo uma delas, a possibilidade de embalar o substrato adsorvente em compactas colunas mantendo grande capacidade de adsorção (Abbasse *et al.* 2002; Otero-Romaní *et al.* 2005).

O uso de resinas quelantes é amplamente empregado em estudos envolvendo extração em fase sólida para determinação de metais em águas salinas (e.g. Ho *et al.* 2010; Milne *et al.* 2010; Biller & Bruland 2012). Os ligantes quelantes são impregnados sobre a fase estacionária da resina por interação hidrofóbica ou ligação covalente. Quando a amostra com pH ajustado passa pela resina, os analitos alvos formam quelatos com os sítios ativos da resina e são retidos. A eficiência da retenção do elemento depende do pH. Metais alcalinos e alcalinos terrosos são normalmente adsorvidos na resina quelante em uma faixa de pH mais elevada e por isso outros analitos podem ser separados destes metais ajustando o pH da amostra. O emprego de resina adsorvente com quelantes com grupo iminodiacético (IDA) (Figura 4.1.) foi pioneiramente empregado na determinação analítica de metais na água do mar no final da década de 1970 (Bruland & Franks 1979) e é utilizada até os dias atuais em trabalhos envolvendo a quantificação de metais em águas salinas (Sohrin & Bruland 2011).

Colunas comerciais tradicionais de resina quelante são comumente volumosas e por conter maior quantidade de resina, são mais caras e nem sempre vantajosa para aplicações envolvendo baixas concentrações de analito e/ou pequeno volume de amostras (alta relação sítios ativos/analito). Muitos trabalhos utilizam mini-colunas para contornar os aspectos não vantajosos das colunas tradicionais, sendo uma alternativa a construção de mini-colunas de resina quelante empacotadas entre dois filtros de seringas (*c.f.* Zhu *et al.* 2005, 2006; Rahmi *et al.* 2007). Embora práticas e econômicas, as mini-colunas empacotadas entre filtros de seringas possuem a desvantagem de fácil contaminação analítica cruzada devido à excessiva manipulação das amostras e por isso tornam-se inadequadas para aplicações contendo baixa concentração de analito, onde não se vão concentrar os elementos (*e.g.* amostras com pequeno volume), mas sim somente retirar o interferente analítico de uma matriz salina.

O objetivo deste estudo foi propor uma mini-coluna para extração em fase sólida utilizando resina quelante com o intuito de remover o interferente analítico da matriz salina e possibilitar a determinação de metais-traço em águas de estuários por ICP-MS.

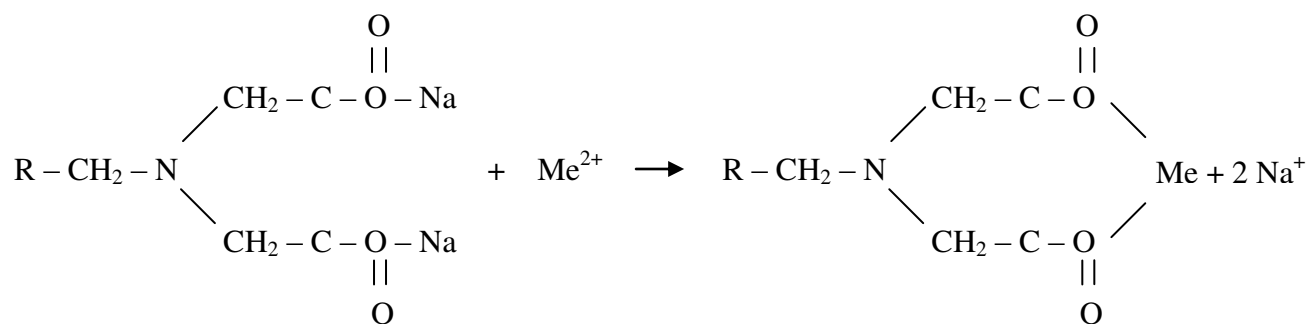


Figura 4.1. Exemplo de complexação de um íon metálico pelo grupo funcional iminodiacético presentes na resina quelante.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Resina utilizada para extração em fase sólida e seu preparo

Para a extração em fase sólida foi utilizada resina na forma sódica Chelex 100[®] (100–200 mesh, BioRad). A Chelex 100[®] é uma resina quelante com um grupo iminodiacético (IDA) (Figura 4.1.) introduzido em uma matriz de estirenodivinilbenzeno. É comumente empregada em processos de troca iônica e reações de complexação, uma vez que possui uma forte afinidade com a maioria dos íons, mesmo em soluções com alta salinidade, sendo capaz de concentrar os metais de transição e outros elementos de interesse (Maihara 1996) para estudos ambientais.

O procedimento de preparo da resina antes do empacotamento na coluna, consistiu em imersão em HCl 5 mol L⁻¹ durante 5 dias, sendo o ácido trocado diariamente. Após este período a resina foi lavada com água ultrapura, com HNO₃ 2 mol L⁻¹ e novamente com água ultrapura (Sawatari *et al.* 1995). Após o processo de preparo a resina foi mantida em solução tampão de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ até o momento do empacotamento na coluna.

4.2.2. Procedimentos de extração em fase sólida e determinações analíticas

A mini-coluna proposta foi construída a partir de uma ponteira PD Plastibrand[®] (ponteiras para pipeta repetitiva HandyStep[®]), sem o êmbolo, com a inserção de *frit* de PTFE (Politetrafluoretileno) com poro de 30 µm na extremidade inferior para sustentação da resina.

Utilizou-se sucção a vácuo como força motriz para passagem das soluções pela resina. A montagem final do sistema de extração em fase sólida proposta neste trabalho é apresentada na Figura 4.2.

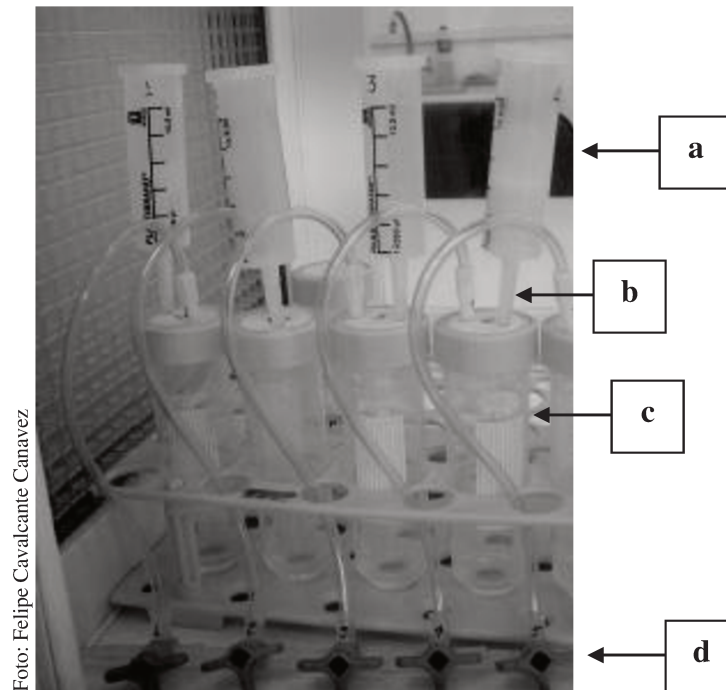


Figura 4.2. Sistema de extração em fase sólida. a) ponteira PD Plastibrand[®] – reservatório de amostra; b) resina Chelex100[®]; c) reservatório para recolha do eluído; d) registro para controle do vácuo.

O procedimento de extração em fase sólida foi realizado de acordo com o protocolo abaixo (adaptada de Zhu *et al.* 2005):

- Condicionamento da resina com 5 mL de solução tampão de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ (pH = 6) previamente purificada;
- Percolação pela coluna de 20 mL de amostra com pH corrigido para 6, com fluxo de 3 mL min⁻¹;
- Limpeza da resina para a retirada da matriz salina (e.g. Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) fracamente adsorvida com 8 mL de solução tampão de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, seguido por 5 mL de água ultrapura, ambas soluções com fluxo de 2 mL min⁻¹.

- Os metais retidos na resina foram eluídos com 2,25 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} , com fluxo de 0,9 mL min^{-1} .

Após o procedimento acima descrito, o ácido contendo os analitos foi recolhido em tubo previamente descontaminado, avolumado para 5 mL com HNO_3 1%, sendo os metais determinados por ICP-MS.

A solução tampão de acetato de amônio 1 mol L^{-1} utilizada no procedimento de extração em fase sólida foi purificada através da passagem pela resina quelante para retenção dos contaminantes analíticos antes do seu uso. O procedimento de acerto do pH das amostras que antes da eluição deveria ser corrigido para 6 utilizando hidróxido de amônio se mostrou grande fonte de contaminação analítica de Zn, Fe, Cu e Pb. Para minimizar este problema, o pH das amostras foi corrigido (para pH = 6) realizando a mistura na proporção 1:1 de amostra e solução tampão de acetato de amônio 1 mol L^{-1} purificada. Toda a água ultrapura empregada nos procedimentos acima e na determinação dos metais por ICP-MS foi obtida por sistema Milli-Q® (18,2 M Ω .cm), assim como todo o HNO_3 foi purificado por sub-ebulição. Os materiais utilizados foram previamente descontaminados por solução composta de 8% de HNO_3 e 2% de HCl, enxaguados com água ultrapura.

As medições foram realizadas em ICP-MS equipado com CCT (*Collision Cell Technology*), sendo a calibração do instrumento realizada com soluções multi-elementares preparadas a partir de soluções-padrão mono-elementares (*High Purity Standards*) de 10 mg L^{-1} .

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Extração em fase sólida, adequações dos procedimentos e resultados

O teste inicial foi realizado utilizando hidróxido de amônio para a correção do pH das amostras. Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados deste primeiro teste, onde duas soluções de HNO_3 1% foram preparadas contendo concentrações conhecidas de metais, com adição de diferente concentração de NaCl para simular uma matriz com alto teor de salinidade.

De acordo com os testes iniciais, foi possível observar bons resultados para elementos como Ce, Ni, Y, Sn, Mn, U, Sc, Nd, Pr, Co, Ga e Th, que apresentaram recuperação entre 88 a 104% nas duas soluções. Outros elementos como La, Zr, Hf, V, Bi e Nb apresentaram variações

na taxa de recuperação, com resultados melhores em uma solução e piores na outra. Foi detectada também contaminação analítica de Zn, Fe, Cu e Pb oriunda da utilização do hidróxido de amônio para a correção do pH das amostras.

Alguns elementos como Cd, Ta, W e Mo apresentaram recuperações intermediárias, com valores entre 57 e 81%. Tais valores podem ser atribuídos ao pH da amostra no momento da percolação. Zhu *et al.* (2005) demonstraram que maiores recuperações de Mo, V e W são verificadas em pH próximo a 4 e para Cd e Mn em pH próximo a 8. Já para Be, Ba, Cr, Ti, B, Rb, Ag, Sr, Li, Se, Sb, Ge, Cs, As e Te, os baixos valores de recuperação indicam que estes elementos não foram adsorvidos pela resina.

Tabela 4.1. Resultados obtidos, valores esperados e recuperação nos testes iniciais. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto Na (mg L^{-1}).

Elementos	Solução 1 ($\text{NaCl} = 30 \text{ g L}^{-1}$)			Solução 2 ($\text{NaCl} = 10 \text{ g L}^{-1}$)		
	Resultados	Valores esperados	Recuperação (%)	Resultados	Valores esperados	Recuperação (%)
Na	3,42	–	–	2,40	–	–
Li	0,06	6,33	1	0,05	6,34	1
Be	0,81	4,24	19	0,84	4,25	20
B	0,29	2,16	13	0,12	2,16	6
Sc	4,19	4,26	99	4,04	4,27	95
V	3,78	4,27	88	3,59	4,28	84
Cr	0,73	4,26	17	0,21	4,27	5
Cr	0,65	4,26	15	0,20	4,27	5
Fe	14,27	4,24	336	15,49	4,25	364
Mn	4,31	4,26	101	4,12	4,27	96
Fe	12,43	4,24	293	14,03	4,25	330
Co	4,12	4,25	97	3,93	4,27	92
Ni	4,58	4,26	107	4,07	4,28	95
Cu	6,03	4,27	141	5,80	4,28	135
Zn	39,78	4,27	932	56,82	4,28	1328
Ga	4,13	4,26	97	3,88	4,27	91
Ge	0,01	4,26	0	0,01	4,27	0
As	–0,03	4,26	–1	–0,02	4,27	0
Se	0,04	4,25	1	0,01	4,26	0
Rb	0,35	6,36	6	0,33	6,38	5
Sr	0,09	10,51	1	0,14	10,53	1

Y	0,21	0,20	105	0,20	0,20	98
Zr	4,27	4,12	104	3,19	4,13	77
Nb	3,34	3,50	95	2,67	3,52	76
⁹⁵ Mo	1,52	2,68	57	1,68	2,69	63
⁹⁸ Mo	1,53	2,68	57	1,69	2,69	63
Ag	0,06	2,05	3	0,10	2,05	5
Cd	3,37	4,26	79	3,46	4,27	81
Cd	3,41	4,26	80	3,39	4,27	79
Sn	2,33	2,06	113	1,85	2,07	89
Sb	0,02	4,13	0	0,01	4,14	0
¹²⁵ Te	-0,05	0,41	-11	-0,05	0,42	-12
¹²⁶ Te	-0,02	0,41	-6	-0,03	0,42	-6
Cs	0,00	1,02	0	0,00	1,03	0
Ba	0,27	6,33	4	2,04	6,35	32
La	0,25	0,20	123	0,21	0,20	103
Ce	0,21	0,20	101	0,21	0,21	102
Pr	0,19	0,20	95	0,19	0,21	94
Nd	0,20	0,20	98	0,20	0,21	95
Hf	0,41	0,41	99	0,34	0,41	81
Ta	0,32	0,41	78	0,32	0,42	77
W	0,76	1,03	74	0,67	1,03	65
Tl	0,36	2,05	18	0,03	2,06	1
Pb	3,64	2,05	178	5,81	2,05	283
Bi	1,87	2,05	91	1,65	2,05	80
Th	0,96	1,02	94	0,90	1,03	87
U	2,03	2,04	99	1,94	2,05	94

A supressão de Na, que é elemento interferente da determinação analítica, também foi verificada. Para a solução 1, a redução da quantidade de sódio na alíquota final da amostra foi de 99,99%. Para a solução 2, a redução do Na foi de 99,98%.

Notou-se uma redução na eficiência da passagem da água ultrapura no momento da limpeza da resina. Isso ocorre pelo inchamento da resina, demonstrada nas Figuras 4.3 e 4.4. Segundo Sohrin & Bruland (2011), a maior desvantagem da resina Chelex100[®] é que ela incha e contrai, uma vez que muda de forma (*e.g.* forma sódica – Na⁺, forma ácida – H⁺, etc.). Em minicolunas compactadas entre filtros de seringas, estando a resina confinada em espaço diminuto, o aumento do volume em contato com a água forma uma massa compacta, impedindo a passagem das soluções, não sendo possível prosseguir com a extração. A coluna empregada neste trabalho, construída com uma ponteira PD Plastibrand[®] e um frit na extremidade inferior, possui a

extremidade superior livre para acomodar o aumento do volume da resina durante a expansão que ocorre na limpeza com água ultrapura.

Os problemas de contaminação analítica de Zn, Fe, Cu e Pb foram sanados utilizando a própria solução tampão purificada para a correção do pH das amostras.

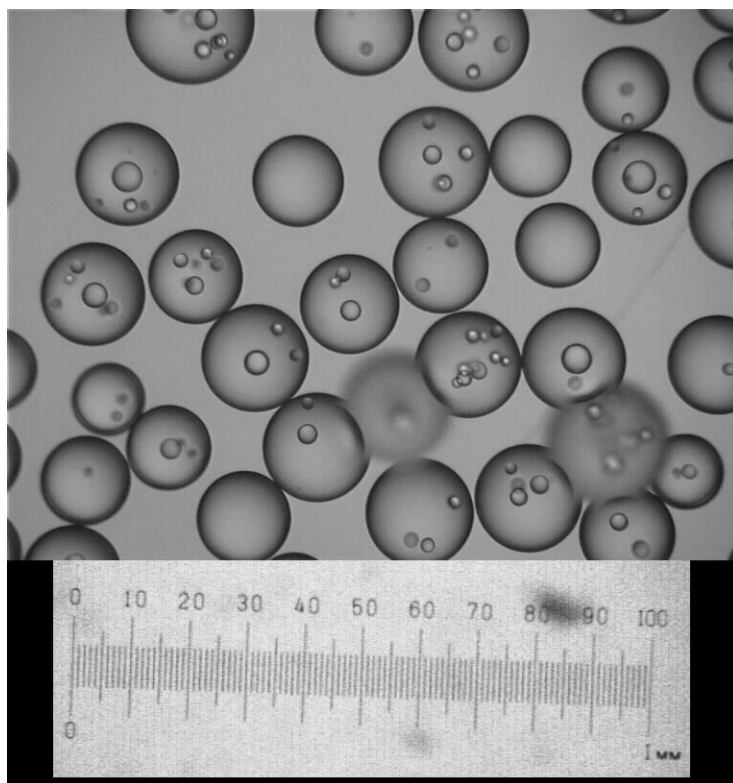


Figura 4.3. Imagem da resina após passagem da amostra. As resinas (esferas maiores) apresentam em sua superfície bolhas de ar.

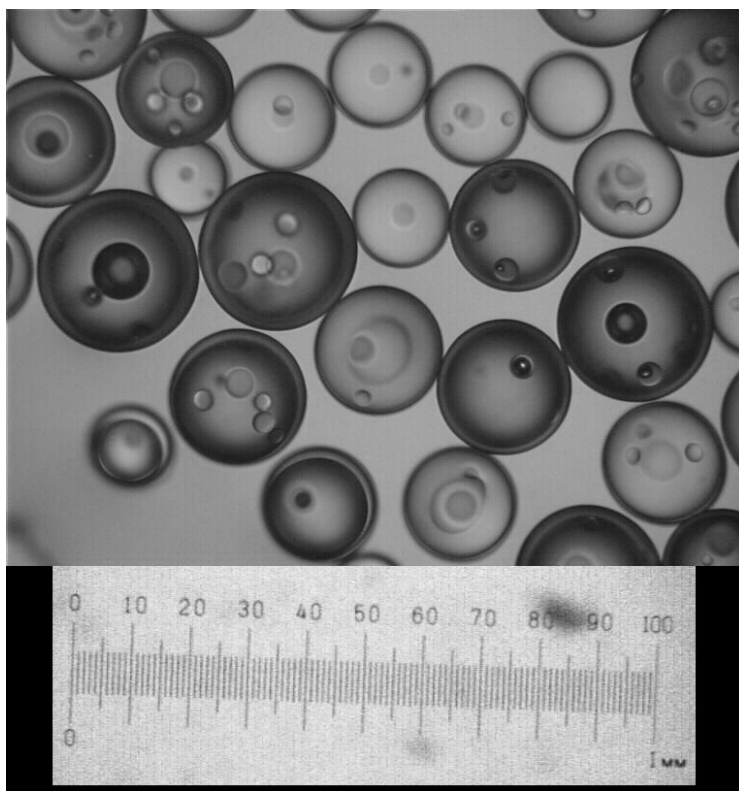


Figura 4.3. Imagem da resina após limpeza com água ultrapura. As resinas (esferas maiores) apresentam em sua superfície bolhas de ar.

Novos testes foram realizados após as adaptações descritas acima e os resultados são apresentados na Tabela 4.2. Para esta etapa foram preparadas novas soluções testes de HNO_3 1%, sendo, a primeira somente com os metais sem adição de NaCl (solução 1, em duplicata), a segunda com a adição dos metais e NaCl (5 g L^{-1} , solução 2) e a terceira com adição dos metais e NaCl (30 g L^{-1} , solução 3). Também foi feita a determinação do material de referência certificado SLEW 3 (material de referência certificado para metais traço em água de estuário) (Tabela 2.3.).

É possível verificar uma melhora nos resultados em relação ao primeiro teste (Tabela 4.1.), especialmente com a eliminação dos contaminantes analíticos Fe, Cu e Pb. O Zn ainda apresenta em uma determinada amostra, um alto valor de recuperação (209%) demonstrando a ocorrência de contaminação analítica pontual.

Novamente para os elementos V, Mn, Zr, Mo, Hf, Ta e W, os valores de recuperação foram insatisfatórios. Possivelmente para tais metais seja necessário variar o pH da amostra para que a adsorção desses elementos na resina seja otimizada. Como já citado anteriormente, o pH

ótimo para a otimização da adsorção de Mo, V, W é 4, e para Cd (apesar do bom resultado apresentado neste teste em pH 6) e Mn o pH ótimo para adsorção é 8. Baixos valores de recuperação também foram relatados por Zhu *et al.* (2005) para Zr (35,5%) e Hf (44%).

Os valores obtidos com a análise do material de referência certificado SLEW3, utilizando a extração em fase sólida, foram razoáveis para Fe, Co, Ni, Cu, Y, Cd, U e Mn com valores de recuperação maiores que 82%. Para V e Mo, como já esperado, uma menor recuperação foi observada e para Pb o valor anômalo pode ser decorrente de alguma contaminação analítica ou incertezas de medida, pois a concentração deste metal estava muito próxima ao limite de detecção do equipamento ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 4.2. Resultados obtidos (Ro), valores esperados (Ve) e recuperação (Re) nos testes após as modificações do sistema de extração em fase sólida.

	Solução 1a (NaCl = 0 g L ⁻¹)			Solução 1b (NaCl = 0 g L ⁻¹)			Solução 2 (NaCl = 5 g L ⁻¹)			Solução 3 (NaCl = 30 g L ⁻¹)		
	Ro (µg L ⁻¹)	Ve (µg L ⁻¹)	Re (%)	Ro (µg L ⁻¹)	Ve (µg L ⁻¹)	Re (%)	Ro (µg L ⁻¹)	Ve (µg L ⁻¹)	Re (%)	Ro (µg L ⁻¹)	Ve (µg L ⁻¹)	Re (%)
Sc	4,39	4,32	102	4,41	4,29	103	4,33	4,26	102	4,46	4,28	104
Fe	3,38	4,30	79	4,81	4,27	113	4,03	4,24	95	4,71	4,26	111
Co	4,28	4,29	100	4,41	4,26	103	4,33	4,24	102	4,34	4,25	102
Ni	4,43	4,29	103	4,50	4,27	105	4,26	4,24	101	4,63	4,26	109
Cu	4,55	4,30	106	4,50	4,27	105	4,40	4,25	104	4,95	4,26	116
Ga	4,34	4,30	101	4,45	4,27	104	4,34	4,24	102	4,23	4,26	99
Y	0,22	0,20	105	0,20	0,20	101	0,20	0,20	98	0,20	0,20	96
Nb	4,11	4,26	97	4,20	4,26	99	4,14	4,21	98	3,94	4,20	94
Cd	4,19	4,30	97	3,85	4,27	90	4,20	4,24	99	4,01	4,26	94
Sn	1,95	2,06	95	1,94	2,05	95	1,88	2,04	92	1,87	2,04	91
La	0,21	0,20	103	0,20	0,20	99	0,19	0,20	98	0,19	0,20	98
Ce	0,20	0,20	99	0,20	0,20	96	0,19	0,20	96	0,19	0,20	95
Pr	0,21	0,21	100	0,20	0,20	98	0,20	0,20	96	0,19	0,20	93
Nd	0,21	0,21	100	0,19	0,21	94	0,20	0,20	96	0,18	0,20	86
Pb	2,25	2,22	102	2,14	2,20	97	2,16	2,19	99	2,17	2,20	99
Bi	0,99	1,03	96	0,99	1,02	97	0,97	1,02	95	0,98	1,02	96
Th	0,61	0,66	92	0,64	0,66	97	0,52	0,65	79	0,57	0,66	87
U	2,03	2,06	98	2,07	2,05	101	2,02	2,04	99	2,00	2,04	98
V	1,57	4,29	37	2,81	4,27	66	2,28	4,24	54	1,85	4,25	43
Mn	3,55	4,29	83	2,84	4,26	67	2,80	4,23	66	2,72	4,25	64
Zr	2,97	4,27	70	4,32	4,27	101	2,37	4,22	56	2,97	4,20	71
Mo	0,49	2,04	24	0,89	2,05	43	0,64	2,02	31	0,57	2,01	28
Hf	0,34	0,41	83	0,41	0,41	100	0,30	0,41	74	0,34	0,41	83
Ta	0,26	0,41	63	0,24	0,41	59	0,26	0,41	64	0,23	0,41	55
W	0,30	1,02	29	0,49	1,01	48	0,34	1,01	34	0,33	1,01	33
Zn	9,01	4,32	209	3,69	4,29	86	4,15	4,26	97	4,20	4,28	98

Tabela 4.3. Resultados obtidos, valores esperados e recuperação do material de referência certificado SLEW3 após as modificações do sistema de extração em fase sólida.

Elementos	Resultados ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valores esperados ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Sc	<0,02	–	–
Fe	0,56	0,568	98
Co	0,049	0,042	117
Ni	1,47	1,23	120
Cu	1,72	1,55	111
Ga	<0,1	–	–
Y	0,032	0,0391**	82
Nb	<0,1	–	–
Cd	0,053	0,048	110
Sn	0,016	–	–
La	0,008	–	–
Ce	<0,01	0,00756**	–
Pr	<0,004	0,00171**	–
Nd	<0,01	0,00842**	–
Pb	0,078	0,009	–
Bi	<0,01	–	–
Th	<0,01	0,0012**	–
U	1,66	1,8*	92
V	1,80	2,57	70
Mn	1,31	1,61	82
Zr	<0,002	–	–
Mo	1,38	5,1*	27
Hf	<0,01	–	–
Ta	<0,01	–	–
W	0,01	–	–
Zn	<0,3	0,201	–

* Valores informativos

** Valores do banco de dados GeoRem (Max Planck Institute 2010)

4.3.2. Precisão e exatidão do procedimento de extração em fase sólida

Em uma terceira etapa, a precisão e a exatidão do procedimento de extração em fase sólida também foram determinadas para alguns metais. Nove soluções independentes multi-elementares foram preparadas a partir de soluções-padrão mono-elementares e foram aplicados os mesmos procedimentos de determinação analítica e extração em fase sólida em que as amostras foram submetidas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.4. Complementando a determinação da exatidão, além das nove soluções-padrão foi também analisado em duas ocasiões distintas o material de referência certificado SLEW3 (Tabela 4.5).

Segundo INMETRO (2003), precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes. A precisão pode ser avaliada pelo coeficiente de variação (CV), que é uma medida relativa de dispersão que pode expressar a variabilidade dos dados sem sofrer influência da ordem de grandeza da variável. Os valores de CV variaram de 4,38% (V) a 41,90% (Mo). Para um método preciso espera-se a menor dispersão possível dos dados. Como critério balizador, em geral, para a avaliação da precisão analítica se aplica a equação de *Horwitz* ($CV=2^{(1 - 0,5 \log \text{Concentração})}$), porém esta equação não é adequada para concentrações inferiores a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, devendo-se nestes casos adotar um coeficiente de variação tão baixo quanto possível (Commission Decision 2002; Paschoal *et al.* 2008) ou adotar os valores estabelecidos pela *Association of Analytical Communities (AOAC International)*. Segundo AOAC (1998), analitos com concentrações na faixa encontrada neste trabalho podem apresentar coeficiente de variação de até 30%. Neste trabalho verificou-se que todos os elementos analisados satisfazem essa condição, exceto molibdênio e tungstênio, que apresentaram CV de 41,90 e 50,39%, respectivamente.

Tabela 4.4. Média dos resultados obtidos, valores esperados, recuperação e dispersão dos dados obtidos na extração em fase sólida das soluções-padrão.

Elementos	Resultados médios obtidos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valores médios esperados ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação média (%)	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
V	1,39	1,58	87,72	3,84	4,38
Mn	1,74	1,58	112,70	21,06	18,69
Ga	1,25	1,58	80,07	8,90	11,11
Nb	1,40	1,63	86,00	4,70	5,47
Mo	0,60	0,83	65,27	27,35	41,90
W	0,28	0,37	70,40	35,48	50,39
U	0,75	0,76	98,48	3,44	3,49
Ce	0,072	0,076	94,85	10,05	10,60
Pr	0,074	0,076	97,06	4,38	4,51
Nd	0,075	0,076	100,07	10,57	10,56
Pb	0,96	0,76	118,58	27,73	23,38
Ni	1,76	1,57	109,71	26,78	24,40
Cu	1,66	1,58	103,38	29,31	28,35
La	0,077	0,076	101,78	16,45	16,16
Sm	0,072	0,075	96,20	5,71	5,93
Gd	0,078	0,075	103,79	6,02	5,80
Dy	0,075	0,075	99,47	6,09	6,13
Er	0,078	0,075	103,75	7,48	7,21
Yb	0,075	0,075	99,73	4,44	4,45
Cd	1,38	1,59	86,56	6,30	7,28

Já a exatidão é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro (INMETRO 2003). Apesar da AOAC (1998) preconizar que, para as concentrações obtidas neste trabalho, a faixa de aceitação para a exatidão é de 40 a 120% de recuperação, considerou-se como aceitável a recuperação na faixa de 80 a 120%. Quase todos os elementos analisados nas soluções-padrão apresentaram recuperação média dentro do intervalo aceitável (de 80 a 120%), exceto Mo (65,27%) e W (70,40%). Para as extrações em fase sólida do material de referência SLEW3 nesta etapa do

trabalho (Tabela 2.5.), recuperação aceitável (80–120%) foi observada para todos os elementos analisados, exceto Mo e Pb.

Como já discutido, Mo e W possuem maior interação com a resina quelante em pH 4 (Zhu *et al.* 2005). Isto explica os baixos valores de recuperação obtidos desses elementos nas soluções-padrão e no material de referência certificado SLEW3. Apesar destes autores apresentarem como pH = 4 para vanádio e pH = 8 para cádmio e manganês, os valores desejáveis de pH para maior retenção destes elementos pela resina, no presente trabalho verificou-se uma recuperação satisfatória desses elementos, tanto no material de referência certificado quanto nas soluções-padrão. Já para o chumbo, a recuperação média obtida da análise das soluções-padrão, mesmo estando dentro do aceitável, foi a maior de todas (118,58%). Na análise do material de referência certificado, a recuperação do Pb esteve acima do desejável (144,44%), indicando a presença de contaminação analítica deste metal.

Tabela 4.5. Resultados obtidos, valores certificados e recuperação da extração em fase sólida do material de referência SLEW 3.

	Valores certificados		Resultados obtidos 1		Resultados obtidos 2	
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	Incertezas	($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação 1 (%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação 2 (%)
V	2,57	0,31	2,50	97,32	2,60	101,17
Mn	1,61	0,22	1,56	96,71	1,81	112,30
Zn	0,201	0,037	<12	–	0,21	104,98
Mo	5,1*	–	3,32	65,12	1,32	25,92
U	1,8*	–	1,58	87,56	1,64	90,89
Pb	0,009	0,0014	<0,2	–	0,013	144,44
Ni	1,23	0,07	1,35	110,00	1,31	106,83
Cu	1,55	0,12	1,63	105,03	1,33	85,48
Cd	48	4	0,04	83,33	41,12	85,66

* Valores informativos

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no estudo sobre a construção e operação de um amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo mostraram a ocorrência do equilíbrio entre a água interna e externa, fator crucial para o funcionamento do dispositivo. Sessenta horas foi o tempo máximo para ocorrência do equilíbrio difusivo, embora devido às diferentes taxas de equilíbrio de diferentes elementos, recomenda-se utilizar como critério para aplicação em campo o tempo preconizado pela literatura. O sistema de amostragem–recarga se apresentou confiável e de simples operação, sendo possível amostrar cerca de metade do volume da câmara de diálise (100 mL) com influência menor que 1% da água de recarga na amostra. Por fim, os dados obtidos demonstraram que o amostrador de água intersticial por equilíbrio difusivo, proposto nesta Tese, é adequado para o emprego em estudos onde se pretende coletar temporalmente água intersticial sem perturbar os sedimentos e em pesquisas onde há a necessidade de um maior volume de amostra, o que não pode ser conseguido empregando amostradores apresentados pela literatura com funcionamento semelhante.

Para a proposta da mini-coluna para extração em fase sólida para determinação de metais em águas salinas por ICP–MS, foi possível concluir que o modelo sugerido com extremidade livre para expansão da resina se mostrou eficiente, diminuindo a resistência da passagem da água como ocorrem em colunas empacotadas entre filtros de seringas. A mini-coluna com resina quelante que compõe o sistema de extração em fase sólida proposto nesta Tese também se mostrou eficaz em remover a matriz salina presente em águas de estuário, reduzindo de forma significativa sua interferência na determinação dos metais por ICP–MS. Este mesmo sistema apresentou precisão e exatidão adequadas aos níveis de analito presentes nas amostras, exceto para Mo e W, onde é necessário realizar um ajuste de pH. É possível concluir que a mini-coluna e o procedimento de extração em fase sólida utilizando resina quelante proposto por este trabalho é adequado para o uso na determinação analítica de metais-traço por ICP–MS em matrizes salinas, como águas de mares e de estuários.

Já os resultados obtidos no estudo sobre os processos que ocorrem na partição água intersticial–sedimentos em ambientes estuarinos impactados, tema central da presente Tese, mostraram a existência de variações geoquímicas para as concentrações totais de elementos maiores, menores e traços nos sedimentos entre os pontos de coleta (variação espacial) e ao longo

do período de amostragem em cada ponto (variação temporal). Assinaturas geoquímicas discriminantes especialmente entre as populações de amostras CN's e VG's foram também observadas. A dinâmica geoquímica dos elementos-traço, juntamente com elementos maiores e menores, indicou ser resultado de mistura heterogênea em maior escala de fases minerais, em menor escala por fases amorfas e fases orgânicas. Foi observado que os elementos estudados se agrupam de acordo com três fontes distintas, uma natural e duas antrópicas, marcadas por processos ligados às indústrias siderúrgica e de fertilizantes.

A mineralogia revelou a presença dominante nos sedimentos do rio Morrão de minerais como quartzo, magnetita, hematita e vivianita, além de quantidades subordinadas de pirita, caulinita, feldspatos indistintos, micas, halita e calcita. O comportamento de componentes como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e P_2O_5 demonstraram ser condicionantes da variação, em termos proporcionais ao longo do período de amostragem, do quartzo, magnetita, hematita e vivianita nos pontos CN's e VG's.

Nos sedimentos mais superficiais (0–10 cm) o comportamento ao longo do tempo da concentração total dos metais-traço foi determinado pela competição entre fases minerais aluminosas e fases ricas em ferro. Já nos sedimentos mais profundos próximos à vegetação (10–20 cm), a vivianita se apresentou como fase principal na fixação dos elementos relacionados ao fósforo (indústria de fertilizante) e ferro (indústria siderúrgica) indistintivamente. Nos sedimentos mais profundos (10–20 cm) no canal observou-se menor influência de vivianita e maior participação de fases alumino-fosfatadas no controle de metais naturais e oriundos da indústria de fertilizantes, sendo fases ricas em ferro responsável pela dinâmica temporal dos elementos com origem na indústria siderúrgica.

Variação espacial e temporal também foi identificada para a água intersticial nos sedimentos do rio Morrão. Nos sedimentos mais superficiais (0–10 cm) tanto no canal como próximo à vegetação, a autigênese de magnetita se mostra como um dos fatores controladores dos metais na interface água intersticial–sedimento. Por outro lado, a autigênese de vivianita e magnetita nos sedimentos mais profundos (10–20 cm) nos dois ambientes estudados indicam ser um dos principais fatores controladores dos metais na água intersticial.

Fases secundárias no ambiente como sulfetos (AVS), oxi-hidróxidos de ferro e manganês amorfos ou de baixa cristalinidade também podem exercer ação retentora dos metais na interface sedimento–água intersticial. Contudo, magnetita e vivianita apresentam-se como importantes

scavengers de metais, cuja cristalização autigênica é decorrente de introdução antrópica de Fe e P em grande escala no ambiente sedimentar do estuário do rio Morrão.

6. REFERÊNCIAS

- Abbasse G., Ouddane B., Fischer J.C. 2002. Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP–AES). *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 1354–1358.
- Adams P. 1991. *Odious debts: loose lending, corruption and the third world's environmental Legacy*. Earthscan, Toronto, 256 p.
- 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.
- AOAC. 1998. *Peer-Verified Methods Program, Manual on policies and procedures*. **Association of Analytical Communities**, Arlington, VA.
- Arain M.B., Kazi T.G., Jamali M.K., Baig J.A., Afridi H.I., Jalbani N., Sarfraz R.A. 2009. Comparison of different extraction approaches for heavy metal partitioning in sediment samples. *Pedosphere*, **19**: 476–485.
- ATSDR. 2005. Top 20 Hazardous substances. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>. Acessado em 29 Abr 2005.
- Azcue J.R., Rosa F., Lawson G. 1996. An improved dialysis sampler for the in situ collection of larger volumes of sediment pore waters. *Environ. Technol.*, **17**: 95–100.
- Bacon J.R. & Davidson C.M. 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, **133**: 25–46.
- Bally G., Mesnage V., Deloffre J., Clarisse O., Lafite R., Dupont J.P. 2004. Chemical characterization of porewaters in an intertidal mudflat of the Seine estuary: relationship to erosion-deposition cycles. *Mar. Pollut. Bull.* **49**: 163–173.
- Berno L. 2010. *Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações granulométricas de sedimentos do sistema estuarino de Santos–Cubatão (SP)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 50p.
- Bertolin A., Rudello D., Ugo P. 1995. A new device for in-situ pore-water sampling. *Marine Chem.*, **49**: 233–239.

- Billler V.D., Bruland K.W. 2012. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Mar. Chem.*, **130-131**: 12-20.
- Boden A.B.S. 2010. *Geoquímica de sedimento de fundo e parâmetros físico-químicos da bacia do rio Morrão, região do estuário de Cubatão: Implicações sobre contaminação industrial*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual de Campinas, 63p.
- 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.
- Bordon I.C.A.C., Sarkis J.E.S., Gobbato G.M., Hortellani M.A., Peixoto C.M. 2011. Metal Concentration in Sediments from the Santos Estuarine System: a Recent Assessment. *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**: 1858-1865.
- Bosco-Santos A. 2011. Concentrações de elementos químicos em fígado e músculo de peixes demersais do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP): aspectos temporal e espacial. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- Braga E.S., Bonetti C.V.D.H., Burone L., Bonetti Filho J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **40**: 165-173.
- Bruland K.W., Franks R.P. 1979. Sampling and analytical methods for determination of copper, cadmuin, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **105**: 233-245.
- 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.
- Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2009. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quím. Nova*, **32**: 146-152.
- Carigan R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.*, **23**: 667-670.
- 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.
- Çevik F., Göksu M. Z. L., Derici O. B., Findik O. 2009. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. *Environ. Monit. Assess.*, **152**: 309–317.
- Cline J. D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **14**: 454–458.
- Coker V.S., Bell A.M.T., Pearce C.I., Patrick R.A.D., Laan G., Lloyd J.R. 2008. Time-resolved synchrotron powder X-ray diffraction study of magnetite formation by the Fe(III)-reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens*. *American Mineralogist*, **93**: 540–547.
- Commission Decision. 2002. Commission Decision 2002/657/EC, 17-08-2002. *Official Journal of the European Communities*, **L221**: 8–36.
- 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.
- Dafforn K. A., Simpson S. L., Kelaher B. P., Clark G. F., Komyakova V., Wong C. K. C., Johnston E. L. 2012. The challenge of choosing environmental indicators of anthropogenic impacts in estuaries. *Environ. Pollut.*, **163**: 207–217.
- Davison W. & Zhang H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367**: 546–548.
- Davison W., Grime G.W., Morgan J.A.W., Clarke K. 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, **352**: 323–325.
- Deaver E. & Rodgers J.H. 1996. Measuring bioavailable copper using anodic stripping voltammetry. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**: 1925–1930.
- Dessai D.V.G., Nayak G.N., Basavaiah N. 2009. Grain size, geochemistry, magnetic susceptibility: Proxies in identifying sources and factors controlling distribution of metals in a tropical estuary, India. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, **85**: 307–318.
- 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.

Dunn R.J.K., Teasdale P.R., Warnken, J., Schleich R.R. 2003. Evaluation of the Diffusive Gradient in a Thin Film Technique for Monitoring Trace Metal Concentrations in Estuarine Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 2794–2800.

Faure, G. 1998. *Principles and applications of geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 625 p.

Gao F., Deng J., Li Q., Hu L., Zhu J., Hang H., Hu W. 2012. A new collector for in situ pore water sampling in wetland sediment. *Environ. Technol.*, **33**: 257–264.

Garrels R.M., Christ C.M. 1965. Solutions, minerals and equilibria. Harpers' Geoscience Series. Harper and Row, New York, 450 pp.

Gastaldo J., Viau M., Bouchot M., Joubert A., Charvet A., foray N. 2007. Induction and repair rate of DNA damage: A unified model for describing effects of external and internal irradiation and contamination with heavy metals. *Journal of Theoretical Biology*, **251**: 68–81.

Ghrefat H., Yusuf N. 2006. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al–Arab Dam, Jordan. *Chemosphere*, **65**: 2114–2121.

Gonçalves W.F.O., Luiz–Silva W., Machado W., Nizoli E.C., Santelli R.E. 2012. Geochemistry of intertidal sediment pore waters from the industrialized Santos–Cubatão Estuarine System, SE Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **84**: 427–442.

Gutberlet J. 1996. Cubatão: desenvolvimento, exclusão social, degradação ambiental. Edusp, São Paulo, 244 p.

Hamilton J.W., Kaltreider R.C., Bajenova O.V., *et al.* 1998. Molecular Basis for Effects of Carcinogenic Heavy Metals on Inducible Gene Expression. *Environ. Health Perspect. Suppl.*, **106**:1005–1015.

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.

Hare L. & Tessier A. 1996. Predicting animal cadmium concentrations in lakes. *Nature*, **380**: 430–432.

- Hartwell S.I., Dawson C.E., Durell E.Q., Alden R.W., Adolphson P.C., Wright D.A., Coelho G.M., Magee J.A. 1998. Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries. *Ecotoxicology*, **7**: 19–35.
- 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.
- Hansen D.J., Berry W.J., Mahony J.D., Boothman W.S., Di Toro D.M., Robson D.L., Ankley G.T., Ma D., Yan Q., Pesch C.E. 1996. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulphide normalizations. *Environmental Toxicology Chemistry*, **15**: 2080–2094.
- 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.
- Ho T.Y., Chien C.T., Wang B.N., Siriraks A. 2010. Determination of trace metals in seawater by an automated flow injection ion chromatograph pretreatment system with ICPMS. *Talanta*, **82**: 1478–1484.
- Hyacinthe C., Van Cappellen P. 2003. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity. *Marine Chemistry*, **91**: 227–251.
- INMETRO. 2003. DOQ–CGCRE–088 – *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Brasil.
- Jacobs P.H. 2002. A new rechargeable dialysis pore water sampler for monitoring sub–aqueous in-situ sediment caps. *Water Res.*, **36**: 3121–3129.
- Jingchun L., Chonglinga Y., Spencerb K.L., Ruifenga Z., Haolianga L. 2010. The distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat in Zhangjiang Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, **60**: 1209–1216
- Klein C., Ladeira A.E.. 2000. Geochemistry and Petrology of some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, **95**:405–428.

- Klumpp A., Domingosb M., Klumpp G. 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **192**: 219–228.
- Koretsky C.M., Moore C., DiChristina T.J., Van Cappellen P., Meile C., Lowe K.L., Viollier E., and Kostka J.E. 2005. Salt marsh pore water geochemistry does not correlate with microbial community structure. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, **62**: 233–251.
- Koretsky C.M., Beuving L., Cuellar A., Haveman M., Shattuck T., Wagner M. 2008. Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. I. Pore water geochemistry. *Chemical Geology*, **255**: 87–99.
- Krauskopf K.B., Bird, D.K. 1995. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York, 647 pp.
- 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.
- Lemos V.P., Costa M.L., Lemos, R.L., *et al.* 2007. Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction. *Quím. Nova*, **30**: 36–40
- Lepland A., Andersen T. J., Lepland A., Arp H.P.H., Alve E., Breedveld G.D., Rindby A. 2010. Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor, Norway. *Marine Pollution Bulletin*, **60**: 1512–1522.
- 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.
- Luiz–Silva W., Machado W., Matos R.H. R. 2008. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos–Cubatão Estuarine System. *Brazil. J. Braz. Chem. Soc.*, **19**: 1490–1500.

- 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. 2008. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *J. Environ. Radioact.*, **99**:1329–1334.
- Max Planck Institute. GeoRem database. Disponível em: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>. Acessado em 04 Nov 2010.
- Mihara V.A., 1996. *Avaliação do conteúdo de alguns elementos essenciais e tóxicos em dieta de crianças e idosos pelo método de análise por ativação com nêutrons*. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisa Energética Nuclear, 156 p.
- 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, No 10. London: International Council on Mining and Metals, 10 pp.
- Milne A., Landing W., Bizimis M., Morton P. 2010. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR–ICP–MS). *Anal. Chim. Acta*, **665**: 200–207.
- Moraes G. M., Mortatti J., Lopes R. A. 2011. Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Rev. bras. geociênc.*, **41**: 463–471.
- Mortatti J., Bonassi J.A., Lopes R.A., Nolasco N.B. 2008. Determinação condutimétrica de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração de metais pesados(SEM) em sedimentos de fundo ao longo do rio Tiete (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **22**: 119–126.
- Myers N., Mittermeier R.A., Mittermeier C.G., Fonseca G.A.B., Kent J. 2000. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature*, **403**: 853–858.
- Nizoli E.C., Luiz–Silva W. 2009. 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. *Quím. Nova*, **32**: 365–372.
- Nizoli E.C., Luiz–Silva W. 2012. Seasonal AVS–SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environ. Geochem. Health*, **34**:263–272.

- Nizoli E. C. 2007. *Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos–Cubatão (SP)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 48p
- Nriagu J.O. 1972. Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**: 459–470.
- 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–Romaní J., Moreda–Piñeiro A., Bermejo–Barrera A., Bermejo–Barrera P. 2005. Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination. *Anal. Chim. Acta*, **536**: 213–218.
- Paschoal J.A.R., Rath S., Airoidi F.P.S., Reyes F.G.R. 2008. Validação de método cromatográfico para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos.). *Quim. Nova*, **31**: 1190–1198.
- Rahmi D., Zhu Y., Fujimori E., Umemura T., Haraguchi H. 2007. Multielement determination of trace metals in seawater by ICP–MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. *Talanta*, **72**: 600–606.
- Rajkumar A.N., Barnes J., Ramesh R., Purvaja R., Upstill–Goddard R. C. 2008. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Mar. Pollut. Bull.*, **56**: 2043–2051.
- Ridgway J., Shimmield G. 2002. Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, **55**: 903–928.
- Rigaud S., Radakovitch O., Couture R-M., Deflandre B., Cossa D., Garnier C., Garnier J-M. 2012. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a Lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry* (2012), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>.
- Roh Y., Zhang C.L., Vali H., Lauf R.J., Zhou J., Phelps T.J. 2003. Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization: magnetite and siderite formation. *Clays and Clay Minerals*, **51**: 83–95.
- SAISP. 2012. *Relatório de chuvas 2009 e 2010*. Sistema de Alerta a Inundações de São Paulo, Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica.

- Sankpal U.T., Pius H., Khan M., Shukoor M.I., *et al.* 2012. Environmental factors in causing human cancers: emphasis on tumorigenesis. *Tumor Biol.*, **33**:1265–1274.
- Santos–Echeandia J., Prego R., Cobelo–García A., Millward, G.E. 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). *Marine Chemistry*, 117: 77–87.
- Sawatari H., Toda T., Saizuca T., Jimata C., Itoh A., Haraguchi H. 1995. Multielement determination of rare earth elements in coastal seawater by ICP–MS after preconcentration using chelating resin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**: 3065–3070.
- Serbst J.R., Burgess R.M., Kuhn A., Edwards P.A., Cantwell M.G., Pelletier M.C., Berry W.J. 2003. Precision of dialysis (peeper) sampling of cadmium in marine sediment interstitial water. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **45**: 297–305.
- Shotbolt, L. 2010. Pore water sampling from lake and estuary sediments using Rhizon samplers. *J. Paleolimnol.*, **44**: 695–700.
- Silva P.C., Damatto S.R., Maldonado C., Favaro D.I.T., Mazzilli B.P. 2011. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **62**: 1130–1139.
- Sohrin Y., Bruland K.W. 2011. Global status of trace elements in the ocean. *Trends Anal. Chem.*, **30**: 1291–1307.
- Spier C.A., Oliveira S.M.B., Rosiere C.A. 2003. Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico Iron Mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Mineralium Deposita*, **38**: 751–774.
- Stolz J.F., Lovley D.R., Haggerty S.E. 1992. Biogenic magnetite and the magnetization of sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **95**: 4355–4361.
- Sutherland R. 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia*, **389**: 153–167.
- Takeraha, L. 2004. *Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros – fração sinter feed*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 372 p.
- 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.

- Valiela I., Bowen J.L., York J.K. 2001. Mangrove forests: one of the world's threatened major in tropical environments, *BioScience*, **10**: 807–815.
- 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.
- 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.
- Webster I.T., Teasdale P.R., Grigg N.J. 1998. Theoretical and Experimental Analysis of Peeper Equilibration Dynamics. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1727–1733.
- Yabutani T., Chiba K., Haraguchi H. 2001. Multielement Determination of Trace Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Tandem Preconcentration with Cooperation of Chelating Resin Adsorption and Lanthanum Coprecipitation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**: 31–38.
- Yu X., Yan Y., Wang W. 2010. The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China. *Marine Pollution Bulletin*, **60**: 1364–1371.
- Zhu Y., Itoh A., Haraguchi H. 2005. Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP–MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**: 107–115.
- Zhu Y., Itoh A., Fujimori E., Umemura T., Haraguchi H. 2006. Determination of rare earth elements in seawater by ICP–MS after preconcentration with a chelating resin-packed minicolumn. *J. Alloys Compd.*, **408–412**: 985–988.

ANEXO I

Tabela I (continuação) – Correlações entre os elementos químicos no ponto CN 0 – 10 (2/2).

	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
Al																															
As																															
Ba																															
Be																															
Bi																															
Ca																															
Cd																															
Ce																															
Co																															
Cr																															
Cs																															
Cu																															
Dy																															
Er																															
Eu																															
Fe																															
Ga																															
Gd																															
Hf																															
Ho																															
In																															
K																															
La																															
Li																															
Lu																															
Mg																															
Mn																															
Mo																															
Na	1,00																														
Nb	0,30	1,00																													
Nd	0,40	0,98	1,00																												
Ni	-0,39	0,41	0,28	1,00																											
P	0,40	0,99	0,99	0,34	1,00																										
Pb	0,05	0,74	0,64	0,71	0,69	1,00																									
Pr	0,41	0,94	0,99	0,26	0,97	0,54	1,00																								
Rb	0,24	-0,18	-0,05	-0,55	-0,09	-0,65	0,09	1,00																							
Re	-0,46	0,02	0,04	0,21	-0,01	-0,12	0,08	0,22	1,00																						
S	0,69	-0,17	-0,06	-0,70	-0,06	-0,31	-0,02	0,56	-0,25	1,00																					
Sb	-0,50	0,21	0,06	0,87	0,11	0,65	-0,02	-0,85	0,04	-0,80	1,00																				
Sc	0,53	0,90	0,95	0,05	0,94	0,48	0,95	0,20	-0,02	0,22	-0,22	1,00																			
Se	0,21	0,58	0,60	0,24	0,62	0,19	0,68	0,54	0,31	0,15	-0,23	0,71	1,00																		
Sm	0,42	0,97	1,00	0,27	0,98	0,62	0,99	-0,01	0,05	-0,02	0,03	0,95	0,62	1,00																	
Sn	0,15	0,84	0,79	0,52	0,84	0,71	0,78	-0,01	0,21	-0,03	0,18	0,79	0,79	0,80	1,00																
Sr	0,31	0,98	0,96	0,47	0,98	0,76	0,92	-0,25	0,01	-0,20	0,29	0,85	0,54	0,94	0,83	1,00															
Ta	0,31	0,99	0,97	0,39	0,98	0,77	0,92	-0,23	0,00	-0,15	0,21	0,89	0,53	0,96	0,83	0,97	1,00														
Tb	0,47	0,93	0,98	0,20	0,96	0,57	0,99	0,05	0,04	0,04	-0,04	0,95	0,61	0,99	0,74	0,90	0,93	1,00													
Te	0,32	0,59	0,69	0,07	0,61	0,23	0,69	-0,12	-0,02	-0,25	0,05	0,54	0,09	0,68	0,15	0,61	0,59	0,71	1,00												
Th	0,40	0,98	0,98	0,27	0,99	0,64	0,95	-0,06	0,02	-0,04	0,05	0,95	0,62	0,98	0,82	0,96	0,98	0,95	0,60	1,00											
Ti	0,46	0,59	0,66	-0,11	0,66	0,12	0,73	0,63	0,13	0,45	-0,53	0,84	0,90	0,69	0,71	0,52	0,57	0,71	0,18	0,68	1,00										
Tl	0,83	0,29	0,42	-0,40	0,40	-0,02	0,48	0,54	-0,21	0,82	-0,67	0,63	0,51	0,47	0,34	0,26	0,30	0,53	0,16	0,42	0,74	1,00									
Tm	0,58	0,72	0,82	-0,15	0,79	0,24	0,87	0,42	0,01	0,36	-0,41	0,92	0,67	0,83	0,61	0,67	0,70	0,87	0,51	0,79	0,83	0,72	1,00								
U	0,41	0,98	0,98	0,32	0,99	0,71	0,95	-0,13	-0,01	-0,03	0,11	0,93	0,58	0,98	0,83	0,97	0,99	0,96	0,60	0,99	0,64	0,43	0,77	1,00							
V	0,04	0,77	0,74	0,48	0,77	0,59	0,75	0,07	0,19	-0,08	0,11	0,74	0,78	0,76	0,91	0,74	0,76	0,72	0,22	0,77	0,73	0,32	0,53	0,77	1,00						
W	-0,09	0,42	0,31	0,66	0,38	0,79	0,27	-0,40	-0,05	-0,09	0,53	0,27	0,30	0,33	0,67	0,43	0,44	0,28	-0,24	0,34	0,17	0,10	0,12	0,42	0,59	1,00					
Y	0,47	0,90	0,95	0,16	0,94	0,46	0,98	0,24	0,07	0,12	-0,16	0,97	0,77	0,96	0,80	0,87	0,87	0,96	0,59	0,93	0,83	0,58	0,92	0,92	0,75	0,25	1,00				
Yb	0,59	0,78	0,86	-0,04	0,85	0,35	0,89	0,38	0,04	0,40	-0,37	0,96	0,76	0,88	0,76	0,74	0,76	0,90	0,44	0,84	0,91	0,77	0,94	0,84	0,72	0,25	0,95	1,00			
Zn	-0,12	0,71	0,58	0,80	0,64	0,97	0,50	-0,66	0,00	-0,45	0,75	0,41	0,23	0,56	0,72	0,73	0,73	0,49	0,15	0,60	0,08	-0,16	0,17	0,66	0,60	0,81	0,41	0,26	1,00		
Zr	0,38	0,98	0,98	0,35	0,99	0,67	0,97	-0,03	0,02	-0,06	0,10	0,94	0,68	0,98	0,86	0,97	0,97	0,95	0,58	0,98	0,69	0,41	0,81	0,98	0,78	0,40	0,96	0,86	0,64	1,00	

Tabela II (continuação) – Correlações entre os elementos químicos no ponto CN 10 – 20 (2/2).

	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	
Al																														
As																														
Ba																														
Be																														
Bi																														
Ca																														
Cd																														
Ce																														
Co																														
Cr																														
Cs																														
Cu																														
Dy																														
Er																														
Eu																														
Fe																														
Ga																														
Gd																														
Hf																														
Ho																														
In																														
K																														
La																														
Li																														
Lu																														
Mg																														
Mn																														
Mo																														
Na	1,00																													
Nb	0,18	1,00																												
Nd	0,11	0,98	1,00																											
Ni	-0,62	-0,20	-0,12	1,00																										
P	0,15	0,99	0,99	-0,20	1,00																									
Pb	-0,56	-0,17	-0,12	0,85	-0,15	1,00																								
Pr	0,02	0,93	0,98	-0,02	0,94	-0,05	1,00																							
Rb	-0,30	0,65	0,67	0,19	0,65	0,31	0,76	1,00																						
Re	0,66	0,55	0,52	-0,41	0,58	-0,32	0,42	0,12	1,00																					
S	0,27	0,40	0,47	0,10	0,44	-0,22	0,43	-0,03	0,49	1,00																				
Sb	-0,44	-0,82	-0,77	0,69	-0,82	0,64	-0,68	-0,32	-0,63	-0,31	1,00																			
Sc	0,13	0,99	0,98	-0,14	1,00	-0,10	0,95	0,66	0,57	0,42	-0,78	1,00																		
Se	-0,47	0,23	0,30	0,52	0,24	0,51	0,46	0,82	-0,23	0,00	0,18	0,26	1,00																	
Sm	0,07	0,97	1,00	-0,10	0,97	-0,10	0,99	0,70	0,47	0,43	-0,75	0,97	0,34	1,00																
Sn	-0,21	0,84	0,88	0,28	0,86	0,35	0,89	0,80	0,30	0,31	-0,42	0,87	0,56	0,89	1,00															
Sr	0,10	0,99	0,98	-0,10	0,99	-0,07	0,94	0,68	0,53	0,44	-0,76	0,98	0,29	0,98	0,90	1,00														
Ta	0,11	0,75	0,66	-0,32	0,68	-0,14	0,63	0,57	0,14	-0,23	-0,65	0,69	0,17	0,69	0,59	0,68	1,00													
Tb	0,00	0,92	0,98	-0,01	0,94	-0,05	0,99	0,72	0,42	0,44	-0,69	0,95	0,40	0,99	0,89	0,94	0,62	1,00												
Te	0,60	0,42	0,40	-0,61	0,46	-0,32	0,34	0,18	0,71	-0,05	-0,56	0,44	-0,15	0,38	0,21	0,36	0,42	0,33	1,00											
Th	0,14	0,98	0,98	-0,23	0,99	-0,17	0,93	0,64	0,54	0,40	-0,82	0,99	0,23	0,97	0,84	0,97	0,71	0,93	0,48	1,00										
Ti	0,15	0,94	0,91	-0,30	0,94	-0,13	0,87	0,73	0,48	0,11	-0,80	0,93	0,28	0,91	0,81	0,91	0,85	0,86	0,58	0,95	1,00									
Tl	-0,30	0,53	0,60	0,30	0,58	0,49	0,70	0,91	0,14	-0,05	-0,18	0,61	0,75	0,62	0,79	0,60	0,42	0,68	0,23	0,57	0,64	1,00								
Tm	-0,02	0,94	0,96	-0,02	0,95	0,05	0,95	0,77	0,46	0,26	-0,69	0,96	0,38	0,97	0,92	0,96	0,72	0,96	0,41	0,94	0,93	0,74	1,00							
U	0,16	0,99	0,98	-0,23	1,00	-0,20	0,93	0,63	0,57	0,43	-0,83	0,99	0,22	0,97	0,83	0,98	0,70	0,93	0,46	1,00	0,94	0,54	0,93	1,00						
V	-0,38	0,63	0,71	0,39	0,66	0,49	0,80	0,89	0,12	0,09	-0,20	0,69	0,76	0,74	0,91	0,70	0,47	0,79	0,19	0,66	0,68	0,93	0,82	0,63	1,00					
W	0,31	0,52	0,44	-0,39	0,54	0,06	0,33	0,31	0,53	-0,16	-0,52	0,53	-0,14	0,42	0,44	0,52	0,55	0,35	0,65	0,55	0,66	0,40	0,52	0,52	0,31	1,00				
Y	-0,02	0,95	0,98	0,00	0,95	0,00	0,99	0,90	0,39	0,40	-0,67	0,95	0,50	0,98	0,93	0,96	0,68	0,98	0,30	0,94	0,90	0,70	0,96	0,94	0,81	0,38	1,00			
Yb	0,06	0,96	0,99	-0,02	0,97	-0,04	0,98	0,71	0,47	0,42	-0,72	0,98	0,36	0,99	0,90	0,97	0,69	0,99	0,35	0,96	0,90	0,66	0,97	0,96	0,76	0,41	0,98	1,00		
Zn	-0,34	-0,30	-0,20	0,81	-0,27	0,79	-0,11	-0,01	-0,39	0,05	0,72	-0,23	0,38	-0,18	0,17	-0,21	-0,32	-0,12	-0,31	-0,26	-0,33	0,20	-0,15	-0,31	0,29	-0,21	-0,12	-0,15	1,00	
Zr	0,14	0,99	0,99	-0,16	0,99	-0,14	0,95	0,68	0,55	0,45	-0,80	0,99	0,29	0,98	0,87	0,99	0,69	0,94	0,40	0,98	0,93	0,58	0,95	0,99	0,67	0,50	0,97	0,97	-0,26	

Tabela III (continuação) – Correlações entre os elementos químicos no ponto VG 0 – 10 (2/2).

	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
Al																															
As																															
Ba																															
Be																															
Bi																															
Ca																															
Cd																															
Ce																															
Co																															
Cr																															
Cs																															
Cu																															
Dy																															
Er																															
Eu																															
Fe																															
Ga																															
Gd																															
Hf																															
Ho																															
In																															
K																															
La																															
Li																															
Lu																															
Mg																															
Mn																															
Mo																															
Na	1,00																														
Nb	-0,40	1,00																													
Nd	-0,50	0,88	1,00																												
Ni	-0,64	0,54	0,46	1,00																											
P	-0,37	0,95	0,90	0,50	1,00																										
Pb	-0,47	0,16	0,38	0,63	0,24	1,00																									
Pr	-0,51	0,92	0,87	0,73	0,91	0,40	1,00																								
Rb	-0,35	-0,15	-0,34	0,34	-0,26	-0,13	0,02	1,00																							
Re	-0,10	0,29	0,44	-0,03	0,19	0,03	0,23	-0,18	1,00																						
S	-0,18	0,33	0,14	-0,15	0,20	-0,32	0,01	-0,04	0,11	1,00																					
Sb	-0,37	0,22	0,37	0,64	0,28	0,97	0,41	-0,22	0,02	-0,29	1,00																				
Sc	-0,42	0,78	0,69	0,26	0,71	-0,17	0,69	0,13	0,51	0,29	-0,18	1,00																			
Se	0,13	-0,14	-0,45	0,26	-0,22	-0,04	-0,10	0,40	-0,25	-0,14	0,07	-0,18	1,00																		
Sm	-0,45	0,92	0,97	0,54	0,95	0,32	0,94	-0,22	0,34	0,05	0,32	0,73	-0,32	1,00																	
Sn	-0,67	0,54	0,63	0,75	0,57	0,68	0,76	0,18	0,24	-0,32	0,64	0,48	-0,01	0,65	1,00																
Sr	-0,42	0,92	0,92	0,65	0,92	0,48	0,94	-0,27	0,29	0,08	0,53	0,60	-0,14	0,94	0,66	1,00															
Ta	-0,33	0,96	0,92	0,46	0,91	0,15	0,88	-0,28	0,46	0,18	0,21	0,78	-0,23	0,94	0,54	0,91	1,00														
Tb	-0,40	0,66	0,51	0,71	0,58	0,19	0,82	0,42	0,07	-0,19	0,20	0,54	0,24	0,66	0,64	0,64	0,62	1,00													
Te	-0,53	0,46	0,66	0,17	0,57	0,41	0,40	-0,44	0,22	0,39	0,37	0,27	-0,51	0,52	0,38	0,49	0,43	-0,07	1,00												
Th	-0,04	0,68	0,57	0,39	0,81	0,10	0,68	-0,21	0,08	0,03	0,14	0,48	0,10	0,69	0,34	0,69	0,63	0,45	0,33	1,00											
Ti	0,01	-0,17	-0,42	-0,27	-0,20	-0,67	-0,33	0,46	-0,26	0,41	-0,70	0,21	0,15	-0,35	-0,39	-0,45	-0,30	-0,24	-0,26	-0,06	1,00										
Tl	-0,44	0,15	0,39	0,54	0,27	0,96	0,36	-0,19	0,08	-0,23	0,92	-0,10	-0,17	0,31	0,64	0,46	0,14	0,04	0,49	0,13	-0,53	1,00									
Tm	-0,33	0,60	0,42	0,73	0,43	0,09	0,64	0,32	0,32	0,04	0,15	0,46	0,18	0,51	0,42	0,54	0,60	0,71	-0,06	0,33	-0,14	0,00	1,00								
U	-0,30	0,97	0,89	0,40	0,98	0,13	0,88	-0,30	0,26	0,28	0,19	0,74	-0,23	0,93	0,50	0,90	0,94	0,57	0,54	0,75	-0,21	0,15	0,44	1,00							
V	-0,50	0,56	0,46	0,74	0,59	0,31	0,71	0,39	0,18	-0,19	0,29	0,62	0,30	0,58	0,76	0,59	0,50	0,67	0,11	0,65	0,08	0,31	0,54	0,49	1,00						
W	-0,16	0,12	0,28	0,01	0,08	0,50	0,10	-0,24	0,52	0,31	0,48	0,06	-0,24	0,12	0,19	0,26	0,12	-0,20	0,39	-0,10	-0,36	0,58	-0,13	0,10	-0,07	1,00					
Y	-0,41	0,84	0,60	0,73	0,76	0,14	0,87	0,30	0,18	0,16	0,18	0,69	0,28	0,73	0,58	0,76	0,74	0,86	0,14	0,71	-0,03	0,07	0,76	0,75	0,80	-0,06	1,00				
Yb	-0,26	0,73	0,74	0,25	0,70	-0,05	0,69	-0,21	0,27	0,10	-0,04	0,54	-0,23	0,77	0,30	0,65	0,78	0,63	0,38	0,50	-0,36	-0,17	0,48	0,76	0,23	-0,20	0,58	1,00			
Zn	-0,61	0,37	0,55	0,68	0,43	0,96	0,54	-0,17	0,09	-0,12	0,94	0,05	-0,11	0,48	0,75	0,63	0,34	0,25	0,58	0,18	-0,59	0,94	0,17	0,34	0,38	0,53	0,27	0,07	1,00		
Zr	-0,54	0,95	0,81	0,60	0,89	0,08	0,88	0,07	0,31	0,31	0,11	0,88	-0,07	0,87	0,58	0,83	0,89	0,68	0,40	0,66	0,04	0,10	0,66	0,88	0,72	0,00	0,88	0,65	0,30	1,00	

Tabela IV – Correlações entre os elementos químicos no ponto VG 10 – 20 (1/2).

	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Hf	Ho	In	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo		
Al	1,00																													
As	0,06	1,00																												
Ba	0,03	0,20	1,00																											
Be	-0,82	0,14	0,08	1,00																										
Bi	-0,32	0,24	0,50	0,47	1,00																									
Ca	-0,94	0,13	0,02	0,91	0,42	1,00																								
Cd	-0,89	-0,06	0,04	0,90	0,50	0,92	1,00																							
Ce	-0,94	0,04	0,04	0,91	0,42	0,99	0,96	1,00																						
Co	-0,81	0,33	0,22	0,82	0,73	0,87	0,85	0,86	1,00																					
Cr	-0,89	0,12	-0,01	0,83	0,62	0,90	0,93	0,91	0,94	1,00																				
Cs	0,94	-0,07	0,03	-0,85	-0,41	-0,96	-0,85	-0,93	-0,80	-0,86	1,00																			
Cu	-0,93	0,12	0,08	0,93	0,50	0,98	0,97	0,99	0,90	0,93	-0,93	1,00																		
Dy	-0,93	0,02	0,02	0,91	0,44	0,98	0,98	1,00	0,86	0,92	-0,92	0,99	1,00																	
Er	-0,94	0,03	0,00	0,92	0,44	0,98	0,97	0,99	0,87	0,93	-0,93	0,99	0,99	1,00																
Eu	-0,94	0,06	0,07	0,92	0,46	0,99	0,97	1,00	0,88	0,92	-0,93	1,00	0,99	0,99	1,00															
Fe	-0,65	0,26	-0,18	0,50	0,59	0,61	0,58	0,75	0,62	-0,69	0,64	0,59	0,61	0,60	1,00															
Ga	-0,21	0,53	-0,20	0,23	0,47	0,27	0,26	0,24	0,49	0,54	-0,30	0,32	0,26	0,26	0,27	0,82	1,00													
Gd	-0,96	0,01	-0,08	0,91	0,36	0,98	0,94	0,98	0,62	0,91	-0,95	0,98	0,98	0,99	0,98	0,63	0,27	1,00												
Hf	-0,94	0,04	0,00	0,93	0,40	0,98	0,96	0,99	0,85	0,91	-0,92	0,98	0,99	0,99	0,99	0,57	0,24	0,98	1,00											
Ho	-0,92	0,07	0,12	0,93	0,51	0,97	0,97	0,99	0,89	0,92	-0,90	0,98	0,98	0,98	0,99	0,57	0,25	0,96	0,98	1,00										
In	-0,61	0,14	0,09	0,79	0,47	0,87	0,87	0,88	0,90	0,86	-0,72	0,87	0,89	0,88	0,88	0,52	0,26	0,83	0,89	0,90	1,00									
K	0,91	-0,17	-0,21	-0,85	-0,50	-0,95	-0,87	-0,94	-0,86	-0,87	0,96	-0,95	-0,92	-0,92	-0,95	-0,64	-0,31	-0,93	-0,92	-0,93	-0,77	1,00								
La	-0,94	-0,03	0,00	0,91	0,44	0,97	0,99	0,99	0,85	0,93	-0,91	0,98	0,99	0,99	0,99	0,60	0,26	0,98	0,99	0,98	0,88	-0,91	1,00							
Li	0,96	0,12	0,22	-0,73	-0,16	-0,69	-0,63	-0,69	-0,68	-0,82	0,90	-0,86	-0,87	-0,90	-0,88	-0,61	-0,20	-0,93	-0,89	-0,85	-0,71	0,84	-0,89	1,00						
Lu	-0,91	-0,08	0,04	0,88	0,50	0,94	0,98	0,97	0,84	0,93	-0,89	0,97	0,98	0,97	0,98	0,61	0,28	0,96	0,97	0,97	0,87	-0,91	0,99	-0,86	1,00					
Mg	-0,68	-0,32	-0,06	0,78	0,14	0,75	0,77	0,77	0,48	0,53	-0,70	0,72	0,78	0,77	0,75	0,11	-0,26	0,76	0,78	0,74	0,61	-0,63	0,78	-0,64	0,75	1,00				
Mn	-0,80	0,23	-0,18	0,65	0,53	0,78	0,72	0,75	0,83	0,90	-0,84	0,79	0,75	0,77	0,76	0,97	0,70	0,74	0,73	0,65	-0,78	0,75	-0,77	0,75	0,32	0,32	1,00			
Mo	0,73	0,08	0,13	-0,46	0,23	-0,67	-0,48	-0,65	-0,33	-0,41	0,73	-0,59	-0,61	-0,61	-0,62	-0,27	0,07	-0,68	-0,62	-0,55	-0,40	0,69	-0,59	0,78	-0,55	-0,53	-0,46	1,00		
Nb	0,29	-0,57	0,12	-0,15	-0,33	-0,31	-0,27	-0,29	-0,53	-0,54	0,24	-0,33	-0,29	-0,29	-0,30	-0,68	-0,82	-0,28	-0,29	-0,30	-0,46	0,32	-0,29	0,30	-0,29	0,32	-0,61	0,03		
Nd	-0,93	0,09	0,04	0,93	0,41	0,99	0,96	1,00	0,86	0,90	-0,92	0,99	0,99	0,99	0,99	0,56	0,24	0,98	1,00	0,98	0,89	-0,93	0,98	-0,87	0,96	0,78	0,73	-0,63		
Ni	-0,94	0,03	0,02	0,92	0,44	0,98	0,98	1,00	0,86	0,92	-0,92	0,99	1,00	1,00	1,00	0,59	0,26	0,98	0,99	0,98	0,88	-0,93	1,00	-0,89	0,98	0,77	0,75	-0,61		
Ni	-0,81	0,26	0,04	0,81	0,69	0,86	0,89	0,87	0,95	0,98	-0,82	0,91	0,88	0,88	0,88	0,84	0,63	0,85	0,86	0,88	0,83	-0,84	0,88	-0,72	0,88	0,47	0,90	-0,33		
P	-0,93	0,08	0,05	0,93	0,43	0,99	0,96	1,00	0,87	0,90	-0,93	0,99	0,99	0,99	0,99	0,57	0,24	0,98	1,00	0,98	0,89	-0,94	0,99	-0,87	0,97	0,79	0,74	-0,63		
Pb	-0,92	0,09	-0,06	0,74	0,50	0,91	0,87	0,91	0,87	0,94	-0,93	0,92	0,91	0,92	0,91	0,82	0,48	0,91	0,88	0,88	0,79	-0,90	0,90	-0,88	0,90	0,54	0,93	-0,62		
Pr	-0,93	0,04	0,12	0,91	0,49	0,97	0,98	0,99	0,88	0,92	-0,91	0,99	0,99	0,99	1,00	0,58	0,24	0,97	0,99	0,99	0,89	-0,94	0,99	-0,86	0,98	0,76	0,74	-0,59		
Rb	0,88	0,07	0,11	-0,84	-0,49	-0,89	-0,85	-0,87	-0,77	-0,87	0,96	-0,88	-0,87	-0,89	-0,88	-0,73	-0,34	-0,92	-0,87	-0,85	-0,65	0,87	-0,88	0,85	-0,88	-0,71	-0,85	0,57		
Re	-0,07	-0,36	-0,52	-0,09	-0,33	-0,15	-0,05	-0,12	-0,19	-0,01	0,15	-0,14	-0,13	-0,05	-0,12	-0,01	-0,14	-0,01	-0,08	0,29	-0,06	-0,18	-0,11	-0,08	-0,02	0,13				
S	0,85	-0,26	0,07	-0,73	-0,48	-0,87	-0,81	-0,85	-0,85	-0,92	0,89	-0,88	-0,85	-0,85	-0,86	-0,65	-0,87	-0,84	-0,82	-0,72	0,89	-0,85	0,82	-0,84	-0,41	-0,94	0,57			
Sb	-0,75	0,32	-0,01	0,65	0,68	0,76	0,74	0,74	0,90	0,93	-0,78	0,79	0,74	0,76	0,76	0,95	0,73	0,75	0,72	0,74	0,69	-0,78	0,74	-0,68	0,74	0,26	0,97	-0,31		
Sc	-0,92	0,06	0,03	0,94	0,41	0,98	0,96	0,99	0,85	0,90	-0,92	0,99	0,99	0,99	0,99	0,55	0,24	0,98	1,00	0,98	0,88	-0,93	0,99	-0,87	0,97	0,79	0,72	-0,62		
Se	0,06	0,18	0,91	-0,04	0,45	0,01	-0,03	0,00	0,19	-0,07	0,04	0,01	-0,03	-0,04	0,02	-0,22	-0,30	-0,13	-0,04	0,06	0,11	-0,17	-0,04	0,22	-0,01	-0,04	-0,20	0,11		
Sm	-0,94	0,04	0,04	0,91	0,44	0,98	0,97	1,00	0,87	0,92	-0,93	0,99	1,00	1,00	1,00	0,60	0,26	0,98	0,99	0,99	0,88	-0,94	0,99	-0,89	0,98	0,76	0,76	-0,62		
Sn	-0,88	0,15	0,04	0,87	0,50	0,94	0,96	0,96	0,92	0,95	-0,86	0,97	0,97	0,96	0,96	0,66	0,40	0,93	0,96	0,95	0,93	-0,89	0,96	-0,80	0,94	0,66	0,79	-0,51		
Sr	-0,93	0,03	0,06	0,92	0,46	0,98	0,98	1,00	0,87	0,92	-0,92	0,99	1,00	1,00	1,00	0,58	0,25	0,98	0,99	0,99	0,89	-0,93	0,99	-0,87	0,98	0,78	0,74	-0,60		
Ta	-0,94	0,07	0,00	0,93	0,40	0,99	0,96	1,00	0,86	0,90	-0,94	0,99	0,99	0,99	0,99	0,58	0,25	0,99	1,00	0,98	0,88	-0,93	0,99	-0,88	0,96	0,79	0,75	-0,65		
Tb	-0,93	0,06	0,12	0,90	0,49	0,98	0,97	1,00	0,89	0,92	-0,91	0,99	0,99	0,99	1,00	0,58	0,25	0,97	0,99	0,99	0,90	-0,95	0,99	-0,86	0,98	0,75	0,74	-0,60		
Te	-0,85	-0,12	-0,07	0,76	0,37	0,78	0,79	0,78	0,71	0,81	-0,80	0,78	0,77	0,79	0,80	0,60	0,26	0,82	0,82	0,78	0,67	-0,77	0,83	-0,80	0,80	0,60	0,71	-0,44		
Th	-0,92	0,02	0,04	0,94	0,44	0,98	0,97	0,99	0,85	0,89	-0,92	0,98	0,99	0,99	0,99	0,54	0,20	0,97	0,99	0,98	0,87	-0,92	0,99	-0,86	0,97	0,82	0,71	-0,59		
Ti	-0,77	0,11	0,07	0,96	0,36	0,88	0,88	0,89	0,77	0,75	-0,77	0,89	0,90	0,90	0,90	0,34	0,09	0,87	0,92	0,91	0,84	-0,78	0,89	-0,68	0,84	0,84	0,52	-0,45		
Tl	-0,06	-0,11	-0,31	0,43	0,37	0,24	0,41	0,27	0,23	0,32	-0,18	0,29	0,32	0,32	0,27	0,17	0,20	0,27	0,29	0,31	0,23	-0,07	0,32	-0,08	0,35	0,45	0,17	0,30		
Tm	-0,88	0,07	0,11	0,90	0,53	0,93	0,97	0,96	0,92	0,93	-0,83	0,97	0,97	0,96	0,96	0,58	0,29	0,92	0,96	0,97	0,95	-0,87	0,97	-0,79	0,95	0,71	0,72	-0,46		
U	-0,93	0,04	0,04	0,93	0,45	0,98	0,98	0,99	0,87	0,92	-0,92	0,99	0,99	0,99	1,00	0,59	0,26	0,98	1,00	0,98	0,88	-0,93	1,00	-0,87	0,98	0,78	0,75	-0,60		

Tabela IV (continuação) – Correlações entre os elementos químicos no ponto VG 10 – 20 (2/2).

	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
Al																															
As																															
Ba																															
Be																															
Bi																															
Ca																															
Cd																															
Ce																															
Co																															
Cr																															
Cs																															
Cu																															
Dy																															
Er																															
Eu																															
Fe																															
Ga																															
Gd																															
Hf																															
Ho																															
In																															
K																															
La																															
Li																															
Lu																															
Mg																															
Mn																															
Mo																															
Na	1,00																														
Nb	-0,29	1,00																													
Nd	-0,29	0,99	1,00																												
Ni	-0,58	0,86	0,88	1,00																											
P	-0,28	1,00	0,99	0,86	1,00																										
Pb	-0,48	0,89	0,91	0,92	0,89	1,00																									
Pr	-0,29	0,99	0,99	0,88	0,99	0,90	1,00																								
Rb	0,17	-0,86	-0,88	-0,82	-0,87	-0,88	-0,86	1,00																							
Re	0,01	-0,13	-0,09	-0,13	-0,16	-0,11	-0,14	0,05	1,00																						
S	0,61	-0,84	-0,85	-0,92	-0,85	-0,94	-0,84	0,84	0,14	1,00																					
Sb	-0,67	0,72	0,75	0,95	0,73	0,90	0,75	-0,78	-0,06	-0,92	1,00																				
Sc	-0,27	1,00	0,99	0,86	1,00	0,87	0,99	-0,86	-0,12	-0,84	0,71	1,00																			
Se	0,12	0,00	-0,03	-0,03	0,02	-0,06	0,08	0,14	-0,54	0,12	-0,05	-0,02	1,00																		
Sm	-0,30	0,99	1,00	0,88	0,99	0,91	1,00	-0,87	-0,10	-0,86	0,75	0,99	-0,01	1,00																	
Sn	-0,45	0,96	0,96	0,94	0,96	0,91	0,96	-0,80	-0,15	-0,88	0,81	0,95	0,00	0,96	1,00																
Sr	-0,28	0,99	1,00	0,88	0,99	0,90	1,00	-0,87	-0,11	-0,85	0,74	0,99	0,01	1,00	0,96	1,00															
Ta	-0,28	1,00	0,99	0,86	1,00	0,89	0,88	-0,88	-0,11	-0,85	0,73	1,00	-0,04	0,99	0,96	0,99	1,00														
Tb	-0,31	0,99	0,99	0,88	0,99	0,90	1,00	-0,85	-0,17	-0,85	0,75	0,99	0,08	1,00	0,96	1,00	0,99	1,00													
Te	-0,25	0,78	0,79	0,72	0,80	0,73	0,78	-0,83	0,16	-0,77	0,68	0,80	-0,07	0,79	0,76	0,79	0,80	0,77	1,00												
Th	-0,22	0,99	0,99	0,86	1,00	0,87	0,99	-0,88	-0,12	-0,82	0,71	0,99	0,01	0,99	0,95	0,99	0,99	0,99	0,80	1,00											
Ti	-0,09	0,92	0,90	0,74	0,92	0,67	0,89	-0,73	-0,10	-0,63	0,53	0,93	-0,01	0,89	0,86	0,91	0,92	0,89	0,68	0,93	1,00										
Tl	0,09	0,28	0,32	0,35	0,28	0,17	0,27	-0,36	0,08	-0,13	0,20	0,30	-0,36	0,29	0,28	0,30	0,28	0,26	0,16	0,34	0,44	1,00									
Tm	-0,35	0,96	0,97	0,91	0,96	0,86	0,97	-0,79	-0,09	-0,81	0,76	0,96	0,04	0,97	0,98	0,97	0,95	0,97	0,76	0,96	0,90	0,32	1,00								
U	-0,28	0,99	1,00	0,88	1,00	0,89	0,99	-0,88	-0,12	-0,85	0,74	1,00	-0,01	0,99	0,97	1,00	1,00	0,99	0,82	1,00	0,91	0,30	0,97	1,00							
V	-0,27	0,94	0,95	0,87	0,93	0,83	0,95	-0,79	-0,05	-0,78	0,69	0,95	-0,08	0,95	0,96	0,96	0,94	0,94	0,75	0,95	0,88	0,40	0,97	0,96	1,00						
W	-0,35	0,88	0,89	0,85	0,88	0,90	0,88	-0,86	-0,07	-0,78	0,78	0,87	-0,04	0,88	0,89	0,88	0,88	0,88	0,74	0,88	0,75	0,28	0,88	0,88	0,84	1,00					
Y	-0,31	0,99	0,99	0,89	0,99	0,87	0,99	-0,83	-0,18	-0,82	0,74	0,98	0,09	0,99	0,97	0,99	0,98	0,99	0,76	0,99	0,92	0,32	0,98	0,99	0,96	0,87	1,00				
Yb	-0,23	0,98	0,99	0,85	0,98	0,85	0,99	-0,84	-0,06	-0,79	0,69	0,99	0,01	0,99	0,95	0,99	0,98	0,98	0,79	0,99	0,93	0,36	0,97	0,99	0,97	0,85	0,99	1,00			
Zn	-0,54	0,92	0,93	0,98	0,92	0,95	0,92	-0,88	-0,10	-0,94	0,93	0,91	-0,06	0,93	0,96	0,93	0,92	0,93	0,79	0,91	0,78	0,34	0,93	0,93	0,89	0,90	0,93	0,90	1,00		
Zr	-0,30	1,00	0,99	0,87	1,00	0,88	0,99	-0,85	-0,14	-0,84	0,73	1,00	0,02	0,99	0,97	1,00	1,00	0,99	0,79	0,99	0,93	0,28	0,97	1,00	0,94	0,87	0,99	0,99	0,92	1,00	

ANEXO II

Nizoli, E C; Luiz–Silva, W. 2012. Seasonal AVS SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environmental Geochemistry and Health*, **Volume 34**, Issue 2 , pp 263-272.

DOI: 10.1007/s10653-011-9430-2

Environmental Geochemistry and Health
Official Journal of the Society for Environmental Geochemistry and Health
© Springer Science+Business Media B.V. 2011
10.1007/s10653-011-9430-2

Original Paper

**SEASONAL AVS–SEM RELATIONSHIP IN SEDIMENTS AND POTENTIAL
BIOAVAILABILITY OF METALS IN INDUSTRIALIZED ESTUARY,
SOUTHEASTERN BRAZIL**

Erico Casare Nizoli and Wanilson Luiz–Silva

Institute of Geosciences, University of Campinas, P.O. Box 6152, Campinas, SP, 13083-970, Brazil

Erico Casare Nizoli
Email: ericocn@hotmail.com
Received: 1 April 2010
Accepted: 11 April 2011
Published online: 2 October 2011

Abstract

In anoxic sediments, as those found in estuaries, the mobility of metals can be controlled by the formation of stable sulfide complexes. The potential bioavailability of a metal can then be predicted on the basis of the acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) criterion. Distributions of AVS and SEM (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni) along the sediment profiles were determined seasonally for three rivers that constitute the Santos–Cubatão estuarine system (SE Brazil), which is located in one of the most industrialized areas of Latin America. AVS and SEM concentrations varied significantly, from 0.04 to 31.9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ and 0.086–6.659 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectively. The highest AVS levels in sediments were detected in the winter, whereas high SEM values predominated in the summer. Considering SEM–AVS molar differences as a parameter to evaluate potential bioavailability, sediments nearest to the industrial area represent higher risk to biota, especially during the summer. It is due to relatively low AVS values and not necessarily high concentrations of metals.

Keywords

Metals in sediments, AVS–SEM criterion, Bioavailability, Estuarine region

Introduction

The capacity of estuarine sediments to seasonally accumulate low concentrations of metals present in the water makes them important ecotoxicological markers, making the geochemistry of sediments an indispensable tool in the assessment of anthropic impacts (Hartwell et al. *1998*; Han et al. *2005*). Additionally, once contaminated, sediments represent a latent source of trace elements to the environment (Warnken et al. *2001*) even after the removal of emission sources. High levels of chemical contaminants are frequently reported in coastal regions, as observed in the Santos–Cubatão estuarine system, state of São Paulo, Brazil (Nizoli and Luiz–Silva *2009*). Studies in this estuarine system have shown the occurrence of high concentrations of several trace elements in sediments (Luiz–Silva et al. *2002*, *2006*, *2008*). However, a few studies have focused on the bioavailability of metals at this site.

In anoxic sediments, as those found in estuaries, the mobility of metals can be controlled by the formation of stable sulfide complexes. The potential bioavailability of a metal can then be predicted on the basis of the acid volatile sulfide (AVS) criterion (Ankley et al. *1996*).

Technically AVS represents the supply of iron monosulfides extracted with dilute HCl at low temperature (e.g., HCl 6 mol l⁻¹; Allen et al. 1993; Machado et al. 2004). In sediments, divalent metals that form less soluble sulfides (Hg > Cu > Pb > Cd > Zn > Ni) remove iron from the monosulfide (more soluble) and are retained in the sediment with the formation of their respective metal sulfides. Thus, the presence of AVS in the sediment provides the mechanism to retain in the solid phase the metals present in the pore water, reducing the solubility and therefore the potential bioavailability of those metals (Fang et al. 2005). As long as iron monosulfide is available, it is expected that Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni are retained in the sediment (McGrath et al. 2002). Simultaneously, extracted metals (SEM) represent the sum of the molar concentrations of metals (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni) released during the extraction of AVS.

The model predicts that when the AVS molar concentration exceeds the SEM molar concentration (i.e., when SEM minus AVS is <0, or the SEM/AVS ratio is <1), the concentration of metals in pore water is negligible and the potential bioavailability is minimized (Di Toro et al. 1990; Allen et al. 1993). Experimental studies revealed that there are no adverse effects or impacts on the organisms when SEM/AVS <1 (Han et al. 2005). On the other hand, not all sediments for which SEM/AVS >1 contain bioavailable metals, as there may be other phases in the environment that can play the role of metal ligands. Particulate organic matter and iron and manganese oxy-hydroxides can retain metals in the sediment (Chapman et al. 1998; McGrath et al. 2002). Due to the factors such as variation in organic matter content, biological activity, oxygen concentration, temperature, among others, the AVS concentrations may vary temporally and spatially (Leonard et al. 1993; Campana et al. 2009).

When it comes to criteria for assessing environmental quality regarding certain metals in sediments (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni), the AVS–SEM relationship has also been used as the primary method for evaluating the potential bioavailability of these metals, as a single approach is insufficient to assess the environmental quality of the sediment (Campana et al. 2009). It is evident that in complex sedimentary systems, a variety of factors may reduce or increase the bioavailability and toxicity of contaminants. Although AVS–SEM results are not decisive as to the environmental quality, the model helps identify the areas of major environmental concern, and thus, priority sites can be established for further detailed studies on the bioavailability of these elements (Campana et al. 2009).

In this study, we investigated the seasonal variation (winter and summer) in the potential bioavailability of six metals (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni) by sampling the sediments at different depths and comparing the AVS–SEM levels in three rivers of the Santos–Cubatão estuarine system, southeastern Brazil.

The study area

The study area lies east of the Cubatão city and north of the city of Santos, south coast of São Paulo, Brazil (Fig. 1). The estuary investigated is fed by sediments drained from the Serra do Mar escarpment. The climate is characterized by an annual rainfall between 2,500 mm on the coast and 4,000 mm on the hillside, high relative humidity and average temperatures of 18°C in the Serra do Mar plateau and 25°C on the coast (Klumpp et al. 1996). The region of the Santos–Cubatão estuarine system is part of the Mata Atlântica (Brazil’s Atlantic Forest) biome, which is included among the five most important hotspots in the world in terms of endemic species (Myers et al. 2000).

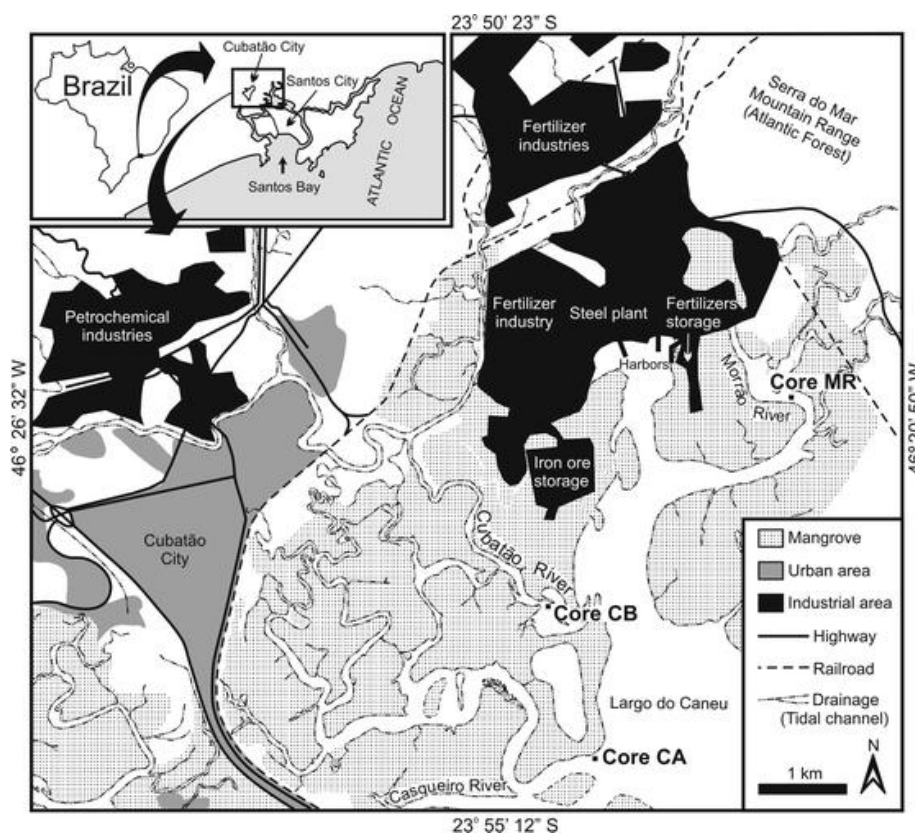


Fig. 1 Location of study area and sampling points

Besides the ecological importance, this region (known as Baixada Santista) has great economic interest to Brazil, with a population of more than 1 million habitants, the largest port in Brazil and one of the largest industrial complexes in Latin America (SEPESP 2007). Industrial activities in large scale in the area of this estuarine system began in 1955, when a refinery started production of petroleum derivatives. Later chemical, fertilizers and steel industries were installed in the vicinity. Currently, the Cubatão industrial complex has more than 100 industries of various segments. A recent study (Luiz–Silva et al. 2006) points to the Morrão River sediments as the most impacted by industrial effluents, followed by the Cubatão and Casqueiro rivers. Besides, domestic waste disposal, landfills and solid waste disposal sites are other direct or indirect sources of contamination in all the Santos–Cubatão estuarine system.

Sample collection and analytical procedures

Sediment samples (short sediment cores) were collected in the Santos–Cubatão estuarine system in Casqueiro River (23°54'49" S and 46°22'49" W), Morrão River (23°52'35" S and 46°21'28" W), and Cubatão River (23°53'57" S and 46°23'01" W). Sampling points were located downstream ca. 1.1 km (Morrão River), 3.6 km (Cubatão River), and 5.2 km (Casqueiro River) far from the industrial area. In this work, two sampling periods were considered: September 2005, representing the driest period (winter), and February 2006, representing the humid period (summer), except for the Cubatão River, where sampling was carried out only in the summer.

Samples were collected with PVC tubes with approximately 10 cm in diameter, which were previously washed and conditioned using water from the sampling site. The tubes were introduced in the sediment manually, accounting for a recovery of about 60 cm of sediment profile for the Casqueiro River, 70 cm for the Morrão River, and 50 cm for the Cubatão River. After sampling, the tubes were sealed and transported under refrigeration to the laboratory where they were sectioned and sampled every 3 cm (0–12 cm), 6 cm (12–30 cm), and 10 cm (>30 cm depth). To minimize the oxidation of sulfides, the entire sampling procedure was performed in an inert atmosphere chamber, fed with nitrogen (N₂) at a constant flow rate of 0.01 m³ min⁻¹. The sectioned samples were placed in plastic bags inside the chamber, sealed, immediately frozen (–20°C), and kept under refrigeration until the analytical determinations.

The determination of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) was carried out using approximately 3 g of sample, acidified with 20 ml of 6 mol l⁻¹ HCl

(Allen et al. *1993*) under constant magnetic stirring in a closed system for the generation of H₂S. Using argon as carrier gas, the AVS was collected in bottles containing 80 ml of 0.5 mol l⁻¹ NaOH solution (Allen et al. *1993*; Machado et al. *2004*). After 1 h of extraction, the sulfides in the NaOH solution were identified by colorimetry, using an UV–Vis spectrophotometer. The calibration curve for the determination of sulfides was prepared using standard solutions of Na₂S with concentrations ranging between 0.03 and 1.2 mg l⁻¹. Recovery tests were carried out, yielding results ranging between 90 and 98%. The acidified sediment suspension was filtered through qualitative filter paper, and the concentrations of the simultaneously extracted metals (SEM = Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni) were determined by ICP-OES in samples in duplicates. The relative percent difference between average AVS and SEM concentrations for each sample were less than 30% and were used as results. The lower limit of detection of ICP-OES for all elements analyzed was 0.05 mg kg⁻¹ (except for Cu, which was 0.01 mg kg⁻¹), and analytical quality was tested using the certified reference material CRM MESS-3. The results showed relative percent differences below 15% for all metals when compared to the certified values. When the metal concentration resulted less than the lower limit of the ICP-OES (as for Hg, Cu and Cd), half of that limit was used in all calculations. This procedure was adopted to minimize overestimated average values.

Results and discussion

Acid volatile sulfide (AVS)

The acid volatile sulfide (AVS) concentrations in the sampled sediment cores are listed in Table 1. Significant variations in AVS were observed, with variation coefficients (not shown) oscillating between 74% (CA-W) and 164% (CA-S). Very distinct concentrations were obtained for the three rivers. The smallest variations were obtained for the Casqueiro River, from 0.04 to 1.73 μmol g⁻¹ in the winter and 0.12–0.94 μmol g⁻¹ in the summer. Only one summer profile was obtained for the Cubatão River, with the variations from 0.06 to 2.17 μmol g⁻¹. The most significant AVS values were found in the Morrão River sediments, especially in the winter profile (0.36–31.9 μmol g⁻¹), which contrasted with those of the summer profile (0.39–5.79 μmol g⁻¹).

Table 1 Concentrations ($\mu\text{mol g}^{-1}$) of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) (sum of Hg, Pb, Cu, Cd, Zn, and Ni) along the sediment cores investigated

Depth (cm)	AVS	Hg	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni	SEM
CA-W								
0–3	1.73	0.00038	0.0128	0.0256	0.0020	0.198	0.041	0.280
3–6	0.45	<0.00025	0.0092	0.0082	0.0010	0.143	0.023	0.184
6–9	0.04	<0.00025	0.0042	0.0012	0.0007	0.106	0.016	0.128
9–12	0.07	<0.00025	0.0026	0.0003	0.0004	0.074	0.008	0.086
12–18	0.08	<0.00025	0.0030	0.0006	0.0004	0.075	0.008	0.087
18–24	0.08	<0.00025	0.0027	0.0006	0.0006	0.080	0.013	0.097
24–30	0.05	<0.00025	0.0015	<0.0002	0.0013	0.056	0.031	0.090
30–40	0.28	<0.00025	0.0037	0.0004	0.0016	0.123	0.038	0.167
40–50	0.26	<0.00025	0.0027	<0.0002	0.0024	0.127	0.078	0.210
50–60	0.10	<0.00025	0.0027	0.0006	0.0016	0.111	0.037	0.153
CA-S								
0–3	0.52	<0.00025	0.0211	0.0392	<0.0004	0.348	0.057	0.466
3–6	0.94	<0.00025	0.0156	0.0115	<0.0004	0.318	0.074	0.419
6–9	0.19	<0.00025	0.0076	0.0033	<0.0004	0.218	0.009	0.237
9–12	0.20	<0.00025	0.0033	<0.0002	<0.0004	0.176	0.013	0.193
12–18	0.28	<0.00025	0.0056	0.0013	<0.0004	0.209	0.029	0.245
18–24	0.44	<0.00025	0.0064	0.0019	<0.0004	0.225	0.012	0.246
24–30	0.12	<0.00025	0.0042	<0.0002	<0.0004	0.141	0.014	0.160
30–40	0.15	<0.00025	0.0033	0.0008	<0.0004	0.165	0.007	0.176
40–50	0.21	<0.00025	0.0045	<0.0002	<0.0004	0.187	0.068	0.260
50–60	0.31	<0.00025	0.0045	0.0010	<0.0004	0.247	0.025	0.278

Depth (cm)	AVS	Hg	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni	SEM
MR-W								
0-3	2.12	0.00096	0.2193	0.2825	0.0097	1.986	0.173	2.671
3-6	31.90	0.00093	0.1903	0.2301	0.0090	1.818	0.169	2.417
6-9	9.55	0.00128	0.6720	0.1640	0.0094	1.528	0.080	2.455
9-12	7.61	0.00162	0.5621	0.3316	0.0122	4.019	0.227	5.154
12-18	1.81	0.00268	0.3974	0.3864	0.0105	4.453	0.181	5.431
18-24	0.88	0.00230	0.4198	0.3219	0.0124	3.752	0.219	4.728
24-30	2.35	0.00372	0.2327	0.1408	0.0070	1.867	0.127	2.379
30-40	1.02	0.00077	0.0283	0.0190	0.0016	0.283	0.032	0.365
40-50	5.18	0.00027	0.0223	0.0209	0.0009	0.230	0.015	0.290
50-60	0.36	<0.00025	0.0111	0.0129	0.0008	0.119	0.016	0.160
60-70	1.17	<0.00025	0.0058	0.0094	0.0004	0.097	0.009	0.122
MR-S								
0-3	0.90	<0.00025	0.2382	0.3498	0.0050	2.825	0.145	3.563
3-6	5.79	<0.00025	0.2744	0.4089	0.0054	3.205	0.154	4.048
6-9	1.04	0.00035	0.6190	0.3470	0.0066	2.128	0.099	3.200
9-12	0.41	<0.00025	0.3938	0.8184	0.0069	3.540	0.230	4.989
12-18	0.39	<0.00025	0.3426	0.7179	0.0087	3.043	0.226	4.339
18-24	0.89	<0.00025	0.6958	0.5058	0.0124	5.253	0.191	6.659
24-30	0.72	<0.00025	0.4796	0.4822	0.0185	5.161	0.191	6.332
30-40	1.27	<0.00025	0.2803	0.2160	0.0223	2.507	0.143	3.168
40-50	0.47	<0.00025	0.0923	0.0496	0.0057	0.776	0.047	0.970
50-60	0.43	<0.00025	0.0292	0.0169	0.0005	0.276	0.014	0.336
60-70	4.39	<0.00025	0.0256	0.0223	0.0005	0.287	0.019	0.355

Depth (cm)	AVS	Hg	Pb	Cu	Cd	Zn	Ni	SEM
CB-S								
0–3	0.21	<0.00025	0.0212	0.0555	<0.0004	0.189	0.019	0.284
3–6	0.06	<0.00025	0.0413	0.1153	<0.0004	0.323	0.038	0.518
6–9	0.86	<0.00025	0.0340	0.1197	<0.0004	0.318	0.044	0.515
9–12	1.88	<0.00025	0.0245	0.0750	<0.0004	0.183	0.025	0.308
12–18	1.69	<0.00025	0.0456	0.1295	<0.0004	0.336	0.038	0.549
18–24	0.46	<0.00025	0.0400	0.0972	<0.0004	0.342	0.029	0.508
24–30	2.17	<0.00025	0.0475	0.1237	<0.0004	0.343	0.037	0.552
30–40	0.11	<0.00025	0.0439	0.0946	<0.0004	0.376	0.066	0.581
40–50	0.47	<0.00025	0.0575	0.1793	<0.0004	0.484	0.059	0.780

CA-W and CA-S Casqueiro River (winter and summer respectively); MR-W and MR-S Morrão River (winter and summer respectively); CB-S Cubatão River (summer)

The behavior of the sulfides along the profiles was similar in the cores CA-S, MR-W, and MR-S, with low values at the top (0–3 cm) and at depths greater than 6 cm, contrasting with sudden peaks (the largest concentrations) at 3–6 cm depths. This behavior has been observed in other regions in Brazil (Otero et al. [2006](#)) and Australia (Burton et al. [2006](#)). The low values at the top can be attributed to the exposure of the more superficial sediments to bio-irrigation (bioturbation) and to oxygenated surface waters, which cause aerobic oxidation of the sulfides, lowering the AVS levels (Di Toro et al. [1996](#); Yu et al. [2001](#); Campana et al. [2005](#)). In the profile CA-W, decreasing concentrations occurred at the top (0–3 cm) up to 6–9 cm depth (lowest AVS concentration in the core), with slight increase at depths >24 cm. The profile CB-S showed an AVS pattern very different from the other cores, with the highest sulfide concentrations in intermediate layers (12–18 and 24–30 cm). Increasing AVS values with depth, as observed in profile CB-S, are frequently reported in other places (Fang et al. [2005](#); Chen et al. [2006](#)).

Considering the average AVS concentrations along the whole depth sampled, it is observed for the Casqueiro River that practically there is no difference between the climatic regimes (winter = $0.31 \pm 0.52 \mu\text{mol g}^{-1}$ and summer = $0.34 \pm 0.25 \mu\text{mol g}^{-1}$). However,

considering only the more superficial sediments (0–6 cm), where the highest sulfide concentrations are found in this river, a seasonal trend is observed, with higher AVS values in the winter (from 0.45 to 1.73 $\mu\text{mol g}^{-1}$) when compared to summer (from 0.52 to 0.94 $\mu\text{mol g}^{-1}$). The prevalence of higher AVS concentrations in the winter is more evident in the Morrão River. In this case, seasonality is observed when the average AVS values are considered along the whole sediment profile (winter = $5.81 \pm 9.15 \mu\text{mol g}^{-1}$ and summer = $1.52 \pm 1.81 \mu\text{mol g}^{-1}$) and also when the analysis is restricted to the more AVS-rich sediments (0–9 cm; 2.12–31.9 $\mu\text{mol g}^{-1}$ and summer = 0.90–5.79 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

The predominance of higher concentrations of sulfides in the winter as found in this study may indicate a specific characteristic of estuarine sediments located in tropical climates. These data contrast with the studies carried out in the regions of temperate climate (Boothman et al. 2001; Campana et al. 2009), in which the highest concentrations of sulfides are observed in the summer. In this case, the rise in water temperature favors the activity of sulfate-reducing bacteria, thereby increasing the rate of reduction and, consequently, the production of AVS (Campana et al. 2009). In tropical regions, such as the present study area, there is little temperature variation from one season to another, and this temperature contrast may not be decisive for the AVS dynamics. In a study with pore water of the Morrão River sediments (Luiz–Silva, unpublished data), a seasonal behavior of sulfate (SO_4^{2-}) was observed, with highest concentrations in the winter. This justifies the higher AVS levels in this season according to the present study. The concentration of AVS in sediments is the result of the balance between generation of sulfides from a source of SO_4^{2-} and loss by oxidation or diffusion. The circumstances leading to the formation and the presence of AVS in aquatic sediments are very complex due to seasonal and spatial variations in physical and chemical properties of the pore water (Van Griethuysen et al. 2006).

Simultaneously extracted metals (SEM)

Concentrations of simultaneously extracted metals (SEM) (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni) are shown in Table 1. Low values were found for Hg, which were usually lower than the detection limit ($<0.00025 \mu\text{mol g}^{-1}$). In the Casqueiro River profiles in particular, low values were found for Cu ($<0.0002 \mu\text{mol g}^{-1}$) and Cd ($<0.0004 \mu\text{mol g}^{-1}$). The molar contributions of the metals investigated for the SEM sum were $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Zn}$, and the results

showed lower variations along the profiles, when compared to AVS. The variation coefficients (not shown) oscillated between 29% (CB-S) and 85% (MR-W). A relationship between higher concentrations of metals extracted and the proximity of the contaminant source (industrial area) was observed. The largest intervals of SEM values were found in the nearest site to the industrial area, as observed in the Morrão River samples (MR-S = 0.336–6.659 $\mu\text{mol g}^{-1}$; MR-W = 0.122–5.431 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Minor concentrations were shown by the Cubatão (CB-S = 0.284–0.780 $\mu\text{mol g}^{-1}$) and Casqueiro rivers (CA-S = 0.160–0.466 $\mu\text{mol g}^{-1}$; CA-W = 0.086–0.280 $\mu\text{mol g}^{-1}$), the farthest from the industrial sector. From these intervals (and averages computed), a seasonal variation in the SEM levels can be distinguished. For instance, the SEM values for the Casqueiro River in the summer (average = $0.269 \pm 0.100 \mu\text{mol g}^{-1}$) were 81% higher than the values found in the winter for the same river ($0.148 \pm 0.064 \mu\text{mol g}^{-1}$); for the Morrão River, the average SEM values were 44% higher in the summer ($3.451 \pm 2.184 \mu\text{mol g}^{-1}$), when compared to winter ($2.379 \pm 2.026 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Seasonal differences in the total concentration of metals and SEM are reported in other studies (Lau 2000; Campana et al. 2009). In a recent study of the Santos–Cubatão estuarine system, Luiz–Silva et al. (2006) found seasonal variations in metal concentrations in surface sediments and attributed this fact to environmental physical–chemical conditions. Factors such as pH and oxidation–reduction potential can regulate the dynamics of metal precipitation or solubilization and can be influenced by the climatic regime (temperature and rainfall) along the year (Warnken et al. 2001; Sholkovitz and Szymczak 2000; Lau 2000; Calmano et al. 1993). Temporal oscillations in the anthropic contribution of these metals can also influence the seasonal variability of concentrations of contaminants in more superficial sediments (Luiz–Silva et al. 2006; Marins et al. 2004). Lau (2000) adds that increase in salinity and temperature may promote increase in the solubility of metals, reducing their concentration in the sediment. Nizoli and Luiz–Silva (2009) point out that organic matter content and texture of the sediment can also influence the behavior of simultaneously extracted metals.

SEM/AVS relationship in sediments and potential bioavailability of metals

The relationship between the molar SEM/AVS concentrations for the sediment cores studied is shown in Fig. 2. Considering the absence of potential bioavailability for Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, and Ni at a molar ratio SEM/AVS <1 (McGrath et al. 2002; Hinkey and Zaidi 2007),

three depths were found in core MR-S that satisfy this condition. This relationship was more frequent along the cores CA-W (four points), CA-S (six points), MR-W (seven points), and CB-S (four points). Taking into account the exceeding SEM, there was again the influence of the distance between the source of contaminants and the sampling site. It was found that samples of the Morrão River (the nearest site of the industrial area) have the highest [SEM]-[AVS] values (core MR-S = $3.392 \mu\text{mol g}^{-1}$ and core MR-W = $2.012 \mu\text{mol g}^{-1}$), followed by sampling sites further away from the industrial area, such as those of the Cubatão River (CB-S = $0.272 \mu\text{mol g}^{-1}$) and Casqueiro River (CA-S = $0.041 \mu\text{mol g}^{-1}$ and CA-W = $0.037 \mu\text{mol g}^{-1}$).

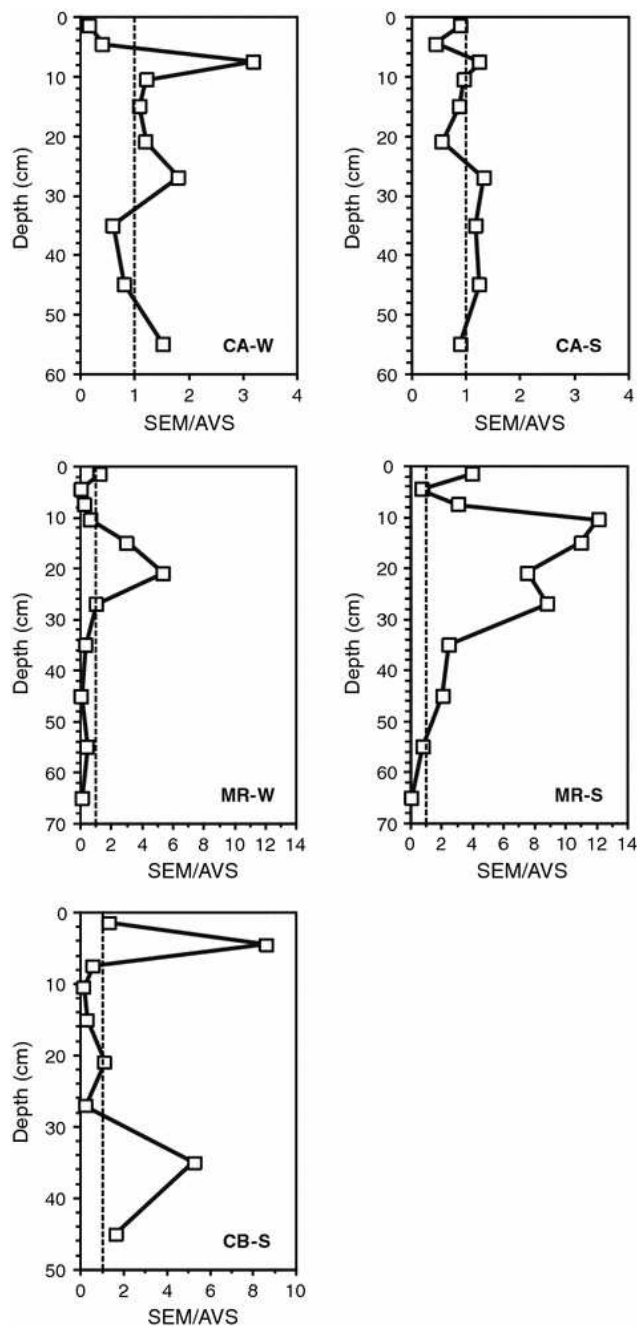


Fig. 2 Relationship between the SEM and AVS molar concentrations in sediment cores of the Casqueiro (CA-W = winter and CA-S = summer), Morrão (MR-W = winter and MR-S = summer) and Cubatão rivers (CB-S = summer). Adverse effects or impact on exposed organisms are usually not expected in sediments where $\Sigma\text{SEM/AVS} \leq 1$

The relationship SEM/AVS <1 is a stoichiometrically determined proposal to predict the non-potential bioavailability of metals, where the reactive sulfides (AVS) in excess react with cations to form insoluble sulfides, making the metals unavailable to the biota (Lee et al. 2000; Cooper and Morse 1998; Meyer and Gersberg 1997). Although metal ligands can exist other than sulfides that make them unavailable (Chapman et al. 1998; McGrath et al. 2002), the ratio SEM/AVS >1 may be a warning of the potential bioavailability of these elements in estuarine environments, revealing that an important phase for fixing the metals to the sediments (the reactive sulfides—AVS) is saturated. Comparing the three rivers studied, considering as potentially available the SEM concentration that exceeds the AVS concentration, it was found that sediments in the Morrão River, closer to the industrial complex, are more hazardous to the biota, followed by the Cubatão and Casqueiro rivers. Particularly in the Morrão River, sediments collected in the summer (average SEM/AVS along the core MR-S = $4.793 \pm 4.349 \mu\text{mol g}^{-1}$) showed higher potential bioavailability than those collected in the winter (average SEM/AVS along the core MR-W = $1.147 \pm 1.639 \mu\text{mol g}^{-1}$). Our study confirms that high SEM/AVS values during the summer are due to relatively low AVS values in respect to winter and not necessarily high concentrations of metals.

Conclusions

The results of this study demonstrated the existence of differences in the levels of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in the Santos–Cubatão estuarine system sediments. The Morrão River sampling location (the closest to the industrial area) had the highest average AVS and SEM concentrations, followed by the Cubatão and Casqueiro rivers (the farthest to the industrial sector), with evident seasonal differences in the first two. A trend of higher AVS concentrations in the winter and SEM concentrations in the summer was depicted. The role played by AVS in the control of the potential bioavailability of metals in the estuary sediments was limited, once at least three points out of all cores sampled yielded SEM/AVS >1. Especially in the Morrão River, the greatest potential availability of metals in sediments was in the summer, due to relatively low AVS values and not necessarily high concentrations of metals. Taking the exceeding SEM (=SEM concentration minus AVS concentration) as a potential bioavailability parameter, the Morrão River sediments presented the highest exceeding SEM and therefore is the most hazardous to the biota, followed by the Cubatão and Casqueiro rivers. Once monosulfides are some of the major controlling phases of the

potential bioavailability of metals in estuaries, special attention must be given to the risk that the sediments of the Morrão, Cubatão, and Casqueiro rivers may represent to the biota of the Santos–Cubatão estuarine system.

Acknowledgments

The authors thank São Paulo Research Foundation (FAPESP) for financial support (processes no 04/00059-6 and 08/11511-8) and National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for providing scholarships to the first author.

References

- 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. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 1441–1453.
- Ankley, G. T., Di Toro, D. M., Hansen, D. J., & Berry, W. J. (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2056–2066.
- Boothman, W. S., Hansen, D. J., Berry, W. J., Robson, D. L., Helmstetter, A., Corbin, J. M., et al. (2001). Biological response to variation of acid-volatile sulfides and metals in field-exposed spiked sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(2), 264–272.
- 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 Science and Technology*, 28, 223–235.
- Campana, O., Rodríguez, A., & Blasco, J. (2005). Bioavailability of heavy metals in the Guadalete River estuary. *Ciencias Marinas*, 31, 135–147.
- Campana, O., Rodriguez, A., & Blasco, J. (2009). Identification of a potential toxic hot spot associated with AVS spatial and seasonal variation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(3), 416–425.

- 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. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, 2221–2243.
- Chen, F., Yang, Y., Zhang, D., & Zhang, L. (2006). Metals associated with reduced sulfur in sediments from different deposition environments in the Pearl River estuary, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(3), 265–272.
- 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. *Environmental Science and Technology*, 32, 1076–1078.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., & Berry, W. J. (1996). A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 2168–2186.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., et al. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487–1502.
- 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. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61, 420–431.
- 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.
- Hartwell, S. I., Dawson, C. E., Durell, E. Q., Alden, R. W., Adolphson, P. C., Wright, D. A., et al. (1998). Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries. *Ecotoxicology*, 7, 19–35.
- 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. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 180–185.
- Klumpp, A., Domingos, M., & Klumpp, G. (1996). Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Science of the Total Environment*, 192, 219–228.
- Lau, S. S. S. (2000). The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a coastal wetland. *Water Research*, 34, 387–394.

- Lee, B. G., Griscom, S. B., Lee, J. S., Choi, H. J., Koh, C. H., Luoma, S. N., et al. (2000). Influence of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science* (Washington, DC, U. S.), 287, 282–284.
- Leonard, E. N., Mattson, V. R., Benoit, D. A., Hoke, R. A., & Ankley, G. T. (1993). Seasonal variations of acid-volatile sulfide concentration in sediment cores from three north eastern Minnesota lakes. *Hydrobiologia*, 271, 87–95.
- Luiz–Silva, W., Machado, W., & Matos, R. H. (2008). Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos–Cubatão estuarine system. *Brazil Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1490–1500.
- Luiz–Silva, W., Matos, R. H. R., & Kristosch, G. C. (2002). Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos–Cubatão (SP). *Química Nova*, 25, 753–756.
- Luiz–Silva, W., Matos, R. H. R., Kristosch, G. C., & Machado, W. (2006). Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traços em sedimentos do sistema estuarino de Santos–Cubatão (SP). *Química 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. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 89–92.
- 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. *Química Nova*, 27, 763–770.
- 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* (Vol. 10, pp. 1–7). International Council on Mining and Metal, London, UK.
- Meyer, S. F., & Gersberg, R. M. (1997). Heavy metals and acid-volatile sulfides in sediments of the Tijuana Estuary. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 113–119.
- Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., Fonseca, G. A. B., & Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* (London, UK), 403, 853–858.

- Nizoli, E. C., & Luiz-Silva, W. (2009). 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. *Química Nova*, 32(2), 365–372.
- 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). *Applied Geochemistry*, 21, 2171–2186.
- SEPESP. (2007). Região Metropolitana da Baixada Santista. São Paulo, SP. Secretaria de Economia e Planejamento do Estado de São Paulo.
- 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 and Planetary Science Letters*, 179, 299–309.
- 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. *Applied Geochemistry*, 21, 632–642.
- 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. *Marine Chemistry*, 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 Research*, 35, 4086–4094.

ANEXO III

Tabela I – Branco analítico obtido durante a determinação da concentração total dos elementos nos sedimentos por ICP–MS.

Elemento	Unidade	Branco 1	Branco 2
Ag	$\mu\text{g kg}^{-1}$	<20	<20
Al	%	0,05	<0,02
As	mg kg^{-1}	0,3	0,9
Au	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Ba	mg kg^{-1}	2	<1
Be	mg kg^{-1}	<1	<1
Bi	mg kg^{-1}	<0,04	0,11
Ca	%	<0,02	<0,02
Cd	mg kg^{-1}	<0,02	<0,02
Ce	mg kg^{-1}	0,06	<0,02
Co	mg kg^{-1}	<0,2	<0,2
Cr	mg kg^{-1}	3	1
Cs	mg kg^{-1}	0,3	<0,1
Cu	mg kg^{-1}	<0,02	0,21
Dy	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Er	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Eu	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Fe	%	<0,02	<0,02
Ga	mg kg^{-1}	0,04	<0,02
Gd	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Hf	mg kg^{-1}	<0,02	<0,02
Ho	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
In	mg kg^{-1}	<0,01	<0,01
K	%	<0,02	<0,02
La	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Li	mg kg^{-1}	0,3	<0,1
Lu	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Mg	%	<0,02	<0,02
Mn	mg kg^{-1}	4	<2
Mo	mg kg^{-1}	<0,05	<0,05
Na	%	<0,002	<0,002
Nb	mg kg^{-1}	<0,04	<0,04
Nd	mg kg^{-1}	0,1	<0,1
Ni	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
P	%	<0,001	<0,001
Pb	mg kg^{-1}	0,31	<0,02
Pr	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1
Rb	mg kg^{-1}	<0,1	<0,1

Re	mg kg ⁻¹	<0,002	<0,002
S	%	<0,04	<0,04
Sb	mg kg ⁻¹	0,06	<0,02
Sc	mg kg ⁻¹	0,3	<0,1
Se	mg kg ⁻¹	<0,3	0,6
Sm	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Sn	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Sr	mg kg ⁻¹	3	<1
Ta	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Tb	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Te	mg kg ⁻¹	<0,05	<0,05
Th	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Ti	%	<0,001	<0,001
Tl	mg kg ⁻¹	<0,05	<0,05
Tm	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
U	mg kg ⁻¹	0,4	<0,1
V	mg kg ⁻¹	<1	<1
W	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Y	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Yb	mg kg ⁻¹	<0,1	<0,1
Zn	mg kg ⁻¹	0,8	0,3
Zr	mg kg ⁻¹	<0,2	<0,2

Tabela II – Desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das replicatas das amostras de sedimentos obtidos durante a determinação da concentração total dos elementos nos sedimentos por ICP–MS.

Elemento	Unidade	1811(a)	1811(b)	1811(c)	DP	CV (%)
Al	%	3,10	3,17	3,25	0,08	2,37
As	mg kg ⁻¹	12,2	11,8	11,3	0,45	3,83
Au	mg kg ⁻¹	<0.1	<0.1	<0.1		
Ba	mg kg ⁻¹	96	141	127	23,03	18,98
Be	mg kg ⁻¹	4	3	3	0,58	17,32
Bi	mg kg ⁻¹	0,69	0,90	0,84	0,11	13,35
Ca	%	4,48	4,75	4,46	0,16	3,55
Cd	mg kg ⁻¹	1,75	1,73	1,67	0,04	2,43
Ce	mg kg ⁻¹	495,04	608,37	565,45	57,22	10,29
Co	mg kg ⁻¹	15,6	18,4	16,2	1,47	8,81
Cr	mg kg ⁻¹	154	155	139	8,96	6,00
Cs	mg kg ⁻¹	3,0	3,3	3,4	0,21	6,44
Cu	mg kg ⁻¹	73,67	83,65	77,88	5,01	6,39
Dy	mg kg ⁻¹	9,6	10,6	10,5	0,55	5,38
Er	mg kg ⁻¹	2,9	3,2	3,2	0,17	5,59
Eu	mg kg ⁻¹	7,8	10,5	9,1	1,35	14,78
Fe	%	28,69	26,04	22,91	2,89	11,18
Ga	mg kg ⁻¹	20,82	20,08	18,02	1,45	7,39
Gd	mg kg ⁻¹	19,4	19,9	17,2	1,44	7,63
Hf	mg kg ⁻¹	3,24	3,43	3,47	0,12	3,64
Ho	mg kg ⁻¹	1,2	1,5	1,4	0,15	11,18
In	mg kg ⁻¹	0,17	0,15	0,15	0,01	7,37
K	%	0,70	0,67	0,72	0,03	3,61
La	mg kg ⁻¹	225,2	273,5	253,1	24,25	9,68
Li	mg kg ⁻¹	21,8	26,1	24,2	2,15	8,97
Lu	mg kg ⁻¹	0,3	0,3	0,3	0,00	0,00
Mg	%	1,48	1,43	1,29	0,10	7,03
Mn	mg kg ⁻¹	6265	5645	4850	709,30	12,70
Mo	mg kg ⁻¹	1,64	1,77	1,57	0,10	6,11
Na	%	1,231	1,272	1,172	0,05	4,10
Nb	mg kg ⁻¹	120,26	149,89	152,61	17,94	12,73
Nd	mg kg ⁻¹	227,8	272,8	252,7	22,54	8,98
Ni	mg kg ⁻¹	45,9	48,1	46,3	1,17	2,51
P	%	1,487	1,880	1,868	0,22	12,81
Pb	mg kg ⁻¹	133,09	122,60	115,53	8,84	7,14
Pr	mg kg ⁻¹	58,5	80,6	76,9	11,84	16,44

Rb	mg kg ⁻¹	39,5	42,5	49,6	5,19	11,82
Re	mg kg ⁻¹	<0.002	0,003	0,004	0,00	20,20
S	%	0,93	0,89	0,82	0,06	6,33
Sb	mg kg ⁻¹	4,93	4,85	4,29	0,35	7,44
Sc	mg kg ⁻¹	11,1	12,7	12,7	0,92	7,59
Se	mg kg ⁻¹	1,2	2,0	1,7	0,40	24,74
Sm	mg kg ⁻¹	29,8	37,7	35,4	4,06	11,85
Sn	mg kg ⁻¹	5,4	5,7	5,5	0,15	2,76
Sr	mg kg ⁻¹	536	622	620	49,08	8,28
Ta	mg kg ⁻¹	7,4	9,0	8,8	0,87	10,38
Tb	mg kg ⁻¹	2,0	2,8	2,6	0,42	16,88
Th	mg kg ⁻¹	27,7	28,2	27,0	0,60	2,18
Ti	%	0,258	0,281	0,282	0,01	4,96
Tl	mg kg ⁻¹	0,85	0,90	0,90	0,03	3,27
Tm	mg kg ⁻¹	0,3	0,4	0,4	0,06	15,75
U	mg kg ⁻¹	24,5	28,3	27,1	1,94	7,29
V	mg kg ⁻¹	63	66	61	2,52	3,97
W	mg kg ⁻¹	1,6	1,6	1,5	0,06	3,69
Y	mg kg ⁻¹	33,4	42,0	40,4	4,57	11,85
Yb	mg kg ⁻¹	1,8	2,4	2,2	0,31	14,32
Zn	mg kg ⁻¹	434,3	435,1	393,2	23,96	5,69
Zr	mg kg ⁻¹	145,6	168,7	175,1	15,52	9,51

Tabela III – Valores do Material de Referência Certificado (MRC) OREAS 45c e desvio padrão (DP), resultados obtidos (Ro) e recuperações (Re) encontradas durante a determinação da concentração total dos elementos nos sedimentos por ICP–MS.

Elemento	Unidade	MRC	DP	Ro	Re (%)	Ro	Re (%)
Ag	mg kg ⁻¹	0,28	0,02	0,306	109,29	0,289	103,21
Al	%	7,33	0,17	7,39	100,82	7,16	97,68
As	mg kg ⁻¹	13,1	2	13,0	99,24	12,9	98,47
Bi	mg kg ⁻¹	0,21	0,01	0,26	123,81	0,19	90,48
Ca	%	0,51	0,006	0,49	96,08	0,48	94,12
Cd	mg kg ⁻¹	<0,2	0,06	0,18	–	0,18	–
Co	mg kg ⁻¹	104	5	112,9	108,56	101,0	97,12
Cr	mg kg ⁻¹	995	36	1014	101,91	985	98,99
Cu	mg kg ⁻¹	629	13	615,01	97,78	604,58	96,12
Fe	%	18,59	0,15	18,08	97,26	17,60	94,67
K	%	0,346	0,012	0,35	101,16	0,36	104,05
Mg	%	0,271	0,012	0,25	92,25	0,24	88,56
Mn	mg kg ⁻¹	1160	0,006	1167	100,60	1146	98,79
Na	%	0,103	0,006	0,102	99,03	0,110	106,80
Ni	mg kg ⁻¹	333	13	333,8	100,24	336,8	101,14
P	%	0,053	0,002	0,054	101,89	0,058	109,43
Pb	mg kg ⁻¹	24	1,4	30,07	125,29	24,82	103,42
S	%	0,031	0,005	<0.04	–	<0.04	–
Sb	mg kg ⁻¹	0,96	0,17	1,05	109,38	0,87	90,63
Ti	%	1,36	0,07	1,188	87,35	1,189	87,43
Zn	mg kg ⁻¹	85	5	85,5	100,59	92,3	108,59

Tabela IV – Média dos resultados, desvio padrão e coeficiente de variação das replicatas obtidos na determinação da concentração de metais na água intersticial por ICP–MS.

Elementos	Resultados médios obtidos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
V	1,39	3,84	4,38
Mn	1,74	21,06	18,69
Ga	1,25	8,90	11,11
Nb	1,40	4,70	5,47
U	0,75	3,44	3,49
Ce	0,072	10,05	10,60
Pr	0,074	4,38	4,51
Nd	0,075	10,57	10,56
Pb	0,96	27,73	23,38
Ni	1,76	26,78	24,40
Cu	1,66	29,31	28,35
La	0,077	16,45	16,16
Sm	0,072	5,71	5,93
Gd	0,078	6,02	5,80
Dy	0,075	6,09	6,13
Er	0,078	7,48	7,21
Yb	0,075	4,44	4,45
Cd	1,38	6,30	7,28

Tabela V – Resultados obtidos, valores certificados e recuperação do material de referência SLEW 3 obtidos na determinação da concentração de metais na água intersticial por ICP–MS.

	Valores certificados ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Resultados obtidos 1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação 1 (%)	Resultados obtidos 2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação 2 (%)
V	2,57	0,31	2,50	97,32	2,60	101,17
Mn	1,61	0,22	1,56	96,71	1,81	112,30
Zn	0,201	0,037	<12	–	0,21	104,98
Mo	5,1*	–	3,32	65,12	1,32	25,92
U	1,8*	–	1,58	87,56	1,64	90,89
Pb	0,009	0,0014	<0,2	–	0,013	144,44
Ni	1,23	0,07	1,35	110,00	1,31	106,83
Cu	1,55	0,12	1,63	105,03	1,33	85,48
Cd	48	4	0,04	83,33	41,12	85,66

* Valores informativos

Tabela VI – Branco analítico obtido durante a determinação da concentração de metais na água intersticial por ICP–MS.

Elementos	Branco1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Branco2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Branco3 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	<0,6	<0,6	<0,6
Dy	<0,002	<0,002	<0,002
Er	<0,002	<0,002	<0,002
Fe	<11	<11	<11
Ga	<0,01	<0,01	<0,01
Gd	<0,004	<0,004	<0,004
La	<0,03	<0,03	<0,03
Mn	<0,2	<0,2	<0,2
Mo	<0,04	<0,04	<0,04
Nb	<0,01	<0,01	<0,01
Nd	<0,011	<0,011	<0,011
Ni	<0,4	<0,4	<0,4
Pb	<0,2	<0,2	<0,2
Pr	<0,004	<0,004	<0,004
Sm	<0,004	<0,004	<0,004
U	<0,002	<0,002	<0,002
V	<0,03	<0,03	<0,03
W	<0,03	<0,03	<0,03
Yb	<0,001	<0,001	<0,001
Zn	<12	<12	<12

Tabela VII – Curva analítica utilizada na determinação espectrofotométrica dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS).

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância ($\lambda = 670$ nm)
0,046	0,068
0,092	0,086
0,46	0,246
0,92	0,455
1,38	0,634
1,84	0,821

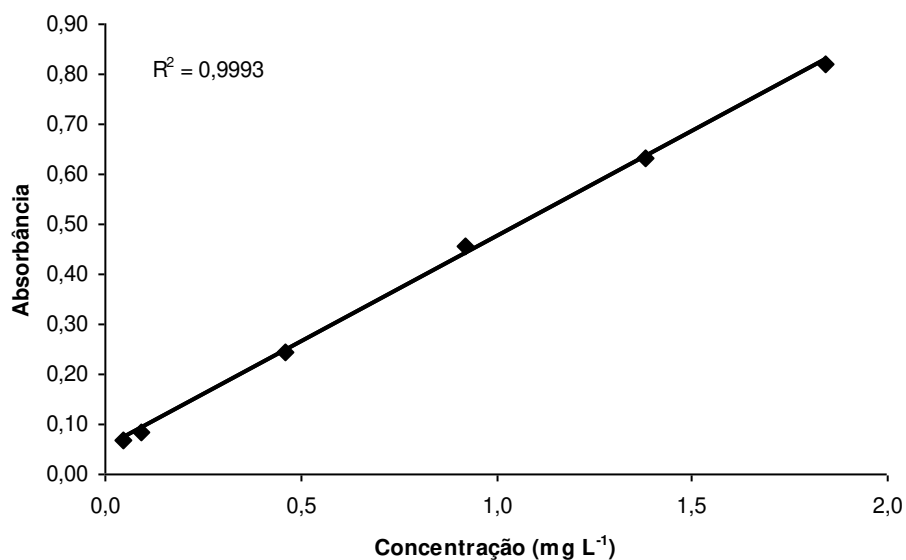


Figura I – Gráfico da curva analítica utilizada na determinação espectrofotométrica dos sulfetos volatilizados por acidificação (AVS).

Tabela VIII – Recuperação da extração do AVS utilizando solução de sulfeto padronizada por iodimetria.

Absorbância ($\lambda = 670 \text{ nm}$)	Concentração obtida (mg L^{-1})	Concentração esperada (mg L^{-1})	Recuperação (%)
0,386	0,75	0,79	95,13
0,385	0,75	0,79	94,82
0,390	0,76	0,79	96,37

Tabela IX – Branco analítico obtido durante a extração do AVS.

Amostra	Absorbância ($\lambda = 670 \text{ nm}$)
Branco1	0,000
Branco2	0,001
Branco3	0,001