



GISELE WITT SAID

**ECOTOXICIDADE ASSOCIADA À CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM
SEDIMENTO NO RIO MORRÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO,
SP**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

GISELE WITT SAID

**ECOTOXICIDADE ASSOCIADA À CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM
SEDIMENTO NO RIO MORRÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO,
SP**

ORIENTADOR: PROF. DR. WANILSON LUIZ SILVA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. DENIS MOLEDO DE SOUZA ABESSA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA GISELE WITT SAID E
ORIENTADA PELO PROF. DR. WANILSON LUIZ SILVA.**

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Cássia Raquel da Silva - CRB 8/5752

Sa21e Said, Gisele Witt, 1988-
Ecotoxicidade associada à contaminação por metais em sedimento no Rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão, SP / Gisele Witt Said. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Wanilson Luiz Silva.
Coorientador: Denis Moledo de Souza Abessa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Metais. 2. Sedimentos estuarinos - Santos (SP). 3. Sedimentos estuarinos - Cubatão (SP). 4. Toxicidade. 5. Contaminação. I. Silva, Wanilson Luiz, 1965-. II. Abessa, Denis Moledo de Souza. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Ecotoxicity associated with metal contamination in sediment of the Morrão River, Santos-Cubatão Estuarine System, São Paulo State (Brazil)

Palavras-chave em inglês:

Metals

Estuarine sediments - Santos (SP)

Estuarine sediments - Cubatão (SP)

Toxicity

Contamination

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestra em Geociências

Banca examinadora:

Wanilson Luiz Silva [Orientador]

Jacinta Enzweiler

Deborah Ines Teixeira Favaro

Data de defesa: 16-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Geociências



UNICAMP

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

AUTORA: Gisele Witt Said

"ECOTOXICIDADE ASSOCIADA À CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTO
NO RIO MORRÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO (SP)"

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Aprovada em: 16 / 12 / 2013

EXAMINADORES:

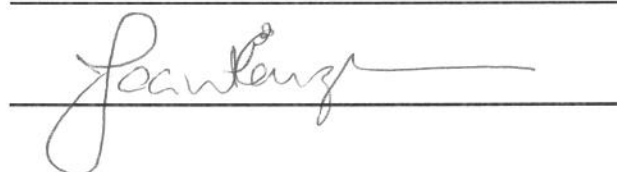
Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

 - Presidente

Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Favaro



Profa. Dra. Jacinta Enzweiler



Campinas, 16 de dezembro de 2013

Agradecimentos

A Deus. O meu socorro vem do senhor que fez o céu e a terra e não deixarás vacilar o meu pé. O Senhor é meu pastor, nada me faltará. Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas. Refrigerar a minha alma, guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome. Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam. Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda. Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida, e habitarei na casa do Senhor por longos dias.

À minha mãe Marlene pelo nosso vínculo sempre muito forte, a sua dedicação para mim que foi e sempre será essencial. Ao meu pai Edson que me apoiou e incentivou durante toda essa caminhada. Às minhas irmãs Mayara e Priscila por cada momento que passo com vocês. Amo incondicionalmente e infinitivamente todos vocês e obrigada por nunca me abandonarem.

Ao meu namorado Leonardo que nunca duvidou do meu potencial e sempre tinha uma palavra doce nas horas de desespero. Mais que isso, agradeço por toda sua dedicação, incentivo, paciência e companheirismo. Amo muito você e sou eternamente grata.

À minha Avó Irene, aquela que me ensinou muitas coisas através de seus conselhos, que me consolou e acalmou com suas doces palavras. Amo muito você.

Ao meu orientador Wanilson, este trabalho só pode ser realizado, por sua orientação e dedicação. Minha sincera gratidão a você que repartiu comigo os seus conhecimentos.

Ao prof. Dr. Denis, por toda sua dedicação, conselhos, ensinamentos e paciência.

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

Aos professores do IG- UNICAMP por compartilharem seus conhecimentos.

Ao prof. Dr. Wilson Machado da Universidade Federal Fluminense pela ajuda durante a amostragem e sugestões neste estudo.

A todo o pessoal da Unesp de São Vicente: Daku, Malária, Poia, Baiana, Marcela (Tchuka) que me ensinou com muita paciência e atenção todas as etapas para a realização dos testes ecotoxicológicos. À Tainá (Baiana) pela hospedagem em São Vicente. Muito obrigada a todos!

Aos funcionários do IG- UNICAMP, em especial à Valdirene e à Gorete, pela atenção e apoio durante esses dois anos. Saiba que é grande o meu respeito e admiração por vocês.

Aos colegas da Pós-Graduação do IG-UNICAMP, especialmente Érico e Alice que sempre muito pacientes compartilharam todo o seu conhecimento e me ajudaram na realização deste trabalho.

Às meninas do Rio de Janeiro, Cristiane e Sarah, agradecer é o mínimo que posso fazer, mas também é a única expressão de reconhecimento de todo o companheirismo e ajuda durante esse mestrado.

Finalmente agradeço à FAPESP (Processo 2008-11511-8) pelo financiamento do projeto, ao CNPq pela bolsa de estudo, e a todos que colaboram diretamente e indiretamente para a realização deste projeto.

*"É enfrentando as dificuldades que você fica forte. É superando seus limites que você cresce.
É resolvendo problemas que você desenvolve a maturidade.
É desafiando o perigo que você descobre a coragem, arrisque e descobrirá como as pessoas
crescem quando exigem mais de si próprias e assim conseguem alcançar os seus objetivos..."*
(Autor Desconhecido)

*"É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder
tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também
não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros.
Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na Terra não agradecem a Deus por terem
vivido, mas desculpam-se perante Ele, por terem apenas passado pela vida."*
(Bob Marley)

SÚMULA CURRICULAR

Gisele Witt Said é graduada em Biomedicina, Habilitação em Análises Clínicas pelo Centro Universitário de Araraquara (UNIARA) no Estado de São Paulo. Com ingresso em 2007 na universidade, iniciou estágio no Hospital da Santa de Araraquara - Laboratório de Análises Clínicas. Em 2008, o interesse pelas áreas ligadas à questão ambiental a fez procurar outra vaga de estágio, desta vez no Departamento de Microbiologia da UNIARA. Em dezembro de 2010, graduou-se, defendendo a monografia intitulada “Avaliação das células sanguíneas em estudantes de Biomedicina relacionada com o nível de estresse”.

Após o término da graduação, trabalhou de março a maio de 2011 como estagiária no Laboratório de Análise Ambiental/IG-UNICAMP, quando desenvolveu análise granulométrica por difração a laser em materiais geológicos. À época, participou de atividades didáticas ligadas à Geoquímica Ambiental nesta instituição. As atividades no Curso de Mestrado do Programa de Geociências foram iniciadas em agosto de 2011.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ECOTOXICIDADE ASSOCIADA À CONTAMINAÇÃO POR METAIS EM SEDIMENTO
NO RIO MORRÃO, SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO, SP

RESUMO

Dissertação de Mestrado
GISELE WITT SAID

O sedimento representa um importante compartimento na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, pois nele é possível observar o acúmulo e a integração de muitos contaminantes presentes. O sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP) tem sido apontado como um ambiente sedimentar seriamente poluído, devido à emissão descontrolada de efluentes urbanos e industriais. Neste sistema, o rio Morrão (foco deste estudo) tem sofrido, em particular, o impacto de atividades nos últimos 60 anos de indústrias de fertilizantes e siderurgia. Com o objetivo de avaliar a qualidade dos sedimentos deste ambiente, estudos da toxicidade e do potencial de biodisponibilidade de alguns contaminantes e a caracterização físico-química destes materiais foram realizados durante a estação seca, em amostras coletadas ao longo da borda do manguezal. Na avaliação, vários parâmetros ambientais foram levantados, incluindo: determinação de sulfetos (monossulfetos) volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM); granulometria (caracterização da textura) e matéria orgânica (MO) dos sedimentos; análise da concentração total dos elementos químicos; e aplicação de testes ecotoxicológicos agudo (utilizando-se *Tiburonella viscana*) e crônico (copépodes *Nitocra* sp). Os resultados obtidos apresentaram sedimentos com a fração silte dominante (>60% do volume das amostras) e a MO mostrou valores entre 9,15% e 22,3%. O AVS apresentou concentrações entre 0,43 e 41,38 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nos pontos amostrados, e os valores de SEM foram entre 0,48 a 7,02 $\mu\text{mol g}^{-1}$, sugerindo que efeitos adversos nos organismos expostos não seriam potencialmente esperados na área de estudo. Contudo, testes com os organismos vivos revelaram toxicidade aguda em alguns pontos, enquanto a toxicidade crônica foi evidente em todos os pontos amostrados. O método SEM/AVS indicou que pelo menos três pontos da área de estudo poderiam ser tóxicos. Em geral, a toxicidade crônica identificada nos testes biológicos não foi corroborada pela relação SEM/AVS, cuja concentração molar de metais potencialmente tóxicos (extração com HCl 6 M) foi inferior à concentração molar de monossulfetos que normalmente funcionam como ligantes destes metais nos sedimentos. Porém, para a toxicidade aguda, a relação SEM/AVS mostrou concordância em cinco das oito amostras testadas, o que sugere um poder razoável do método SEM/AVS para prever este tipo de toxicidade. Isso indica que quanto maior a disponibilidade de sítios de sulfetos para aprisionamento dos metais lábeis, menor a toxicidade aguda observada. Por outro lado, a comparação das concentrações de metais totais (e.g. Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) com o nível de referência de contaminação (Nível 1) proposto por CONAMA 454/2012 sugere que sete das oito amostras testadas são potencialmente tóxicas. Este aspecto mostrou alta concordância da relação SEM/AVS com a toxicidade crônica identificada. Comportamento assim revela que os efeitos crônicos possivelmente possuem relação com o fato de que os copépodos usados no estudo podem se expor e sofrer os efeitos adversos dos metais possivelmente mais solúveis na água intersticial dos sedimentos testados. Adicionalmente, a ingestão do próprio sedimento por estes organismos é outro aspecto a ser considerado. Os resultados deste estudo revelam que o método SEM/AVS prevê razoavelmente a toxicidade aguda, enquanto a excedência de Nível 1 segundo CONAMA 454/2012 prevê muito bem a toxicidade crônica dos sedimentos.

Palavras-chave: Rio Morrão; ecotoxicidade; SEM/AVS; *Tiburonella viscana*; copépodes *Nitocra* sp.



UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCE

Ecotoxicity associated with metal contamination in sediment of the Morrão River, Santos-
Cubatão Estuarine System, São Paulo State (Brazil)

ABSTRACT

Master Dissertation
GISELE WITT SAID

Sediments represent an important compartment to assess contamination levels of aquatic ecosystems, because it is possible to observe the accumulation and the integration of a variety of contaminants in them. The Santos-Cubatão Estuarine System (State of São Paulo – Brazil) has been pointed out as a severely polluted sedimentary environment due to the uncontrolled emission of urban and industrial effluents. Particularly in this system, the Morrão River (object of this study) has undergone the impact of activities related to fertilizers and iron industries in the last 60 years. Aiming at evaluating the quality of the sediments in this environment, a study of the toxicity and bioavailability of some contaminants and a physical-chemical characterization were carried out during the dry season, by means of sampling along the mangrove margins. Several environmental parameters were assessed, including: concentrations of acid volatile sulfides (monosulfides) (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM); grain size (texture characterization) and organic matter content (MO); analysis of the total chemical element concentration; and the application of acute (using *Tiburonella viscana*) and chronic (copepod *Nitocra* sp) ecotoxicity tests. The results revealed that the silt fraction is dominant in the sediments (>60% sample volume) and that MO contents range from 9.15% and 22.3%. The AVS showed concentrations between 0.43 and 41.38 $\mu\text{mol g}^{-1}$ in the sampled points and SEM between 0.48 and 7.02 $\mu\text{mol g}^{-1}$, suggesting that adverse effects would not be potentially expected in exposed organisms in the study area. However, tests with living organisms revealed acute toxicity in some points, whereas chronic toxicity was evident in all sampled points. The SEM/AVS method indicated that at least three points of the study area could be toxic. In general, chronic toxicity identified in the biological tests was not corroborated by the SEM/AVS ratio, once the molar concentration of potentially toxic metals (HCl 6 M extraction) was lower than the molar concentration of monosulfides that usually act as bonding agents. For the acute toxicity, the SEM/AVS ratio was concordant in five out of the eight tested samples, which suggests a reasonable efficiency of the SEM/AVS method to predict this type of toxicity. The higher the availability of sulfide sites is for trapping of labile metals, the lower the acute toxicity observed. On the other hand, the comparison of the total metal concentrations (*e.g.* Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) with the contamination level reference (Level 1) proposed by CONAMA 454/2012 indicates that seven out of the eight sediment samples are potentially toxic. This aspect is highly concordant with the chronic toxicity identified in the study area. Such behavior reveals that the chronic effects are possibly related to the fact that the copepods used in the study can expose themselves and undergo the adverse effects of the metals that are possibly more soluble in the sediment interstitial water. Additionally, the ingestion of the sediment itself by these organisms is another aspect to be considered. The results of this study reveal that the SEM/AVS method reasonably predicts acute toxicity, whereas chronic toxicity is well assessed by contents exceeding Level 1 values CONAMA Resolution 454/2012.

Keywords: Morrão River; ecotoxicity; SEM/AVS; *Tiburonella viscana*; copepod *Nitocra* sp.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Ecossistema estuarino	7
3.2 Característica e importância de sedimento estuarino	8
3.3 SEM/AVS (metais simultaneamente extraídos/sulfetos volatilizáveis por acidificação)	10
3.4 Ecotoxicidade e toxicidade.....	12
3.4.1 TESTES DE TOXICIDADE AGUDA	14
3.4.2 TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Área de estudo.....	19
4.2 Clima, vegetação e hidrografia.....	20
4.3 Amostragem	21
4.4 Procedimentos laboratoriais e tratamento dos dados	23
4.4.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO SEDIMENTO.....	23
4.4.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	24
4.4.3 ANÁLISE DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	24
4.4.4 MOAGEM E DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO SEDIMENTO.....	25
4.4.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	26
4.4.6 DETERMINAÇÃO DE SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ACIDIFICAÇÃO (AVS) E METAIS SIMULTANEAMENTE EXTRAÍDOS (SEM)	27
4.4.7 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	28
5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS E NÍVEIS DE REFERÊNCIA DE CONTAMINAÇÃO	35
5.1 Fator de enriquecimento.....	35
5.2 Matriz de correlação.....	36
5.3 Níveis de Referência de contaminação-Nível 1 e Nível 2.....	36

5.4 Análises ecotoxicológicas	36
5.5 Teste com substância de referência	37
6. RESULTADOS	39
6.1 Características granulométricas dos sedimentos	39
6.2 Matéria orgânica.....	40
6.3 Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial de oxi-redução (Eh)	41
6.4 Concentrações químicas totais de elementos	42
6.4.1 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE).....	43
6.4.2 NÍVEIS DE REFERÊNCIAS DE CONTAMINAÇÃO (NÍVEIS 1 E 2)	47
6.5 AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) e SEM (metais simultaneamente extraídos)	48
6.5.1 RELAÇÃO SEM/AVS NO SEDIMENTO E O POTENCIAL DE MOBILIDADE DE METAIS	50
6.6 Metais biodisponíveis (lábeis) e totais no sedimento	51
6.7 Testes ecotoxicológicos.....	52
6.7.1 TESTE ECOTOXICOLÓGICO DE SEDIMENTO INTEGRAL COM ANFÍPODOS – TOXICIDADE AGUDA.....	52
6.7.2 TESTE ECOTOXICOLÓGICO DE SEDIMENTO INTEGRAL COM COPÉPODOS – TOXICIDADE CRÔNICA	54
7. DISCUSSÃO.....	57
7.1 Caracterização do ambiente sedimentar	57
7.2 Comportamento dos elementos químicos	59
7.3 Relações entre testes de toxicidade e abordagens químicas empregadas.....	61
8. CONCLUSÃO	67
9. REFERÊNCIAS	69
10. ANEXOS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Anfípodo escavador <i>Tiburonella viscana</i>	16
Figura 2. Estágios de vida do copépodo bentônico <i>Nitocra</i> sp, desde fêmea ovada até um adulto	17
Figura 3. Localização dos oito pontos de coleta no rio Morrão.....	22
Figura 4. Representação esquemática do sistema extrator para AVS e SEM.	28
Figura 5. Draga manual empregada na coleta de anfípodos <i>Tiburonella viscana</i>	29
Figura 6. Teste ecotoxicológico agudo com anfípodos <i>Tiburonella viscana</i>	30
Figura 7. Etapas e imagens de exemplares de fêmea ovada, náuplio e copepodito do teste ecotoxicológico crônico com copépodos <i>Nitocra</i> sp	33
Figura 8. Médias (%) das frações granulométricas de cada sítio amostrado.	40
Figura 9. Concentrações de matéria orgânica em sedimentos superficiais do rio Morrão. Valores médios e barras de máximos e mínimos são apresentados.....	40
Figura 10. Valores de pH e Eh obtidos na água intersticial do sedimento do rio Morrão. Valores médios e barras de máximos e mínimos são apresentados.....	42
Figura 11. Distribuição dos elementos químicos a partir das maiores concentrações obtidas nos sítios amostrados.	43
Figura 12. Distribuição dos elementos químicos a partir das menores concentrações obtidas nos sítios amostrados.	44
Figura 13. Valores dos FE calculados para todos os elementos químicos investigados nos pontos amostrados.....	46
Figura 14. Concentrações (médias) de metais simultaneamente extraídos (SEM) e desvios-padrões (barras) nas amostras de sedimentos superficiais do rio Morrão.....	48
Figura 15. Concentrações (médias) de AVS e desvios-padrões (barras) nos pontos de coleta.....	49
Figura 16. Somatório das concentrações molares de metais simultaneamente extraídos (Σ SEM= Ni, Zn, Pb, Cd e Cu) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e desvios-padrões nos sítios de amostragem do rio Morrão.	50
Figura 17. Média e desvios-padrões das três amostras compostas empregadas no teste de toxicidade aguda por ponto amostral.	53

Figura 18. Valores médios e desvios-padrões de prole (náuplios+copepoditos) por fêmea, obtidos a partir das amostras compostas empregadas no teste crônico por ponto amostral.	55
Figura 19. Relação entre matéria orgânica e sedimentos finos e matéria orgânica e fração mais grossa (areia) do sedimento.	58
Figura 20. Frações lábeis e totais de alguns elementos químicos.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação granulométrica (textura) dos sedimentos, referentes à escala de Udden-Wentworth	9
Tabela 2. Produtos de solubilidade de sulfetos metálicos.	11
Tabela 3. Coordenadas geográficas em UTM dos pontos de amostragem.	23
Tabela 4. Correlação de Pearson entre matéria orgânica e frações granulométricas.	41
Tabela 5. Médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões de alguns elementos químicos presentes nas amostras de sedimento coletadas no rio Morrão e seus respectivos valores de Nível 1 e Nível 2.	47
Tabela 6. Matriz de correlação entre matéria orgânica, frações granulométricas e concentração lábeis dos metais, AVS e $\sum\text{SEM}$. N=24.....	49
Tabela 7. Concentrações de alguns metais disponíveis (lábeis) e totais no sedimento do rio Morrão.....	52
Tabela 8. Variáveis correlacionadas com os resultados do teste ecotoxicológico agudo e seus respectivos coeficientes de correlação de Pearson.....	54
Tabela 9. Teste de toxicidade de substância de referência (dicromato de potássio) mostrando o número de organismos mortos após 48 h de exposição.	54
Tabela 10. Variáveis correlacionadas com os resultados do teste ecotoxicológico crônico e seus respectivos coeficientes de correlação de Pearson.....	56
Tabela 11. Análise qualitativa das diferentes abordagens utilizadas no estudo (fator de enriquecimento, FE; Nível 1 e Nível 2 segundo CONAMA 454/2012; relação SEM/AVS; testes de toxicidades aguda e crônica).	64
Tabela 12. Concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos e classificação dos sedimentos como não poluídos, moderadamente poluídos e muito poluído.	65

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais representam uma das principais fontes de compostos químicos diversificados lançados no ambiente pelo homem e que frequentemente são indevidamente despejados em corpos hídricos (Saraiva *et al.* 2009). O desenvolvimento de novas tecnologias e o processo de industrialização vêm agravando o estado de deterioração dos ecossistemas naturais por causa da enorme demanda de produtos manufaturados e do nível de elaboração destes compostos artificiais, que muitas vezes não são assimilados adequadamente pelo ambiente.

Warnken *et al.* (2001) afirmam que devido ao fato de o sedimento apresentar capacidade de acumular essas substâncias em concentrações mais altas que a água, transferindo-as aos organismos e produzindo efeitos tóxicos sobre eles, diversos estudos integram as abordagens químicas e ecotoxicológicas para o monitoramento e a caracterização de sedimentos em ambientes marinhos, estuarinos e dulcícolas. Tendo isso em vista, o Conselho Nacional do Meio Ambiente publicou em 2012 a Resolução nº 454 (CONAMA 2012), a qual estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material, destacando os testes ecotoxicológicos como um procedimento utilizado na avaliação dos riscos e monitoramento do ambiente. Estes testes complementam as análises químicas e sedimentológicas, e são focados na interação organismo-sedimento. A aplicação desses testes consiste na exposição de organismos pré-selecionados a diferentes concentrações de uma substância que apresenta risco biológico ou amostras coletadas em campo de sedimentos e/ou água, para a determinação de efeitos letais e subletais (Chapman & Long 1983). Os dados dos testes ecotoxicológicos integrados com as análises químicas são de fundamental importância à definição de quaisquer ações de remediação ou de planejamento ambiental e, dessa forma, poderão fornecer suporte fundamental a futuras avaliações de risco ecológico e à tomada de decisão em programas e políticas públicas de saúde ambiental e controle da poluição.

A maior parte dos estudos geoambientais está tradicionalmente baseada em análises químicas totais de componentes como os metais. Uma das análises químicas abordada no presente estudo foi a relação entre AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) e SEM (metais simultaneamente extraídos) (Di Toro *et al.* 1991; Ankley *et al.* 1996), a qual é uma técnica que trabalha com fases específicas dos metais. Essa relação resulta em um método de estimativa do risco de biodisponibilidade de metais, o qual baseia-se no fato de que os sedimentos estuarinos

são geralmente ambientes redutores e os sulfetos estão entre as principais fases controladoras de metais nos sedimentos. A presença de AVS no sedimento fornece mecanismo para reter na fase sólida os metais (Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn) presentes na água intersticial, reduzindo a solubilidade. É uma técnica muito utilizada e que pode predizer o risco de biodisponibilidade de metais aos organismos que se expõem preponderantemente via material dissolvido na água intersticial dos sedimentos.

Neste sentido, os resultados da geoquímica são complementados pela abordagem ecotoxicológica, por meio do monitoramento de efeitos letais e subletais sobre a meiofauna aquática e a macrofauna, tais como mudanças comportamentais, fisiológicas, morfológicas, citogenéticas e de fertilidade (Straalen *et al.* 2005). Dessa forma, o monitoramento sistemático da ecotoxicidade, com base em bioensaios e o método SEM/AVS, tornam-se de principal importância ao estabelecimento de futuros indicadores de sustentabilidade para qualidade de sedimentos estuarinos, cujos critérios de formulação devem estar baseados na interpretação integrada de processos geoquímicos e ecotoxicológicos locais.

Entre as décadas de 1970 e 1980, vários estudos documentaram impactos por contaminação inorgânica (metais) em sedimentos, águas e organismos aquáticos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Tommasi 1979; CETESB 1979, 1981, 1989; Johnscher Fornasaro & Zagatto 1985). Os efeitos deletérios da contaminação e o processo de degradação deste ecossistema costeiro começaram a ser revertidos somente a partir de 1984, quando se iniciou um programa de controle intensivo da poluição das águas, do solo e do ar (Nizoli 2007). Entretanto, pesquisas realizadas nos anos 2000 mostraram níveis de metais em sedimentos estuarinos desta área tão elevados quanto aqueles registrados em décadas anteriores, e destacaram a sazonalidade e os processos físico-químicos associados como um aspecto importante na solubilização e precipitação de elementos químicos (Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006, 2008; Fukumoto 2007; Machado *et al.* 2008; Gonçalves *et al.* 2012). Em geral, os estudos prévios têm auxiliado irrefutavelmente para o diagnóstico geoquímico deste ambiente e ao mesmo tempo orientam a necessidade de pesquisas adicionais para o entendimento de algumas questões ainda irresolutas, especialmente ligadas à toxicidade e aos riscos iminentes dos metais presentes nos sedimentos à biota exposta.

O presente estudo aplicou pela primeira vez testes ecotoxicológicos e a sistemática SEM/AVS com o propósito de avaliar o risco de toxicidade de sedimentos do estuário do rio Morrão, um dos cenários mais contaminados do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo é avaliar a qualidade de sedimentos estuarinos impactados por atividades industriais, por meio de estudos da toxicidade e biodisponibilidade de alguns contaminantes.

Objetivos específicos

- Caracterizar parâmetros físico-químicos (pH e Eh), a distribuição das frações granulométricas e o teor de matéria orgânica que compõem o substrato;
- Investigar a geoquímica dos sedimentos da região estudada, por meio da distribuição dos elementos Cd, Cu, Pb, Ni e Zn nos pontos amostrados;
- Analisar a geoquímica dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e sua influência e importância na disponibilidade dos metais simultaneamente extraídos (SEM);
- Avaliar as toxicidades aguda e crônica dos sedimentos coletados, utilizando, respectivamente, o anfípodo *Tiburonella viscana* e o copépodo *Nitocra* sp.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ecossistema estuarino

Várias definições existem para definir um estuário, a mais utilizada frequentemente por geomorfólogos e geólogos é a definição de que um estuário equivale a um corpo d'água semi-fechado, onde ocorre a mistura das águas marinhas e fluviais (Rossetti 2008).

Geralmente, estuários constituem feições estreitas e alongadas na planície costeira que se expandem no sentido de um vale fluvial até o limite superior da maré. O desenvolvimento de estuários é beneficiado em planícies costeiras de latitude média, com plataforma continental ampla, particularmente em vales fluviais afogados, onde a subsidência gera espaço de acomodação dos sedimentos. Além disso, regimes de maré moderadas a altas propiciam um constante deslocamento dos sedimentos (Rossetti 2008).

Os estuários estão entre os mais relevantes ambientes de zonas costeiras, pois exibem alguns aspectos especiais. O influxo fluvial acarreta o efeito da hidrodinâmica dos estuários, trazendo grande quantidade de sedimentos e influenciando de forma direta na salinidade. O sedimento do fundo é transportado em direção ao mar, depositando-se na zona de convergência, que é gerada pela mistura entre água marinha e água doce advinda da drenagem terrestre. Nesta zona, a deposição é beneficiada pela baixa declividade, condicionando baixas velocidades das águas e reduzindo o arraste de sedimento até o mar (Rossetti 2008).

Do ponto de vista biótico, os estuários são ecossistemas altamente produtivos. Uma produtividade elevada é mantida devido ao nível elevado de nutrientes, tanto nos sedimentos como na coluna d'água (Bianchi 2007). Por (1994) admite ser esse ecossistema de ampla importância econômica para o Brasil, pois aproximadamente 50% dos peixes capturados encontrados na costa brasileira são dependentes dos nutrientes oriundos dos estuários e muitas espécies de peixes e camarões vivem durante o seu estágio juvenil no estuário, devido à abundância alimentar encontrada no ambiente. No estágio adulto, estes retornam ao mar ou à cabeceira de rios para se reproduzir.

A contaminação dos ecossistemas costeiros é gerada por atividades antrópicas predominantemente executadas em terra. Os principais poluentes originados são resíduos sólidos, metais, esgoto, hidrocarbonetos de petróleo e compostos orgânicos sintéticos (Windom

1992). É importante destacar que os sedimentos costeiros marinhos e estuarinos são os grandes depósitos para muitos desses elementos que foram originados pelas atividades antrópicas, provocando risco à saúde e à sobrevivência dos organismos expostos de forma direta ou indireta.

3.2 Característica e importância de sedimento estuarino

Os sedimentos são genericamente a matriz de materiais orgânicos e inorgânicos que constituem o fundo dos corpos d' água.

De acordo com a rede mundial de sedimentos (Sednet), o sedimento é parte integral, dinâmica e essencial das águas costeiras, bacias de rios e estuários (Fagnani *et al.* 2011). Além disso, o sedimento é um compartimento extremamente complexo e diverso, de modo a abrigar e servir de alimento para diferentes organismos bentônicos e epibentônicos.

Depósitos sedimentares são formados por um meio móvel (vento, gelo ou água) na superfície da Terra. Apresentam variações tais como lama lacustre, areia de praia, recifes de corais, seixos de cursos d' água e dunas. As duas fontes principais dessa diversidade são: a origem das partículas componentes e os ambientes de deposição dessas partículas. Outra variável essencial no estudo de sedimento é o que acontece fisicamente e quimicamente após a sua deposição, por meio dos processos de compactação, cimentação e recristalização, transformando-o em rochas (Laporte 1975).

Power & Chapman (1992) observam quatro componentes fundamentais do sedimento estuarino, derivados principalmente do influxo fluvial: a água intersticial, que integra os espaços entre as partículas; a fase inorgânica, constituída por conchas, fragmentos de rochas, constituintes minerais que incluem argilominerais e minerais em decomposição, hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, além de silicatos, fosfatos, carbonatos e sulfetos; matéria orgânica, que é uma matriz importante na sorção e biodisponibilidade de certos contaminantes; e enfim os materiais providos da ação antrópica, incluindo partes de animais, esgoto, detritos de plantas e resíduos industriais, que incluem metais, compostos químicos inorgânicos, compostos orgânicos sintéticos, graxa e óleo, etc. (USEPA 1991).

O sedimento é um receptor de praticamente todo material que chega ao corpo d' água. Boldrini & Navas-Pereira (1987) apresentaram os compostos organoclorados e metais traço que aparecem geralmente na forma solúvel e, quando insolúveis, na forma de adsorbatos, óxidos ou imobilizados em matéria orgânica. Além da matéria orgânica particulada ou dissolvida, os

carbonatos, hidróxidos de ferro e de manganês e os sulfetos são as principais fases ligantes de metais no sedimento, além da fração mais fina, capaz de realizar adsorção.

Em geral, os fatores relacionados ao grau de cristalinidade dos argilominerais e o tamanho das partículas sedimentares classificados em argila, silte e materiais arenosos (Tabela 1) influenciam na sorção/retenção de contaminantes na superfície das partículas dos sedimentos estuarinos (Dias & Lima 2004). Os metais contaminantes são associados aos finos grãos do sedimento, pois essas partículas apresentam a razão área de superfície/volume alta, o que proporciona o aumento da sorção. Ademais, a ligação com os grãos finos, a associação com matéria orgânica e a sorção pelos hidróxidos de manganês e ferro são mecanismos que contribuem para o acúmulo de metais nos sedimentos (Förschner 1982). Moraes (2009) considerou que a correlação dos metais aos sedimentos de fração mais fina (silte e argila) é um padrão geoquímico esperado e que a alta área de superfície das frações finas comprovam seu grande potencial de adsorção de substâncias inorgânicas e orgânicas dissolvidas no ambiente. Förschner (1982) mostrou a maior quantidade de metais aderida às menores frações do sedimento, principalmente na fração argilosa, não significando necessariamente que o elemento deixa de estar disponível para a biota presente e vice-versa, isto é, podendo ou não acarretar riscos potenciais para a biota aquática, assim como para o homem.

Tabela 1. Classificação granulométrica (textura) dos sedimentos referente à escala de Udden-Wentworth.

Fração Granulométrica	Tamanho das partículas (ϕ)	Tamanho das partículas (mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	<0,00394 a 0,0002

Portanto, características físicas e químicas dos sedimentos exercem uma grande influência sobre a mobilidade de contaminantes presentes nos sedimentos. Essas características variam muito em função do local estudado, podendo afetar decisões de remediação.

3.3 SEM/AVS(metais simultaneamente extraídos/sulfetos volatilizáveis por acidificação)

A partir da década de 1990, diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de avaliar a toxicidade de substâncias inorgânicas. Um dos primeiros pesquisadores foi Dominic Di Toro, que, em conjunto com alguns colaboradores conseguiram avaliar o potencial tóxico de vários sedimentos aquáticos, os quais apresentavam sulfetos volatilizáveis por acidificação (Di Toro *et al.* 1991).

A relação SEM/AVS é um método frequentemente utilizado, que pretende prever o risco de mobilidade de metais e, por conseguinte, o potencial de toxicidade de um sedimento (Ankley *et al.* 1996).

O método baseia-se no fato de que em ambientes estuarinos, marcadamente redutores, as principais fases controladoras de metais nos sedimentos, tais como Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn, são os sulfetos. Estes metais atuam de maneira competitiva quando ligados ao enxofre, como, por exemplo, na ordem de seus respectivos produtos de solubilidade ($\text{FeS} > \text{NiS} > \text{ZnS} > \text{CdS} > \text{PbS} > \text{CuS} > \text{HgS}$) (Tabela 2). Na forma de sulfeto, o ferro (o mais solúvel dentre os metais considerados) é o elemento dominante nos ambientes estuarinos, fixado aos sedimentos como fases diageneticamente menos estáveis (e.g. mackinawita e greigita) e mais estáveis (e.g. pirita). Tecnicamente, o AVS representa especialmente o estoque de monossulfetos metaestáveis de ferro que é extraído com solução diluída de HCl a frio (e.g. $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$) (Allen *et al.* 1993). Nestas condições, o HCl não reage com a pirita, como também não reage com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos. No ambiente sedimentar, os metais divalentes que formam sulfetos mais insolúveis ($\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$) reagem com monossulfetos de Fe (mais solúveis), deslocam esse elemento e são aprisionados no sedimento como sulfetos.

Tabela 2. Produtos de solubilidade de sulfetos metálicos.

Sulfeto metálico	Log Kps
FeS	-22,4
NiS	-28,0
ZnS	-28,4
CdS	-32,9
PbS	-33,4
CuS	-40,9

A geração de AVS no sedimento ocorre pela redução de sulfato mediado pela ação direta de bactérias redutoras de sulfatos. Isso ocorre em ambientes anaeróbios, com a presença de substâncias orgânicas, sejam elas de origem antrópica ou natural.

Estudos experimentais (Han *et al.* 2005) revelam que efeitos adversos ou impactos nos organismos expostos não são verificados quando os sedimentos satisfazem a seguinte condição: $\Sigma\text{SEM} \leq \text{AVS}$, onde, ΣSEM é o somatório das concentrações molares dos metais simultaneamente extraídos (e.g. Cu, Pb, Cd, Zn e Ni) no extrato de HCl diluído utilizado na extração dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS). Vários estudos no Brasil (Matamet 2007; Nizoli 2007; Mortatti *et al.* 2008; Fagnani 2009) sugerem que quando a condição acima é satisfeita (preferencialmente $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} < 1$) a concentração de metais na água intersticial é insignificante. Como resultado, o potencial de biodisponibilidade dos metais-traço considerados é minimizado, em especial nos casos em que a exposição se dá a partir dos metais dissolvidos. Em casos, em que a concentração de SEM se encontra maior que a concentração de AVS, a fração adicional dos metais pode persistir como metais biodisponíveis, desde que o ambiente não apresente outros ligantes, como por exemplo, substâncias húmicas, carbono orgânico e oxihidróxidos de ferro e manganês.

Hansen *et al.* (1996) apresentaram um refinamento de cálculos, por meio da utilização da diferença $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$, conceituando o valor 1,7 como valor-guia de qualidade de sedimento fluvial, sendo que $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS} < 1,7$ indica a não biodisponibilidade e $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS} > 1,7$

sugere um potencial de biodisponibilidade. A interpretação do resultado propicia a verificação da capacidade de ligação dos metais com o AVS, mesmo quando as concentrações de AVS e SEM forem baixas.

Atualmente, utiliza-se também o método Σ SEM–AVS normalizado pela fração em massa de carbono orgânico (F_{OC}) presente no sedimento (USEPA 2000). Esta proposta almeja promover uma correção na estimativa da biodisponibilidade de metais presentes em sedimentos de fundo, onde $[(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/F_{OC}]$ menores que $130 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$ significa que existe um baixo risco de toxicidade. Se os resultados estiverem entre 130 e $3000 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$, os sedimentos investigados podem apresentar toxicidade à biota exposta, e testes e/ou informações adicionais são necessárias. Por fim, $(\Sigma\text{SEM}-\text{AVS})/F_{OC}$ maiores que $3000 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$ sugerem potenciais efeitos adversos à biota exposta.

3.4 Ecotoxicidade e toxicidade

Os termos toxicidade ou ecotoxicidade não apresentam o mesmo significado. Toxicidade é a capacidade de uma substância acarretar efeito nocivo a um alvo biológico, o que pode ocorrer tanto em campo ou em laboratório, já ecotoxicidade depende da aplicação do conceito de toxicidade pelo viés ecológico (Zagatto & Bertoletti 2006).

O termo Ecotoxicologia foi empregado pela primeira vez em 1969, pelo toxicologista francês René Truhaut, que definiu esta ciência como o estudo dos efeitos adversos de substâncias químicas com o objetivo de proteger populações e espécies naturais (Truhaut 1977), durante uma reunião do *Committee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU), em Estocolmo. Após esse evento foi constituído o Comitê Científico do ICSU abordando Problemas Ambientais (SCOPE), o qual tinha como responsabilidade a formação de um grupo de trabalho voltado ao estudo dessa nova ciência, a Ecotoxicologia. A descrição de Ecotoxicologia foi bastante discutida nos encontros seguintes desse comitê e, em 1976, a sua descrição foi publicada em monografia pelo SCOPE como a ciência que estuda os efeitos tóxicos de agentes químicos e físicos nos organismos vivos, particularmente sobre as populações e comunidades dentro de ecossistemas definidos. Esses estudos incluem as vias de entrada e o transporte dos agentes em causa e a sua interação com o ambiente.

O primeiro livro publicado sobre o tema Ecotoxicologia teve a autoria de Ramade (1977), definindo-a como ciência que estuda as particularidades de contaminação do meio pelos

poluentes sintéticos e naturais, seus efeitos e mecanismos de ação sobre a população que habita a biosfera.

Plaa (1982) definiu Ecotoxicologia como ciência que estuda os efeitos tóxicos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos dentro de ecossistemas definidos, incluindo a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado.

Portanto, a Ecotoxicologia é uma ciência relativamente nova comparada às outras ciências e nasceu como uma importante ferramenta para a monitoração ambiental, baseada principalmente na resposta de organismos a estressores químicos e tem hoje como uma de suas principais ferramentas analíticas os bioensaios (ou ensaios de toxicidade, ou testes de toxicidade ou ecotoxicidade), que consistem na exposição de organismos pré-selecionados a diferentes concentrações de uma substância que apresenta risco biológico ou amostras coletadas em campo de sedimentos e/ou água para a determinação de efeitos letais e subletais (Chapman & Long 1983).

Os ensaios de toxicidade podem ser empregados para fins variados, como por exemplo: determinar a toxicidade de efluentes líquidos, agentes químicos, lixiviados de resíduos sólidos, dentre outros; estabelecer critérios e padrões de qualidade das águas; avaliar a toxicidade relativa de diferentes substâncias; determinar a sensibilidade relativa de organismos aquáticos; auxiliar em programas de monitoramento ambiental (Zagatto & Bertoletti 2006) e estimar os impactos acarretados por acidentes ambientais (Rand 1980).

O uso de testes ecotoxicológicos abrange tanto os conceitos da Ecologia, no que diz a respeito à representatividade e diversidade dos organismos e o significado ecológico nos ecossistemas, e da Toxicologia, em relação aos efeitos adversos dos poluentes sobre os alvos biológicos (Plaa 1982). A Ecotoxicologia é uma ciência multidisciplinar que engloba muitas áreas de estudo, são elas: biologia, química (orgânica, analítica e bioquímica), geologia, farmacologia, genética, anatomia, microbiologia, fisiologia, ecologia, epidemiologia, ciências dos solos, das águas e atmosféricas e estatísticas.

Os primeiros trabalhos realizados no Brasil para analisar a toxicidade de sedimentos foram executados na década de 1980, com sedimentos provindos do rio Cubatão e da represa Billings, como parte de projetos mais abrangentes para controle da recuperação ambiental e da poluição coordenados pela CETESB (Zagatto & Bertoletti 2006).

A partir de 1975, entidades normativas desenvolveram os métodos de ensaios ecotoxicológicos agudos e crônicos, sendo eles, de curta duração, fazendo uso de alguns grupos de organismos, os quais são: algas, microcrustáceos e peixes de águas continentais e marinhas (Zagatto & Bertolotti 2006).

As avaliações ecotoxicológicas de sedimentos são as mais recentes. Giesy *et al.* (1990) e Long *et al.* (1990) afirmaram que a contaminação de sedimentos pode provocar efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos, através dos efeitos associados nos corpos de água superficial de sedimentos e impactos na estrutura das comunidades bentônicas.

Na literatura nacional estão disponíveis estudos ecotoxicológicos de sedimento e água, os quais empregam diferentes organismos, como a ostra *Crassostrea rhizophorae*, o tanaidáceo *Kalliapseudes schubarti*, o anfípodo *Tiburonella viscana* ou os equinodermos *Lytechinus variegatus* e *Echinometra lucunter*, entre outros organismos (Araújo & Nascimento 1999; Nascimento *et al.* 2000; Abessa 2002; Prósperi 2002).

3.4.1 TESTES DE TOXICIDADE AGUDA

Zagatto & Bertolotti (2006) definiram os testes de toxicidade aguda, como aqueles que avaliam os efeitos rápidos e severos sofridos pelo organismo-teste em um curto período de tempo. Geralmente, em testes de toxicidade aguda, os indicadores usados na avaliação são mortalidade, imobilidade ou inibição do crescimento dos organismos, entre outros. Esses indicadores são empregados porque são determinados facilmente e por apresentarem significados ecológico e biológico para o ambiente (Leeuwen 1988). Os testes desta natureza disponibilizam informações básicas para outros estudos mais criteriosos, como os testes de toxicidade crônica e avaliação de risco ecotoxicológico (Lombardi 2007).

Devido à curta duração, custo baixo e facilidade de execução, os ensaios de toxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos. Em alguns casos o teste agudo é criticado por definir somente o estresse letal causado pelo poluente. Dessa forma, testes crônicos que são baseados em efeitos sub-letais são extensivamente apontados para avaliação de risco para o ambiente em conjunto com os testes de toxicidade aguda (Rand 1980).

3.4.1.2 Organismos-teste adotados no teste de toxicidade aguda

Há muitas espécies empregadas em testes ecotoxicológicos de sedimentos estuarinos e marinhos no mundo, e dentre elas estão anfípodos, como: *Grandidierella japonica*, *Corophium*

volutator, *Ampelisca abdita*, *Rhepoxynius abronius*, *Leptocheirus plumulosus*, *Eohaustorius estuarius*, *Chaetocorophium* cf. *lucasi*, *Hyaella azteca*, *Corophium spinicorne*, *Leptocheirus plumulosus*, e poliqueto *Arenicola marina*. No Brasil tem sido usado o anfípodo *Tiburonella viscana* (Abessa *et al.* 2006), e outras espécies, como *Grandidierella bonneiroides*.

O anfípodo escavador *Tiburonella viscana*-Amphipoda (Figura 1), espécie comum na costa de São Paulo e em pequenas profundidades, é um dos organismos-teste frequentemente utilizados em estudos sobre qualidade de sedimentos marinhos e estuarinos. São animais altamente fotonegativos, pois estes se enterram imediatamente no sedimento na existência de luz. Durante a noite, abandonam o sedimento, devido a alguns hábitos, como: reprodução, alimentação, concretização da muda, dispersão da espécie, condições estressantes do sedimento, dentre outros (Alldredge & King 1980).

Considerado um animal predador/detrítivo, *Tiburonella viscana*-Amphipoda apresenta uma morfologia adaptada para o hábito escavador, possuindo longos pereiópodos e fortes espinhos que facilitam na penetração do sedimento. Os anfípodos são fontes de energia que fazem parte do elo entre o compartimento bêntico e os níveis tróficos superiores, além de constituírem a dieta de muitas espécies. Segundo Melo (1993), espécimes de *T. viscana* são extensivamente aplicados em ensaios de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos, pois apresentam características que preenchem a maioria dos requisitos sugeridos por alguns autores como recomendáveis a um organismo-teste, que são: (1) apresenta alta sensibilidade a diversas classes de contaminantes; (2) está disponível em abundância; (3) é um organismo autóctone e representativo; (4) apresenta ampla distribuição geográfica; (5) apresenta sobrevivência alta no período de aclimação e às condições de laboratório, mostrando-se tolerante ao estresse de coleta e manuseio; (6) apresenta tolerância a vários fatores abióticos e (7) pelo seu hábito escavador, assegura uma exposição máxima aos contaminantes retidos no sedimento, entrando em contato com a água intersticial e com as partículas do sedimento (Abessa 2002).



Figura 1. Anfípodo escavador *Tiburonella viscana* (Foto: Rodrigues 2010).

3.4.2 TESTE DE TOXICIDADE CRÔNICA

O teste de toxicidade crônica avalia efeitos subletais dos sedimentos, ou seja, distúrbios fisiológicos e comportamentais que afetam os organismos em longo prazo. De modo geral, a exposição dos organismos em concentrações do agente tóxico pode permitir a sobrevivência, mas pode afetar uma ou muitas funções biológicas, por exemplo, crescimento, reprodução e desenvolvimento de ovos (Magalhães & Ferrão Filho 2008). Esses efeitos não são detectados em testes de toxicidade aguda, sendo necessário o emprego do teste de toxicidade crônica.

3.4.2.1 Organismos-teste empregados no teste de toxicidade crônico

Existem muitas espécies comumente aplicadas no teste. São elas: *Ceriodaphnia dubia*, peixe *Danio rerio*, *Pimephales promelas*, *Lytechinus variegatus* ou *Echinometra lucunter*, *Crassostrea rhizophorae*, copépodos *Nitocra* sp. e *Tisbe biminiensis* (Zagatto & Bertoletti 2006).

O organismo-teste utilizado nesse trabalho foi o copépodo bentônico pertencente ao Reino Animalia, Filo Arthropoda, Subfilo Crustacea, Classe Maxillopoda, Subclasse Copepoda,

Ordem Harpacticoida e Gênero *Nitocra*. Lotufo & Abessa (2002) padronizaram a metodologia para aplicação dos copépodos *Nitocra* sp. em estudos de toxicidade com amostras de água intersticial e sedimento de regiões estuarinas. Assim, como os anfípodos, esses animais apresentam interação máxima com o sedimento, pois apresentam hábito bentônico, intersticial, e se alimentam do biofilme, de matéria orgânica e de partículas de argila.

Segundo Ruppert *et al.* (1996), os copépodos adultos representam uma parte fundamental na dieta dos animais marinhos como peixes e outros crustáceos, que apresentam tamanhos que mantêm entre < 1 até >5 mm de comprimento. As espécies bentônicas intersticiais evidenciam algumas características: (1) vivem entre os grãos de sedimentos; (2) alimentam-se de detritos e microrganismos e (3) corpo vermiforme e estreito, com membros torácicos acompanhados por ondulações laterais empregados para rastejar (locomoção).

O ciclo de vida (Figura 2) dos copépodos inicia-se com a eclosão do ovo. Este libera náuplio que apresenta três pares de apêndices funcionais, sendo esses completamente diferentes dos organismos adultos (Bjornberg 1981). Após cinco mudas, surge o copepodito juvenil, muito semelhante ao adulto, porém em tamanho menor. O ciclo completo (aproximadamente 20 dias) é constituído por estágios naupliares, cinco estágios de copepoditos e um estágio adulto (Lotufo & Abessa 2002).

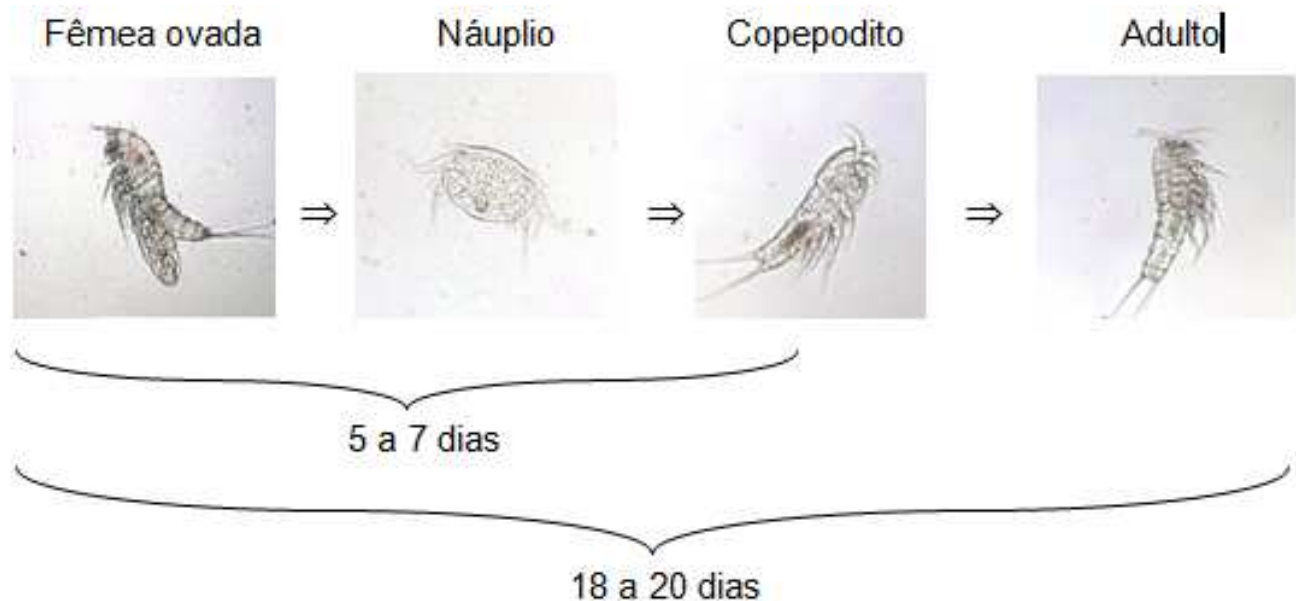


Figura 2. Estágios de vida do copépodo bentônico *Nitocra* sp, desde fêmea ovada até um adulto (Fonte: Lotufo & Abessa 2002).

Lotufo & Abessa (2002) citaram outras características que favorecem a utilização desta espécie em estudos ecotoxicológicos: facilidade no cultivo, boas taxas de reprodução e sobrevivência na ausência ou presença de sedimento, possui um ciclo de vida relativamente curto (3 a 4 semanas), alta sensibilidade a variados contaminantes, apresenta um pequeno tamanho e, assim, uma pequena quantidade de amostra é suficiente e a execução do teste requer poucos recursos financeiros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A área de estudo encontra-se no litoral sul do Estado de São Paulo, a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos. O setor estuarino que foi investigado limita-se ao rio Morrão (Figura 3), o qual é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar, localmente chamada Serra do Cubatão, que é geologicamente marcada por uma falha de expressão regional (falha de Cubatão) com direção NE, que põe em contato rochas de diferentes resistências à erosão, como rochas metassedimentares que incluem micaxistos, filitos, quartzitos e rochas cálcio-silicatadas no bloco norte e um complexo gnáissico migmatítico no bloco sul da falha (Almeida & Carneiro 1998). A região apresenta um relevo escarpado que limita a faixa estuarina a um estreito segmento de terra, integrado à Baixada Santista (Luiz-Silva *et al.* 2006).

O despejo de efluentes industriais neste cenário tem afetado mais os rios Morrão, Cubatão e Moji, os quais são os principais receptores de efluentes das indústrias locais. O rio Morrão (foco deste estudo), tem sofrido, em particular, o impacto de atividades nos últimos 60 anos de indústria de fertilizantes e siderurgia (atividades urbanas não existem em seu entorno). Goldenstein (1965) ressaltaram a escassez de planejamento na instalação das indústrias na região. Isso ocasionou uma ocupação desordenada e espontânea, gerou o esgotamento na disponibilidade de áreas e provocou diversos problemas de contaminação já no início da década de 1980. O polo industrial de Cubatão abriga dez indústrias petroquímicas/ químicas, uma siderúrgica, sete indústrias de fertilizantes, uma fábrica de cimento, uma de celulose e uma de gesso, assim somando um total de 21 indústrias de grande porte, além de outras de pequeno e médio portes (CETESB 2001).

Infelizmente, o fato de os manguezais se localizarem em áreas abrigadas dos litorais os tornam vulneráveis ao interesse das comunidades humanas, visto que são áreas proveitosas do ponto de vista da implantação de complexos industriais-portuários e da expansão turístico-imobiliária (Oliveira *et al.* 2007). Em Cubatão, além das indústrias citadas, a ocupação desordenada da paisagem pelas camadas de mais baixa renda da população avança e ameaça o mangue. Neste ecossistema, despejos domésticos, lixões e aterros sanitários são frequentes, os

quais são outras fontes de emissão de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que afetam direta e indiretamente o ambiente (Luiz-Silva *et al.* 2006).

Avaliações realizadas por Lamparelli *et al.* (2001) e CETESB (1989, 2001) na área de estudo mostraram ecossistemas comprometidos pelas poluições hídrica e atmosférica, decorrentes, principalmente, das atividades portuárias e industriais e das contribuições urbanas. Apesar da implantação de um programa de recuperação da qualidade ambiental nessa região em 1984 pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do Governo paulista, programa este que inclui o tratamento de efluentes industriais, os estudos supracitados indicam que, em alguns locais, há concentrações elevadas de metais em sedimentos (incluindo Cd, Cu, Zn, Cd e Pb).

4.2 Clima, vegetação e hidrografia

O ambiente é dominado por um clima tropical a subtropical de caráter litorâneo (Braga *et al.* 2000), com precipitação média anual entre 2500 mm na costa e 4000 mm nas inclinações da montanha, e apresenta elevada umidade relativa e temperaturas médias de 18 °C no planalto da Serra do Mar e 25 °C na costa (Klumpp *et al.* 1996).

De acordo com Lamparelli (1998), o clima da região da Baixada Santista é enquadrado, segundo o sistema internacional de Köppen, nas classificações AF e CFA, onde AF corresponde a clima tropical úmido, sem estação seca propriamente, com a temperatura média do mês mais quente superior a 18 °C. Esta classificação domina todo o litoral paulista; CFA por sua vez corresponde ao clima mesotérmico úmido sem estiagem, em que a temperatura média do mês mais quente é superior a 22 °C.

O sistema estuarino de Santos-Cubatão apresenta um exuberante manguezal, o qual constitui um valioso fornecedor de alimentos (peixes e crustáceos) para consumo humano e serve de abrigo, área de forrageamento e reprodução para dezenas de milhares de aves residentes (guarás) e migratórias (garças e socós) do hemisfério norte (Matos 2002; Kristosch 2003). Como consequência dessa interação, organismos migratórios e residentes são expostos aos elementos potencialmente tóxicos, resultando em risco de disseminação de contaminantes na cadeia alimentar (Matos 2002).

O sistema estuarino de Santos-Cubatão apresenta a ocorrência da mistura de água doce com água salobra duas vezes ao dia. Os rios do sistema estuarino são meandantes e migram

lateralmente de maneira contínua. Essa migração é beneficiada pela baixa declividade decorrente da quebra de relevo no pé da Serra do Mar, assim como proporciona um quadro de mais deposição do que erosão. Em seus meandros ocorrem sedimentos predominantemente silte-argilosos, em condescendência com o regime de baixa energia do ambiente deposicional (Boden 2010).

O rio Morrão (ou Mourão em alguns trabalhos) é um afluente do Largo do Caneu. Recebe águas do rio Quilombo e rio da Onça ao longo de seu trajeto, os quais se formam nas escarpas da Serra do Mar (Boden 2010).

4.3 Amostragem

A etapa de campo deu-se nos dias 13 e 14 de agosto de 2011 no início das manhãs, no período de maré baixa. Pelo menos oito sítios de amostragem ao longo da bacia do rio Morrão foram locados (Figura 3). A localização dos pontos (Tabela 3) no momento da amostragem foi definida com o auxílio de um aparelho GPS (*Global Positioning System* ou Sistema de Posicionamento Global). Os pontos foram escolhidos com base em estudo prévio (Boden 2010) que mostrou os níveis de elementos químicos nos sedimentos de superfície da bacia de drenagem do rio Morrão.

A amostragem dos sedimentos superficiais (0-10 cm de profundidade) no rio Morrão ocorreu durante a maré vazante, quando foi possível acessar a planície de exposição dos sedimentos. As amostras (do tipo composta) foram coletadas manualmente com o emprego de uma pá plástica em várias porções do substrato sedimentar de cada sítio de amostragem, as quais, depois de homogeneizadas em bandeja plástica, representaram a amostra final. Em cada sítio de amostragem, foram coletadas três amostras compostas (triplicata), totalizando oito pontos de coleta e 24 amostras. Cada amostra coletada (*ca.* 1 kg) foi armazenada em saco plástico com fechamento *zip lock*, devidamente identificado e armazenado sob refrigeração em caixas de isopor com gelo para minimizar a oxidação até a chegada ao Laboratório de Ecotoxicologia da UNESP–São Vicente/SP, onde os ensaios ecotoxicológicos foram realizados. Nos testes agudos foram utilizadas *ca.* 175 g do sedimento não peneirado, e *ca.* 2 g para os testes crônicos (Abessa 2002). O restante das amostras compostas de cada sítio de amostragem foi destinado para outras análises, tais como análises de sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais

simultaneamente extraídos (SEM), caracterização da textura e matéria orgânica dos sedimentos e determinação da concentração total de metais.

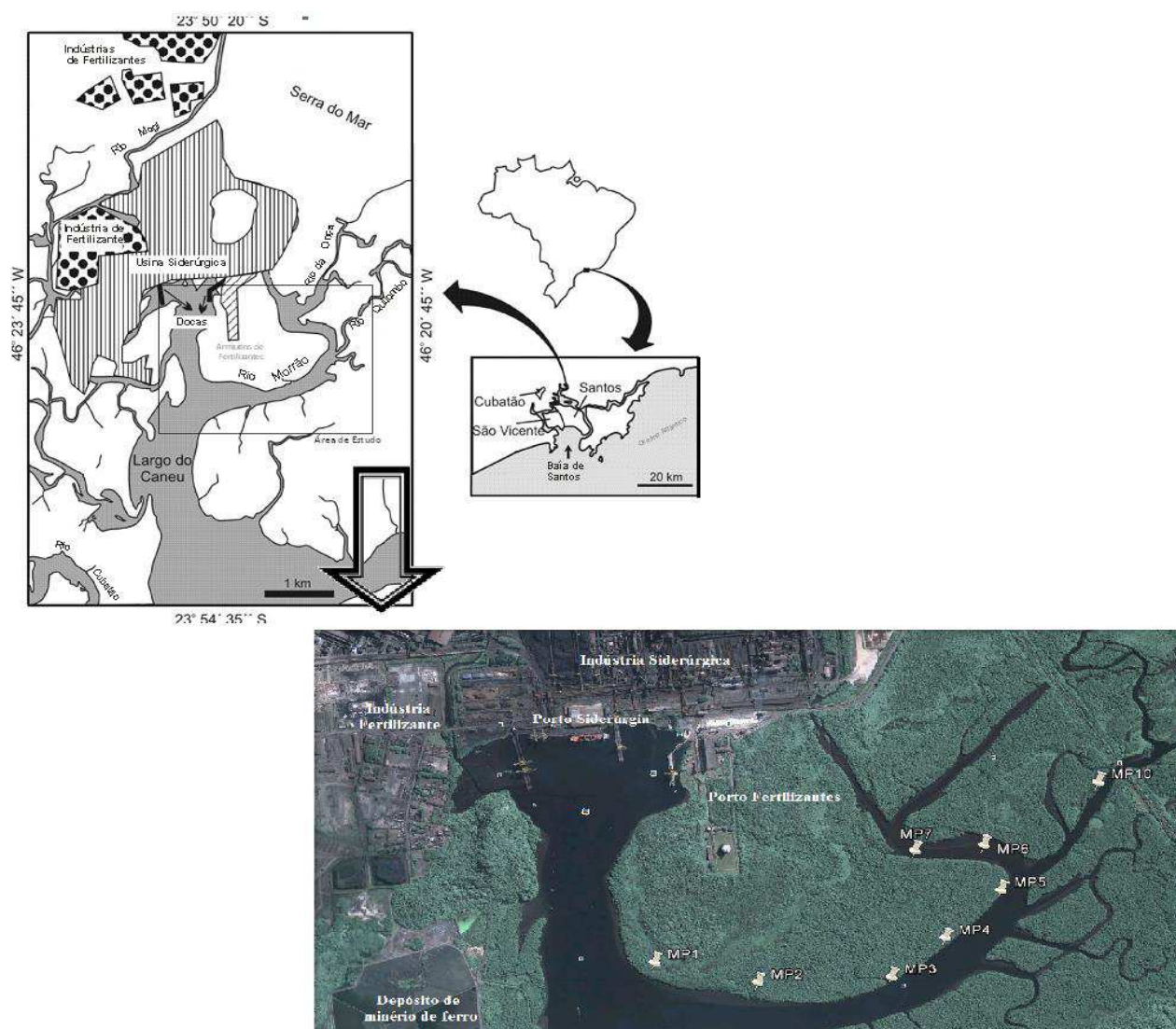


Figura 3. Localização dos oito pontos de coleta no rio Morroão (Fontes: Adaptado de Luiz-Silva *et al.* 2008 e Google Earth®).

No Laboratório de Análise Ambiental do IG-UNICAMP, o procedimento de amostragem de alíquotas de sedimento foi realizado em uma câmara hermeticamente fechada com vazão constante de $0,01 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2), para minimizar a oxidação de sulfetos (Nizoli

2007). As alíquotas retiradas de cada amostra foram colocadas em sacos plásticos no interior da câmara, seladas, imediatamente congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantidas assim até as futuras análises.

Tabela 3. Coordenadas geográficas em UTM dos pontos de amostragem.

Pontos	Longitude (UTM; mE)	Latitude (UTM; mS)
1	360275	7358120
2	360755	7357993
3	361376	7358059
4	361624	7358246
5	361880	7358511
6	361799	7358757
7	361613	7358772
10	362323	7359108

Para as determinações de AVS e SEM e das análises granulométricas, as amostras foram apenas descongeladas para os procedimentos analíticos. Para a análise da concentração total de mercúrio e demais metais, uma porção de cada amostra descongelada foi separada e seca em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas, e em seguida, pulverizadas em moinho com potes de ágata.

4.4 Procedimentos laboratoriais e tratamento dos dados

4.4.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NO SEDIMENTO

Os parâmetros físico-químicos como pH e potencial de oxi-redução (Eh) foram medidos diretamente no sedimento integral (não peneirado) no momento da coleta, com o emprego do medidor Digimed DM-2 com eletrodo combinado de vidro para pH e platina para Eh previamente calibrados.

Os valores de Eh medidos foram corrigidos posteriormente para valores relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode-SHE*), aplicando a equação:

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{medido}} + 209 - 0,7 \times (t - 25\text{ }^{\circ}\text{C}) \text{ mV}$$

O número 209 (mV) é o potencial do eletrodo de referência, relativo ao SHE, e 0,7 é um fator de correção, função da temperatura de aquisição do Eh (Nordstrom & Wilde 1998).

4.4.2 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A granulometria dos sedimentos foi analisada no Laboratório de Análise Ambiental do IG-UNICAMP, utilizando-se o método de difração por laser. No procedimento, aproximadamente 1,0 grama de cada amostra foi disperso em 40 mL de solução de hexametáfosfato de sódio a 4% sob agitação mecânica por 24 horas, para evitar floculação. Em seguida, a amostra foi peneirada em três peneiras de aço inox, que apresentam malha de 2000, 1000 e 500 μm e a parte passante pela peneira de 500 μm (limitação do equipamento) foi analisada em um equipamento CILAS 1090L, o qual classifica as partículas no intervalo de 0,02 (coloide = 0,001 a 1 μm) a 500 μm (areia fina). Os sedimentos foram classificados segundo a escala granulométrica de Udden-Wentworth, revisada no item 3.2.

4.4.3 ANÁLISE DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

Os níveis de matéria orgânica dos sedimentos foram estimados por perda ao fogo (PF), no mesmo laboratório acima. Esta técnica consiste na determinação gravimétrica de CO_2 (massa da amostra que é volatilizada), quando uma amostra seca de sedimento é submetida a uma alta temperatura de ignição. No procedimento, em cadinho previamente tarado, adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra previamente pulverizada em moinho de ágata, com posterior secagem retirada da umidade em estufa a 105 °C por aproximadamente 24 horas. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador com sílica gel e pesadas após aproximadamente 30 minutos, determinando-se o seu peso seco. Em seguida, as amostras foram conduzidas à mufla, onde a matéria orgânica foi carbonizada em temperatura de 550 °C durante 5 horas. A seguir, as amostras foram resfriadas em dessecador até alcançarem a temperatura ambiente. A segunda pesagem foi realizada e utilizou-se a diferença entre o peso final e o peso da amostra sem umidade para calcular o percentual de matéria orgânica (Heiri *et al.* 2001). O cálculo foi feito utilizando a seguinte equação:

$$\text{PF (\%)} = [(\text{Peso } 105\text{ }^\circ\text{C} - \text{Peso } 550\text{ }^\circ\text{C}) / \text{Peso } 105\text{ }^\circ\text{C}] \times 100$$

O procedimento de perda ao fogo por ignição pode superestimar o teor de carbono

orgânico (*e.g.* devido à presença de água em argilominerais), mas ainda assim apresenta boa aproximação e é um método de estimativa do carbono orgânico em sedimentos, fácil execução e baixo custo.

4.4.4 MOAGEM E DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO SEDIMENTO

Antes da moagem das amostras obtidas na etapa de campo, foi necessário secá-las em estufa a 50 °C por 48 horas. Após esta etapa, as amostras secas foram pulverizadas em moinho orbital de ágata (Laboratório de Geoquímica/IG-UNICAMP). As amostras foram moídas por 40 minutos e acondicionadas em frascos para proteção contra a contaminação e umidade, estando assim prontas para o envio ao laboratório de serviço *Acme Analytical Laboratories*, em Vancouver, Canadá. A cada ciclo de moagem, todos os materiais usados no procedimento (esferas e potes de ágata) eram limpos com detergente neutro e posteriormente secos. É importante ressaltar que antes de cada sessão de moagem, todos os potes e esferas de ágata eram previamente limpos por meio de moagem de areia quartzosa durante 10 minutos, a fim de evitar contaminação por amostras de outros usuários. A qualidade desta areia é controlada pelo próprio Laboratório de Geoquímica.

No laboratório de serviço *Acme Analytical Laboratories*, em Vancouver, Canadá foi realizada a determinação da concentração de vários elementos no sedimento (Ag, 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, 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 e Zr), exceto Hg. Utilizou-se 0,25 g de amostra, previamente seca em liofilizador a -85 °C e 200 militor de pressão pulverizada em moinho de ágata. Para o procedimento analítico, a alíquota de 0,25 g foi acondicionada em frasco de Teflon, no qual foi adicionado 10 mL da solução multi-ácida de H₂O, HF, HClO₄ e HNO₃ na proporção de 2:2:1:1. Após digestão da amostra, esta foi aquecida em chapa de aquecimento até próximo à secura. Logo em seguida, adicionou-se quatro mL de HCl 50% ao resíduo e aqueceu-se em forno de micro-ondas. Após o resfriamento, a solução foi transferida para o tubo teste de prova de polipropileno e avolumado com HCl 5% até 10 mL. A solução foi analisada por ICP-MS, onde foram determinadas as concentrações dos elementos químicos.

O controle da qualidade analítica foi verificado por dois padrões em termos de exatidão e precisão: os materiais de referência para controle de qualidade são STD OREAS24P e STD OREAS45C produzidos pelo *Acme Analytical Laboratories*, replicatas e brancos foram analisados. A determinação da recuperação analítica foi realizada e os valores de referência apropriados foram aplicados, a fim de estabelecer a rastreabilidade aos padrões reconhecidos. A recuperação analítica é definida como:

$$\text{Recuperação analítica} = \frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \times 100\%$$

O Anexo 1 apresenta os resultados de alguns elementos químicos obtidos por meio do emprego da equação acima a partir dos materiais de referência STD OREAS24P e STD OREAS45C (padrões internos de *Acme Analytical Laboratories*), respectivamente, verificando que todos dados se encontram dentro dos valores aceitáveis.

4.4.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE MERCÚRIO NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

A determinação das concentrações de mercúrio total em sedimento foi realizada por meio de um equipamento LUMEX (laboratório do CETEM/Centro de Tecnologia Mineral), o qual consiste de espectrômetro de absorção atômica portátil acoplado a um reator de pirólise. No procedimento, uma alíquota de sedimento seco é aquecida e o Hg volatilizado é analisado, isto é, o princípio analítico se fundamenta na destruição térmica da amostra seguida pela determinação quantitativa de vapor de mercúrio. Neste caso, não há necessidade de pré-tratamento utilizando ácido na amostra.

O limite de detecção do equipamento é de 5 ng g^{-1} para as amostras sólidas (Castilhos *et al.* 2006). A acuracidade das análises foi associada por meio do emprego da amostra certificada IAEA 433 - *Trace elements and methylmercury in marine sediment* (168 ng g^{-1}), obtendo-se 180 ng g^{-1} (a recuperação foi de 107,14%).

4.4.6. DETERMINAÇÃO DE SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ACIDIFICAÇÃO (AVS) E METAIS SIMULTANEAMENTE EXTRAÍDOS (SEM)

Aproximadamente 2 g de cada amostra foram pesados e acidificados com 20 mL de HCl 6 M, em um sistema fechado, sem aquecimento, sob agitação magnética constante, para que houvesse a geração de H₂S. Utilizando-se como gás de arraste o argônio, o AVS foi coletado em 80 mL de uma solução de NaOH 0,5 M para a determinação espectrofotométrica de sulfetos (Figura 4) (Machado *et al.* 2004). A calibração do método foi realizada por meio de uma solução de sulfeto padrão para gerar uma curva de calibração (Anexo 2), tal como descrito por Allen *et al.* (1993). Após 1 hora de extração, a suspensão acidificada de sedimento foi filtrada em papel de filtro qualitativo faixa preta nº 1 e as concentrações dos metais Cu, Cd, Pb, Ni, Zn (SEM) foram determinadas por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Foram analisados os materiais de referência certificados NIST SRM 1640 e NIST SRM 1643e (*trace elements in natural water* e *trace elements in water*, respectivamente) para certificar a exatidão do método escolhido. O nível de precisão das análises realizadas foi verificado por meio de algumas amostras em duplicata.

As concentrações de AVS e SEM obtidas nas amostras de sedimento foram calculadas em base seca.

4.4.6.1 Testes de recuperação com o extrator de AVS

Utilizando-se o sistema extrator já caracterizado no tópico acima, foram executados dois testes de recuperação de sulfetos. Esses testes consistiram em considerar duas alíquotas de uma solução padrão de sulfeto e estas foram submetidas a todo o processo de obtenção dos sulfetos volatilizáveis por ácido clorídrico a frio.

Os testes de recuperação do sulfeto são indispensáveis para garantir uma boa confiabilidade analítica. Na literatura são relatados valores de recuperação na análise de AVS entre 87 e 91%, dependendo do método de quantificação do sulfeto empregado e da concentração do analito (Fagnani *et al.* 2012).

As concentrações de sulfeto de sódio testadas no presente trabalho (0,75 mg L⁻¹) apresentaram recuperações entre 94,8 e 95,3%, recuperações estas bastante aceitáveis se comparadas aos 87% de recuperação obtidos por Peterson *et al.* (1996) e 91% (ou superior) obtidos por Silvério *et al.* (2005).

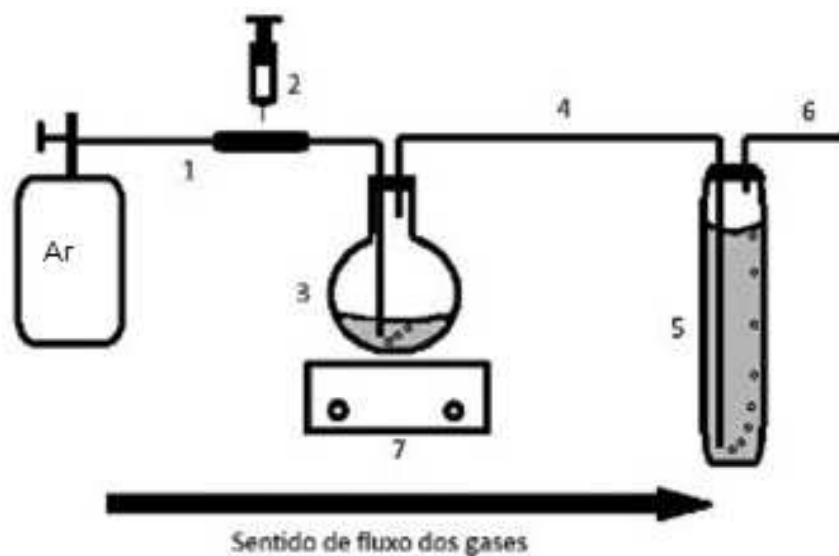


Figura 4. Representação esquemática do sistema extrator para AVS e SEM. (1) entrada do gás argônio no sistema; (2) seringa utilizada para injeção de HCl no septo posicionado na linha de gás; (3) balão para a extração; (4) conexão entre o balão de extração e o frasco lavador, por onde fluirá o H_2S recém-gerado; (5) frasco lavador contendo tampão antioxidante NaOH 0,5 M, responsável pela retenção dos sulfetos; (6) saída do sistema para o ambiente; (7) agitador magnético (Modificada de Fagnani 2011).

4.4.7 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

4.4.7.1 Teste ecotoxicológico agudo

O organismo-teste utilizado no teste ecotoxicológico agudo foi o anfípodo escavador *Tiburonella viscana*.

Os animais utilizados nos experimentos foram coletados na porção superior infralitoral da Praia do Engenho D'Água, em Ilhabela (litoral de São Paulo), juntamente com o sedimento controle, com auxílio de uma draga especial (Figura 5). O sedimento proveniente da Praia do Engenho d'Água foi selecionado como controle pelos seguintes fundamentos: é empregado com frequência em estudos ecotoxicológicos orientados pelo Laboratório de Ecotoxicologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e pelo Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática-UNESP e estudos anteriores apontaram que os sedimentos do local mostraram-se não tóxicos e com baixos níveis de contaminação (Abessa *et al.* 1998;

Abessa 2002). Após a coleta, transferiram-se os organismos para frascos de polietileno, contendo sedimento e água do mar do local de coleta, e assim foram armazenados em caixas de isopor e transportados para o Laboratório de Ecotoxicologia da UNESP, em São Vicente-SP (Abessa 2002; Rodrigues 2010). Para as coletas de anfípodos e sedimento controle, utilizou-se uma draga manual (Figura 5), construída de acordo com o modelo projetado pela Agência Ambiental Norte Americana (USEPA). Após serem obtidos na superfície da água remanescente da draga, os anfípodos *Tiburonella viscana* foram removidos com auxílio de uma peneira com malha de 1,0 mm de abertura e assim foram dispostos em frascos de polietileno de um litro contendo água do mar e sedimento do local (Melo & Abessa 2002).

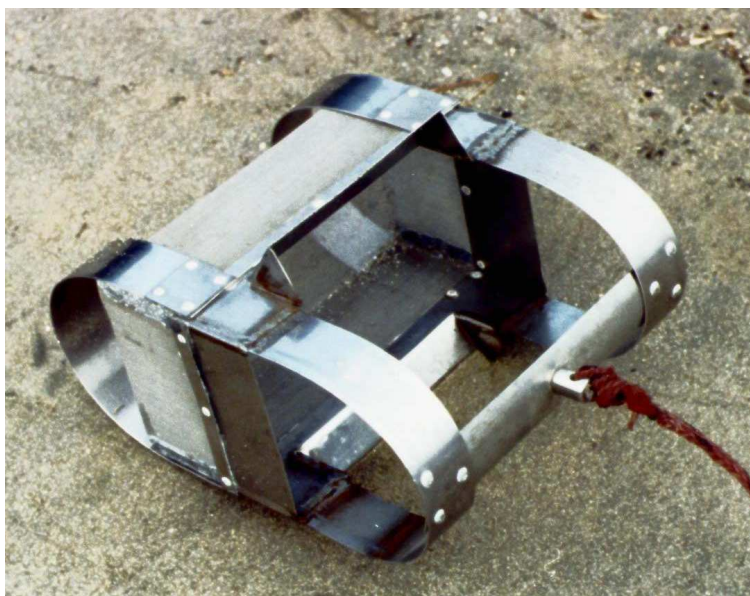


Figura 5. Draga manual empregada na coleta de anfípodos *Tiburonella viscana*.

No laboratório, os indivíduos de *T. viscana* foram identificados e transferidos para uma bacia plástica com água do mar filtrada e uma camada de aproximadamente dois centímetros de sedimento controle, em temperatura de 25 ± 2 °C, com aeração e iluminação constantes (Figura 6). O período de aclimação foi de três dias antes do experimento.

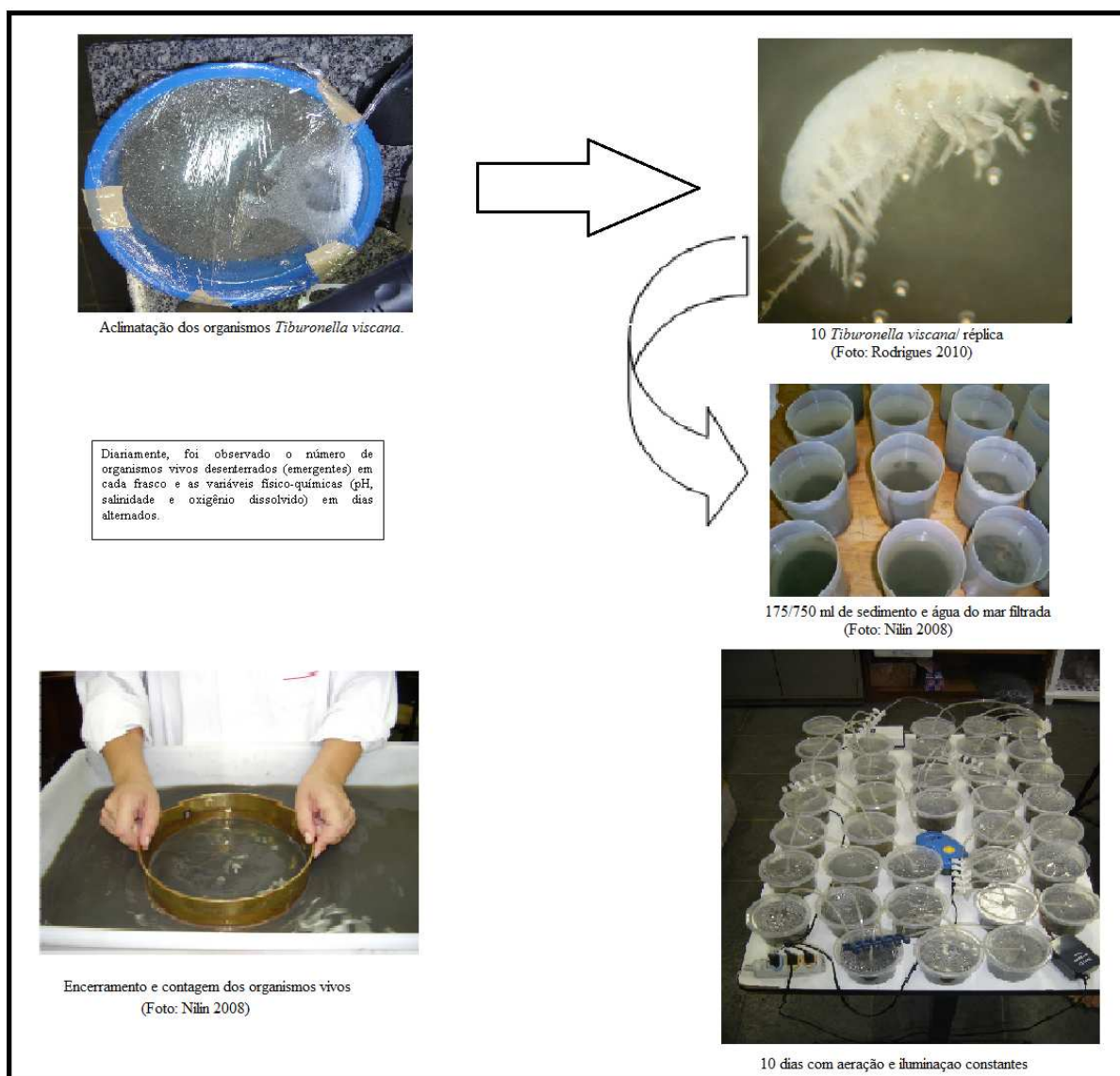


Figura 6. Teste ecotoxicológico agudo com anfípodos *Tiburonella viscana*.

A água de diluição empregada nos testes de toxicidade (exceto para copépodos) consistiu em água do mar reconstituída, com salinidade ajustada para 15 a partir do acréscimo de água destilada.

A montagem de cada experimento foi executada *ca.* 24 horas antes do início da exposição dos anfípodos às amostras para uma melhor estabilização do sistema. As amostras de sedimento foram homogeneizadas manualmente. Os recipientes-teste utilizados no estudo foram frascos de polipropileno com capacidade de 1000 mL. Cada frasco recebeu uma camada de 2 cm (175 mL)

de sedimento não peneirado de cada amostra composta e 750 mL de água do mar filtrada para recobrir o sedimento (Figura 6). A água foi introduzida com auxílio de Placa de Petri de forma a evitar uma ressuspensão dos sedimentos. A partir desse momento foi introduzido um sistema de aeração moderada em cada frasco através de um orifício presente na tampa, garantindo concentrações adequadas de oxigênio dissolvido tanto na água como na superfície do sedimento.

No dia seguinte, com auxílio de um conta-gotas, os animais foram retirados do recipiente de aclimação e transferidos para placas de Petri e examinados sob a lupa quanto às condições morfológicas (movimentação dos apêndices) e fisiológicas básicas. Cada recipiente-teste recebeu 10 indivíduos adultos sadios e de mesmo tamanho. Foram excluídas fêmeas ovadas. Os animais que permaneceram na superfície foram afundados através de um toque com a ponta da pipeta. Em seguida, o sistema de aeração foi religado. Depois de transcorrida uma hora de adição dos organismos, foi observado se existia algum animal boiando ou não enterrado. Caso ainda houvesse, este foi substituído por outro organismo.

Durante os experimentos (10 dias), os animais não foram alimentados e foram mantidos sob temperatura controlada em sala climatizada (25 ± 2 °C), iluminação e aeração constantes (Figura 6).

Além do oxigênio dissolvido (OD) acima de 3 mg L^{-1} , a salinidade entre 34 e 37 e a temperatura de 25 ± 2 °C foram monitorados. Em casos de OD abaixo da quantidade necessária para a sobrevivência dos organismos, aumentou-se a intensidade de aeração até a estabilização. Em situações de salinidade acima do indicado, acrescentou-se água destilada. Também foi determinada a concentração da amônia. Os cálculos da amônia não ionizada foram executados segundo USEPA (1999).

Após 10 dias, os experimentos foram encerrados. O conteúdo de cada recipiente-teste passou por um peneiramento, utilizando-se uma malha 0,5 mm de abertura (Figura 6) e os exemplares de *T. viscana* encontrados foram transferidos para placas de Petri, com auxílio de um conta-gotas e examinados em estereomicroscópio.

O número de animais vivos e mortos foi contado. Quando o número final de vivos de um frasco não atingiu 10, os organismos não encontrados ou sem movimentação foram considerados mortos e assim a taxa de mortalidade registrada. Esses dados foram comparados com os dados de mortalidade da amostra controle, para avaliar as amostras que apresentam sedimentos com potencial tóxico aos organismos.

4.4.7.2 Testes ecotoxicológicos crônicos

Os exemplares de copépodos bentônicos *Nitocra* sp. empregados nos ensaios ecotoxicológicos crônicos do presente estudo foram oriundos (matrizes) do Laboratório de Ecotoxicologia Marinha (LEcotox) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP), os quais, no Laboratório Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática (NEPEA) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus Experimental do Litoral Paulista (UNESP-São Vicente), foram cultivados.

O cultivo de *Nitocra* sp. no laboratório foi executado em frascos com água marinha de salinidade 15 ± 2 , acondicionados em incubadora com temperatura entre 20 e 25 °C, sendo alimentado três vezes por semana com uma mistura de ração para peixes e fermento biológico.

A conservação das culturas de *Nitocra* sp. foi realizada mensalmente a partir da troca parcial da água nos cultivos. Para dar início a novas culturas, a cada três meses as culturas existentes foram replicadas, e estas foram peneiradas através de uma malha de 0,125 mm. Cerca de 200 fêmeas ovadas foram retiradas a partir dos organismos retidos na peneira.

Os testes crônicos consistiram na exposição de fêmeas adultas ovadas de *Nitocra* sp. (Figura 7) a sedimentos estuarinos durante 10 dias, e ao final do experimento foram observados aspectos como fecundidade, número de sobreviventes, crescimento, entre outros.

Os recipientes-teste utilizados foram frascos de cintilação com capacidade final de 20 mL. Cada frasco recebeu dois gramas de sedimento de uma determinada amostra da área de estudo, disponibilizando-se uma camada de aproximadamente 0,5 centímetros de amostra em cada recipiente-teste. Logo em seguida, adicionou-se cuidadosamente 15 mL de água do mar reconstituída com salinidade 15 semelhante à utilizada no cultivo, visando à conservação da integridade da camada de sedimento (Figura 7). Os 24 recipientes-teste foram acomodados em um ambiente com temperatura controlada em 25 °C, por 24 horas antes do início do teste.

Após 24 horas, fêmeas ovadas ou aquelas com gônadas maduras visíveis foram transferidas para placas de Petri, com o auxílio de uma pipeta Pasteur. Logo em seguida, foi realizada a transferência de 10 fêmeas ovadas em cada frasco-teste. Os recipientes foram mantidos em temperatura de 25 °C sem aeração por 10 dias. Ao término do teste, cada frasco recebeu uma mistura de 1 mL de formaldeído 10% com o corante rosa de Bengala (Figura 7) para a coloração e preservação dos copépodos. O armazenamento dos frascos foi feito sem luminosidade. Após o período de 2-3 dias, os animais apresentaram coloração avermelhada

intensa. O conteúdo foi peneirado através de malha 0,040 mm para a eliminação máxima de argila e silte. O material retido na peneira foi levado à lupa de bancada, mediante a qual foram identificados e classificados os indivíduos como fêmeas, náuplios e copepoditos (Figura 7). As fêmeas adultas foram removidas, registradas como ovadas e não ovadas e posteriormente contadas. O número de náuplios e copepoditos foi registrado.

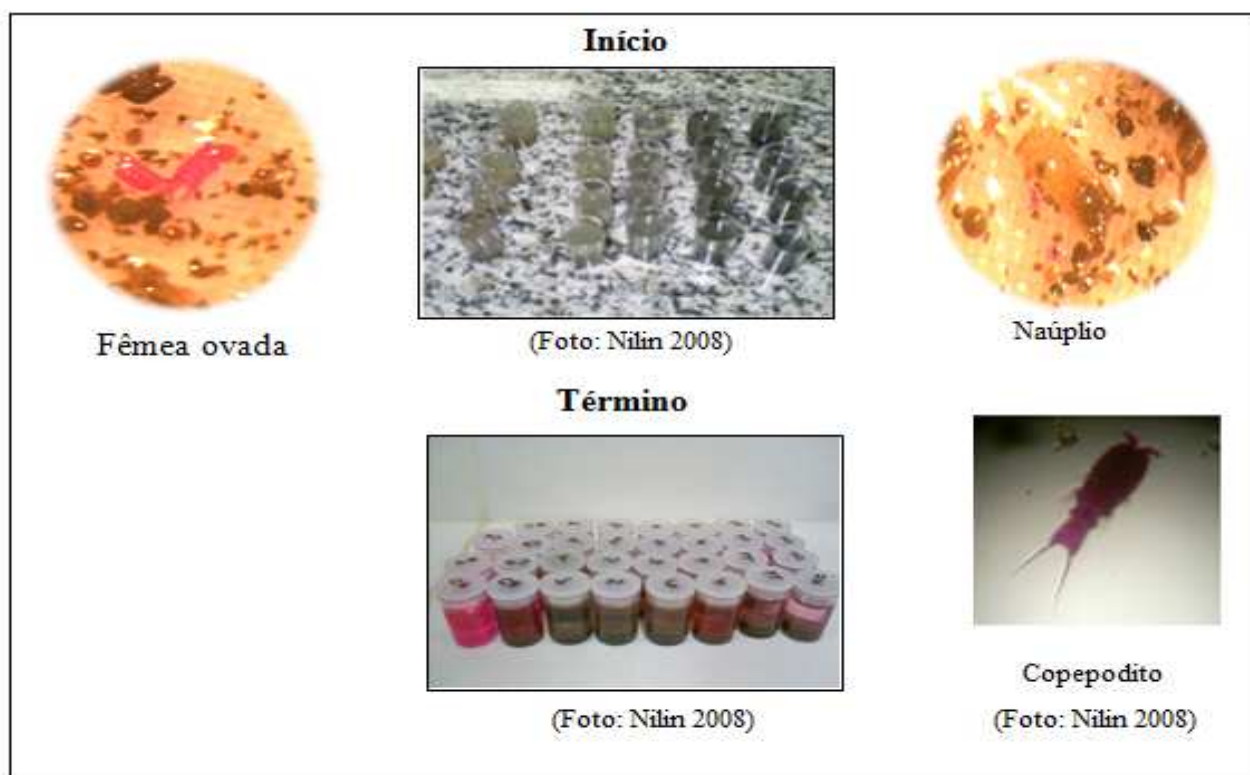


Figura 7. Etapas e imagens de exemplares de fêmea ovada, náuplio e copepodito do teste ecotoxicológico crônico com copépodos *Nitocra* sp (extraída de Nilin 2008).

5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS E NÍVEIS DE REFERÊNCIA DE CONTAMINAÇÃO

Primeiramente, recorreu-se ao uso da estatística descritiva para a obtenção de valores médios, máximos, mínimos e desvios-padrões para granulometria, perda ao fogo e concentrações químicas dos elementos investigados presentes em cada sítio de amostragem. Para isso empregou-se os softwares Statistica e Excel. Outros procedimentos estatísticos são detalhados a seguir.

5.1 Fator de enriquecimento

Empregou-se a equação adaptada de Grant (1996) para calcular um fator de enriquecimento (FE) para cada elemento:

$$FE = (C_i/C_r)_{\text{antropogênico}} / (C_i/C_r)_{\text{background}},$$

onde C_i é a concentração do elemento de interesse na amostra, C_r é a concentração do elemento normalizador r nos sedimentos mais recentes (mais susceptível à contaminação industrial da área) e da era pré-industrial (background). O fator de enriquecimento dos elementos foi calculado baseado no background natural proposto por Luiz-Silva *et al.* (2008).

Neste estudo foi adotado um elemento normalizador, o qual exerce a função de minimizar os efeitos de diferenças de composição mineralógica sobre a composição química dos sedimentos ou de ordem granulométrica (Luiz-Silva *et al.* 2008). Considerou-se o elemento lítio como normalizador devido à sua distribuição uniforme tanto em sedimentos do rio Morrão quanto em outros setores do sistema estuarino de Santos-Cubatão (Luiz-Silva *et al.* 2006).

Os elementos geoquimicamente não anômalos (Li = elemento de referência) foram aqueles cujos fatores de enriquecimento (FE) apresentaram-se inferiores a 3,0 (Luiz-Silva *et al.* 2006), isto é, elementos com até três fatores de enriquecimento foram considerados elementos com distribuição aproximadamente normal. Consequentemente, acima de três fatores, os enriquecimentos foram considerados anômalos.

5.2 Matriz de correlação

A análise da matriz de correlação tem como função medir o grau de variação ou associação entre duas variáveis. Sistemáticamente, em estudos geoquímicos tem sido usada para identificação de fonte de elementos químicos em função do grau (coeficiente de variação) de associação entre as variáveis (Thornton 1983). No presente estudo, as associações entre todos os elementos químicos e entre os elementos químicos e as demais variáveis (granulometria, matéria orgânica, testes ecotoxicológicos e SEM/AVS) foram analisados por meio do coeficiente de correlação de Pearson, que consiste em um método paramétrico. Para isso, foram usados os softwares Statistica e Excel.

5.3 Níveis de referência de contaminação: Nível 1 e Nível 2

As concentrações químicas de alguns elementos foram comparadas com os guias de qualidade de sedimento, conforme CONAMA 454/2012. Esses são importantes na avaliação da qualidade dos sedimentos com relação à concentração dos contaminantes químicos e sua relação com possíveis efeitos tóxicos sobre a biota. O Nível 1 indica o limiar, abaixo do qual não se espera a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica presente; já concentrações acima de Nível 1 possuem alguma possibilidade de causar um efeito tóxico sobre a biota. O Nível 2 representa o nível acima do qual há maior probabilidade da ocorrência de efeito tóxico sobre a biota.

Os valores orientadores do CONAMA 454/2012 adotados no presente estudo têm como referência vários estudos já realizados: ENVIRONMENTAL CANADA (1999); HPA (2011) e Long & Chapman (1985).

5.4 Análises ecotoxicológicas

Testes ecotoxicológicos agudos: foram calculados as médias e os respectivos desvios-padrões para os pontos de amostragem e em seguida a análise de variância (ANOVA—programa Statistica) foi empregada para comparações com a amostra controle. Quando ocorreram diferenças significativas entre as amostras da área de estudo e a amostra controle, o teste Tukey foi empregado a fim de identificar a origem das diferenças.

Testes ecotoxicológicos crônicos: a reprodução dos indivíduos foi interpretada pela soma de copepoditos e náuplios por meio das médias e dos seus respectivos desvios-padrões para cada

sítio de amostragem, e em seguida o teste ANOVA foi adotado para as devidas comparações com a amostra controle.

5.5 Teste com substância de referência

Para avaliar a qualidade analítica do sistema laboratorial em que os testes foram executados, bem como a sensibilidade e “saúde” do organismo-teste, foram realizados ensaios com substância de referência, sem a presença de sedimento, conforme o protocolo ASTM (1992). A substância de referência testada foi o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), para ambos anfípodos e copépodos. No teste com anfípodos, realizaram-se cinco ensaios com concentrações distintas (3,125; 6,25; 12,5; 25 e 50 mg L⁻¹) com a substância de referência. Para cada concentração, foram utilizados 10 anfípodos adultos, excluindo-se fêmeas ovadas. Os ensaios tiveram duração de 48 h. Durante os ensaios, os animais não foram alimentados e foram mantidos sob temperatura controlada em sala climatizada (25 ± 2 °C), iluminação e aeração constantes. Após 48 h, o número de organismos mortos em cada solução foi contado. Os resultados obtidos nos testes com substâncias de referência foram avaliados pelo método estatístico Trimmed Spearman-Kärber. Obteve-se a CL 50-48 h para $K_2Cr_2O_7$, isto é, a concentração letal do agente tóxico que causa imobilidade ou mortalidade, respectivamente, a 50% dos organismos-teste após 48 h e seu intervalo de confiança. Procedimento semelhante foi adotado nos ensaios realizados com os copépodos, porém as concentrações utilizadas de $K_2Cr_2O_7$ foram 1,56; 3,125; 6,25; 12,5; 25 e 50 mg L⁻¹.

6. RESULTADOS

6.1 Características granulométricas dos sedimentos

O analisador de partículas CILAS gerou resultados importantes para os sedimentos do rio Morrão (Anexo 3), revelando as proporções em volume de cada classe granulométrica da Escala de Udden-Wentworth, desde argila ($\leq 4 \mu\text{m}$) até areia média ($500 \mu\text{m}$). É importante destacar que todas as amostras analisadas deste estudo apresentaram poucos fragmentos vegetais (não grãos minerais) retidos nas peneiras de malhas 2000, 1000 e $500 \mu\text{m}$ no procedimento que antecedeu as análises no granulômetro.

Os valores de coeficiente de variação calculados nas amostras compostas em triplicata foram abaixo de 20% em todos os pontos amostrados, mostrando homogeneidade entre as amostras compostas (Anexo 3). As análises indicaram que, ao analisar o volume total de todas as amostras compostas, as partículas inferiores a $500 \mu\text{m}$ eram em sua maioria sílticas (4 a $62,5 \mu\text{m}$), com média de $67,6 \pm 8,09\%$. A fração argila apresentou média de $10,9 \pm 2,36\%$ (intervalo de 6,56 a 14%), enquanto a média de areia foi maior ($21,6 \pm 9,52\%$; intervalo de 13,4 a 45,4%). Em geral, a fração silte foi dominante, com $>60\%$ do volume das amostras, exceto no ponto MP2 (48,1%) que foi o único que apresentou areia em conteúdo próximo aos 48%.

Os valores mostrados acima representam proporções totais de todas as amostras analisadas, porém, foi realizado um estudo individualizado de cada sítio amostrado (Figura 8). Em geral, as maiores frações sílticas foram observadas nos pontos MP6, MP7, MP5, MP10 e MP1 (intervalo de 71,1 a 74,3%). Os pontos MP2 (6,56%) e MP10 (7,89%) apresentaram os menores valores de fração argilosa e o restante dos pontos amostrados, intervalo de 10,6 (MP3) a 14% (MP3). A menor fração arenosa foi encontrada no ponto MP6 (13,4%) e a maior no ponto amostrado MP2 (45,4%).

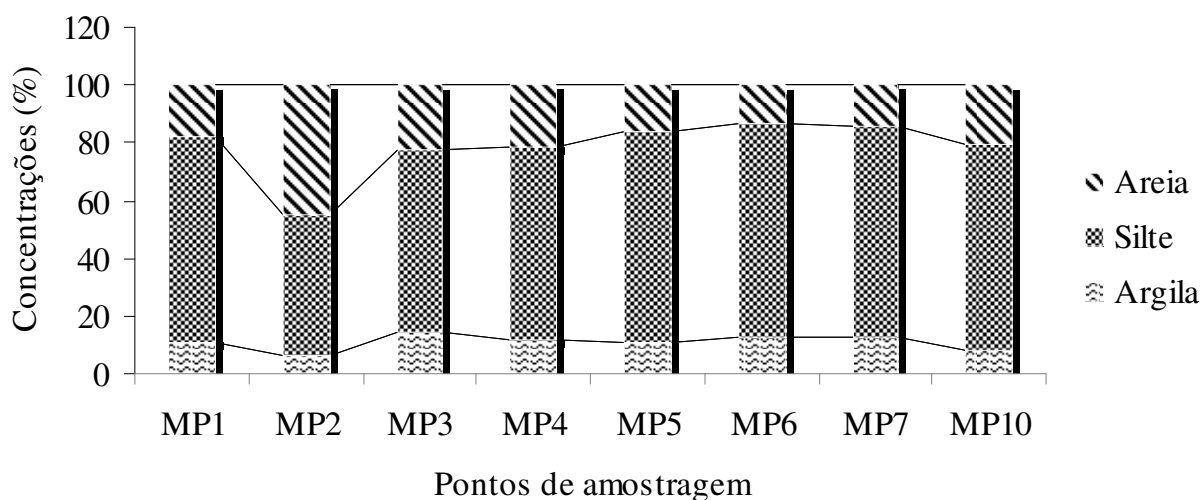


Figura 8. Médias (%) das frações granulométricas de cada sítio amostrado.

6.2 Matéria orgânica

As médias de MO dos pontos de amostragem estão apresentadas na Figura 9. Os pontos MP5, MP6, MP7 e MP10 apresentaram os maiores valores de MO, em média $20,6 \pm 1,16\%$. Em contraste, os pontos MP1, MP3 e MP4 mostraram concentrações mais baixas ($15,8 \pm 2,14\%$) e os menores valores foram verificados no ponto MP2 ($9,40 \pm 0,23\%$).

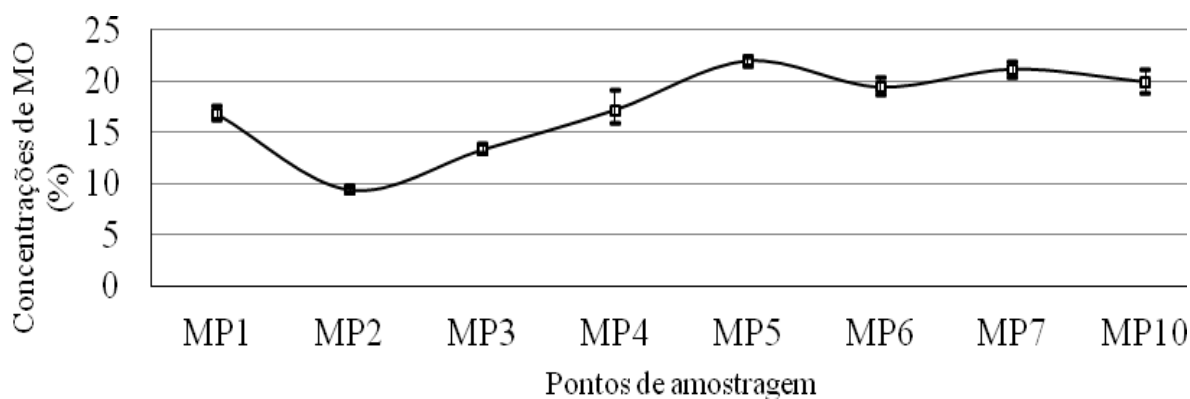


Figura 9. Concentrações de matéria orgânica em sedimentos superficiais do rio Morrão. Valores médios e barras de máximos e mínimos são apresentados.

Os resultados de MO apresentam valores entre 9,15% e 22,3% (Anexo 3), com média geral de $17,4 \pm 4,14\%$. Coeficientes de variação (CV) foram calculados para os resultados das

amostras em triplicata dos oito pontos de coleta (Anexo 3), e os CV foram < 20%. De acordo com Griethuysen *et al.* (2006), resultados de CV com esta ordem de grandeza caracterizam pequenas ou até mesmo ausência de variações significativas dentre a população amostral e o procedimento de amostragem em triplicata mostrou-se eficiente em representar homogeneamente os níveis de MO de cada sítio de coleta.

A correlação de Pearson (Tabela 4) apresentou coeficiente positivo e significativo ($p < 0,05$) entre matéria orgânica e os sedimentos finos, principalmente em relação aos conteúdos de silte ($r = 0,91$), enquanto correlação negativa foi observada em relação à fração arenosa ($r = -0,85$). Este cenário mostra que a matéria orgânica presente nas amostras de sedimento obtidas no rio Morrão está efetivamente correlacionada às frações mais finas, especialmente os siltosos, indicando que o ambiente de baixa energia favorece, portanto a deposição, inclusive de poluentes.

Tabela 4. Correlação de Pearson entre matéria orgânica e frações granulométricas.

	Matéria orgânica	Argila	Silte	Areia
Matéria orgânica	1			
Argila	0,31	1		
Silte	0,91	0,51	1	
Areia	-0,85	-0,68	-0,98	1

Valores significativos em $p < 0,05$ estão em negrito.

6.3 Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial de oxi-redução (Eh)

Os valores de pH e Eh obtidos na água intersticial do sedimento são apresentados no Anexo 3 e na Figura 10. Os valores de pH constatados no presente estudo encontraram-se entre 6,01 e 7,05, com média geral de $6,67 \pm 0,27$ (todas as amostras coletadas) e os resultados de coeficiente de variação calculados (entre 0,23% e 3,79%) nas amostras compostas em triplicata foram abaixo de 20% em todos os pontos amostrados, mostrando homogeneidade entre as amostras (Anexo 3). Os valores de Eh variaram entre -154 e 126 mV, com média geral de $50,5 \pm 67,5$ mV. A variação dos valores de Eh entre as triplicatas mostradas na Figura 10 deve ser

uma consequência da complexidade da solução salina (água do estuário) que pode provocar interferências nas leituras. A determinação do potencial redox não é uma tarefa simples, pois não há procedimentos universalmente aceitos (Naudet *et al.* 2004; Campaner *et al.* 2014). Os valores apresentados neste estudo são tomados como ordens equivalentes de magnitude ao potencial redox real de cada amostra, pois existem limitações metodológicas no que diz respeito à exatidão e precisão na determinação dos valores potenciais redox.

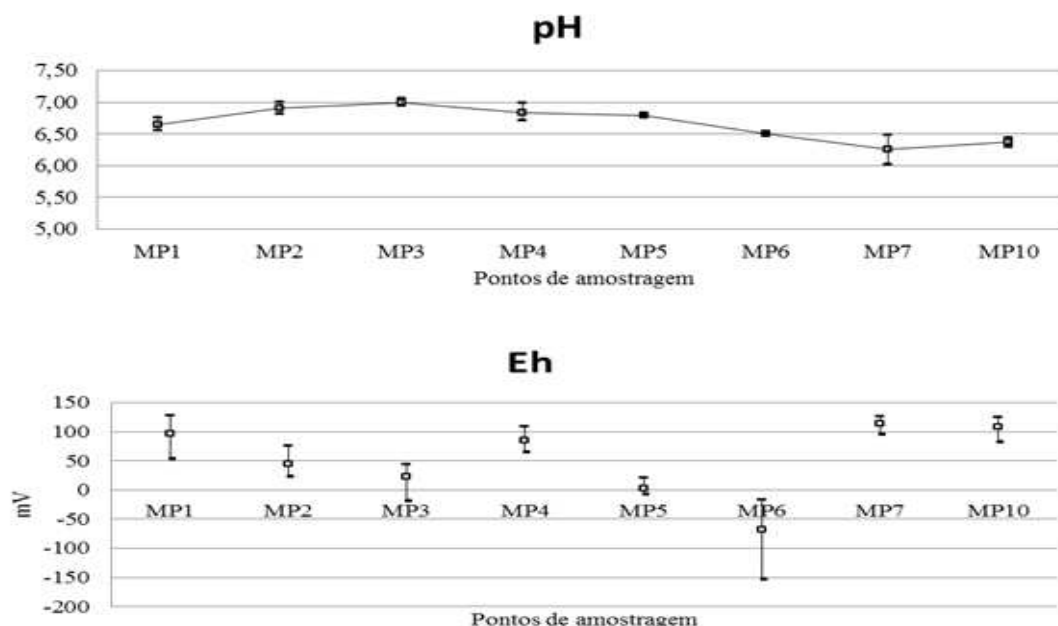
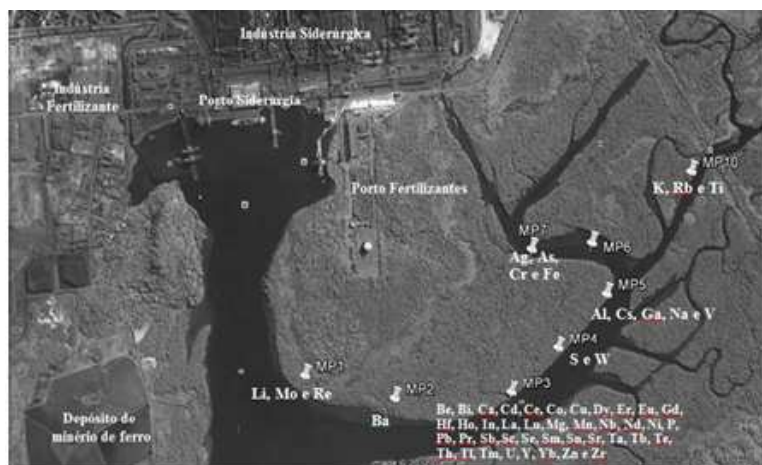


Figura 10. Valores de pH e Eh obtidos na água intersticial do sedimento do rio Morrão. Valores médios e barras de máximos e mínimos são apresentados.

6.4 Concentrações químicas totais de elementos

A Figura 11 apresenta a área amostrada e as maiores concentrações dos elementos químicos obtidas nos sítios amostrados ao longo do rio Morrão. Nota-se que as maiores concentrações dos elementos químicos (*ca.* 69% dos elementos analisados) foram encontradas no sítio MP3. O Anexo 4 apresenta uma tabela com as médias e os desvios-padrões de cada elemento em cada ponto amostrado, para uma melhor visualização dos resultados.



Pontos Amostrados	Elementos químicos
MP1	<u>Li</u> , Mo e Re
MP2	Ba
MP3	<u>Be</u> , <u>Bi</u> , <u>Ca</u> , <u>Cd</u> , <u>Ce</u> , <u>Co</u> , <u>Cu</u> , <u>Dy</u> , <u>Er</u> , <u>Eu</u> , <u>Gd</u> , <u>Hf</u> , <u>Ho</u> , <u>In</u> , <u>La</u> , <u>Lu</u> , <u>Mg</u> , <u>Mn</u> , <u>Nb</u> , <u>Nd</u> , <u>Ni</u> , <u>P</u> , <u>Pb</u> , <u>Pr</u> , <u>Sb</u> , <u>Sc</u> , <u>Se</u> , <u>Sm</u> , <u>Sr</u> , <u>Ta</u> , <u>Tb</u> , <u>Te</u> , <u>Th</u> , <u>Tl</u> , <u>Tm</u> , <u>U</u> , <u>Y</u> , <u>Yb</u> , <u>Zn</u> e <u>Zr</u>
MP4	S e W
MP5	Al, <u>Cs</u> , <u>Ga</u> , Na e V
MP6	-
MP7	<u>Ag</u> , <u>As</u> , Cr e Fe
MP10	K, Rb e Ti

Figura 11. Distribuição dos elementos químicos a partir das maiores concentrações obtidas nos sítios amostrados.

A Figura 12 destaca as menores concentrações dos elementos químicos obtidos nos sítios amostrados. Observa-se que *ca.* 74% dos elementos químicos analisados apresentam menores concentrações no ponto amostrado MP2, pois este é o mais arenoso.

6.4.1 FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

Fatores de enriquecimento (FE) foram calculados para todos os elementos químicos estudados neste trabalho (Figura 13). No Anexo 5, as médias, valores máximos e mínimos estão apresentados por ponto amostral. As médias obtidas dos FE para o elemento P (derivado

possivelmente de rochas fosfáticas, matéria-prima para fertilizantes) mostraram valores extremamente altos, chegando a 37,27. Os valores de FE para o Fe ($2,73 \pm 1,19$) e Mn ($2,34 \pm 1,38$) foram relativamente menores quando comparados com o elemento P, constatando de forma relativa a influência de processo siderúrgico na área de estudo (Luiz-Silva *et al.* 2008).



Pontos Amostrados	Elementos químicos
MP1	Cd, Pb, Sb, Te, Tl, Zn
MP2	Al, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pr, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, T, Tb, Th, Ti, Tm, V, W, Y, Yb e Zr
MP3	-
MP4	Ag, Ba, Li, Rb e Re
MP5	-
MP6	-
MP7	K, Mo e S
MP10	As

Figura 12. Distribuição dos elementos químicos a partir das menores concentrações obtidas nos sítios amostrados.

Os elementos terras raras (ETR) leves (La-Gd) e pesados (Tb-Lu) foram avaliados separadamente e os resultados obtidos mostraram que a maioria de ETR leves (exceto o

elemento La) apresentou FE médio maior que 6. Em ordem decrescente foram: Pr (17,55), Nd (14,18), Ce (13,01), Eu (12,82), Sm (7,59). Já os ETR pesados apresentaram em ordem decrescente os valores médio de FE: Tb (4,01), Y (3,58), Dy (3,49), Tm (3,36), Er (2,12), Ho (1,93) e Sc (1,33). Embora Y e Sc não sejam conceitualmente ETR, alguns autores os colocam neste grupo devido ao comportamento geoquímico semelhante (Abrão 1994). Logo, os elementos com até três fatores de enriquecimento foram considerados elementos com distribuição aproximadamente normal e acima de três fatores, os enriquecimentos foram considerados anômalos.

Os elementos químicos não pertencentes ao grupo dos ETR como Pb, Cd, Th e Zn apresentaram fatores entre 3,0 a 6,0. Já as médias dos menores fatores de enriquecimento encontrados, FE menores ou iguais a 1, são referentes aos elementos: Ag (0,008), Al (0,97) e Ba (0,28). Este último conjunto de elementos pode ser apontado como sem influência de atividades industriais, pelo menos de forma significativa.

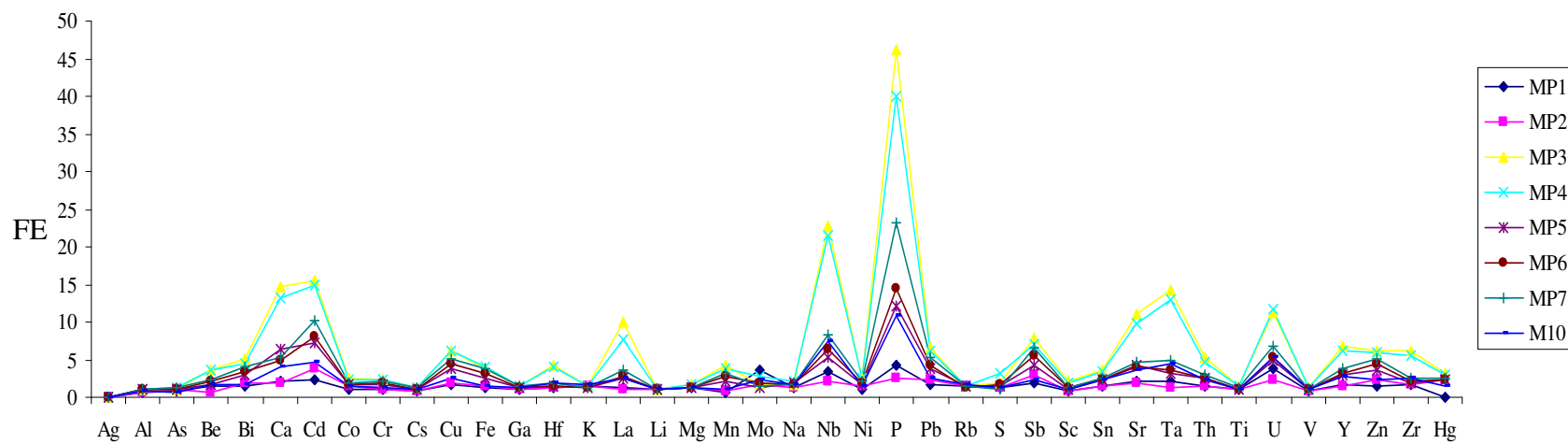


Figura 13. Valores dos fatores de enriquecimento (FE) calculados para todos os elementos químicos investigados nos pontos amostrados.

6.4.2 NÍVEIS DE REFERÊNCIAS DE CONTAMINAÇÃO (NÍVEIS 1 E 2)

Os resultados das comparações das concentrações com os níveis de contaminação (níveis 1 e 2) de alguns elementos químicos (mg kg^{-1}) com base em CONAMA 454/2012 são mostrados na Tabela 5. Foram constatados valores de contaminação excedendo o Nível 1 que sugerem um risco ecotoxicológico potencial causado pela presença desses metais. Os Níveis 1 e 2 foram desenvolvidos para comparação isolada (por elemento), porém em situações em que ocorram múltiplos contaminantes, a probabilidade de ocorrência de efeitos aumenta na medida em que ocorrerem violações do Nível 1 para mais elementos químicos

Tabela 5. Médias (mg kg^{-1}) e desvios-padrões de alguns elementos químicos presentes nas amostras de sedimento coletadas no rio Morrão e seus respectivos valores de Nível 1 e Nível 2 (CONAMA 454/2012). O background da área é baseado em Luiz-Silva *et al.* (2008).

Ponto	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
MP1	9,90±3,82	0,35±0,29	57,5±7,57	23,4±12,0	0,03±0,002	23,9±2,6	35,6±19,1	101±48,9
MP2	8,83±0,97	0,45±0,03	48,3±3,21	21,1±0,12	0,54±0,02	22,3±0,9	41,3±1,82	129±2,14
MP3	9,35±0,65	1,74±0,13	97,0±7,55	64,6±6,72	0,70±0,07	38,4±3,99	107±13,1	320±20,4
MP4	9,63±0,49	1,55±0,19	93,0±7,00	60,1±6,69	0,64±0,05	35,9±2,54	96,2±7,70	287±9,65
MP5	10,2±0,61	0,98±0,08	82,3±3,51	49,3±2,88	0,61±0,05	32,4±1,31	73,8±3,02	228±10,9
MP6	10,4±0,61	1,07±0,04	93,7±1,15	55,9±1,41	0,60±0,04	35,2±0,46	83,1±1,80	268±2,14
MP7	11,6±0,15	1,22±0,04	98,0±2,0	58,1±1,49	0,64±0,03	35,8±0,86	93,4±0,72	280±6,73
MP10	7,57±2,29	0,66±0,21	66,2±7,7	33,9±7,00	0,41±0,003	26,9±2,26	51,3±9,56	150±31,8
Média	9,69	1,00	79,5	45,8	0,52	31,3	72,7	220
Máximo	11,6	1,74	98,0	64,6	0,70	38,4	107	320
Mínimo	7,57	0,35	48,3	21,1	0,03	22,2	35,6	101
Nível 1	19	1,2	81	34	0,3	20,9	46,7	150
Nível 2	70	7,2	370	270	1,0	51,6	218	410
Background da área	14,6±0,8	0,2±0,1	75±2	18,8±0,2	–	27,1±0,6	29,5±3,7	92±5

Valores acima do Nível 1 (limiar) estão destacados em negrito.

A partir dos guias de qualidade de sedimento adotados pela legislação canadense, foi possível observar que os elementos citados apresentaram-se acima do Nível 1 segundo CONAMA 454/2012.

6.5 AVS (sulfetos volatilizáveis por acidificação) e SEM (metais simultaneamente extraídos)

Os resultados dos metais simultaneamente extraídos (SEM) estão apresentados na Figura 14.

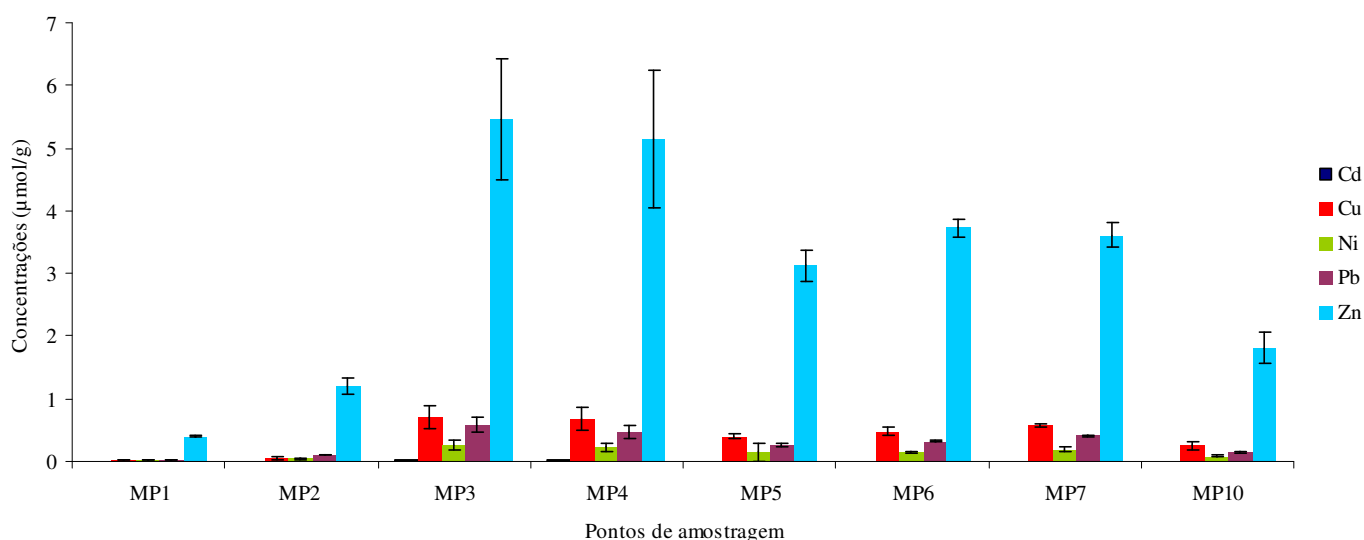


Figura 14. Concentrações (médias) de metais simultaneamente extraídos (SEM) e desvios-padrões (barras) nas amostras de sedimentos superficiais do rio Morroão.

Nota-se que na estação seca, as concentrações dos metais envolvidos no método SEM/AVS foram da ordem $Zn > Cu > Pb > Ni > Cd$. Essa ordem é válida a partir do ponto MP3 em diante. Zinco, cobre e chumbo foram os elementos mais dominantes nos pontos MP3, MP4, MP5, MP6, MP7 e MP10, computando cerca de 90% do somatório dos metais envolvidos nas análises. Já nos pontos MP1 e MP2, a ordem foi $Zn > Pb > Ni > Cu > Cd$, onde o chumbo apareceu com maior predominância quando comparado ao níquel.

A Tabela 6 mostra a matriz de correlação entre matéria orgânica, frações granulométricas e concentração lábeis dos metais, AVS e $\sum SEM$. As relações revelaram que os metais simultaneamente extraídos (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) foram fortemente correlacionados entre si e uma maior afinidade dos mesmos pela fração argilosa (coeficientes de correlação entre 0,67 e 0,77 em $p < 0,05$) foi observada.

Tabela 6. Matriz de correlação entre matéria orgânica, frações granulométricas e concentração lábeis dos metais, AVS e Σ SEM (N=24).

	Matéria orgânica	Argila	Silte	Areia	AVS	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Σ SEM
Matéria orgânica	1										
Argila	0,31	1									
Silte	0,91	0,51	1								
Areia	-0,85	-0,68	-0,98	1							
AVS	0,55	0,11	0,38	-0,35	1						
Cd. SEM	0,19	0,67	0,19	-0,33	0,18	1					
Cu. SEM	0,24	0,77	0,29	-0,44	0,11	0,95	1				
Ni. SEM	0,14	0,69	0,18	-0,32	0,22	0,88	0,89	1			
Pb. SEM	0,06	0,77	0,13	-0,3	0,04	0,94	0,97	0,89	1		
Zn. SEM	0,1	0,73	0,16	-0,32	0,13	0,97	0,97	0,89	0,98	1	
Σ SEM	0,12	0,75	0,17	-0,33	0,12	0,97	0,98	0,9	0,98	0,99	1

Correlações significativas ($p < 0,05$) estão destacadas.

Os resultados (médias) de AVS (Figura 15) mostraram nos pontos MP5, MP6, MP7 e MP10 as maiores concentrações, com elevado valor no ponto MP5 ($41,4 \pm 13,6 \mu\text{mol g}^{-1}$). A menor concentração foi verificada no ponto MP1 ($0,43 \pm 0,06 \mu\text{mol g}^{-1}$).

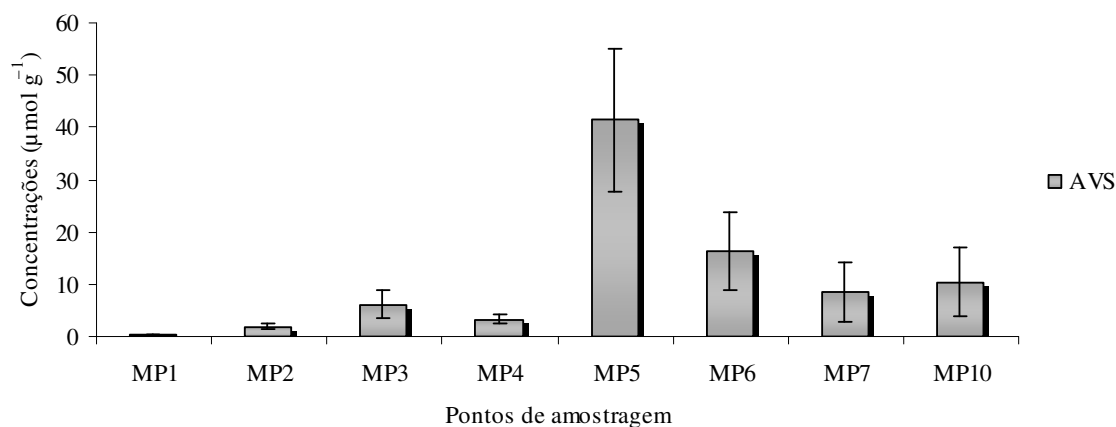


Figura 15. Concentrações (médias) de AVS e desvios-padrões (barras) nos pontos de coleta.

6.5.1 RELAÇÃO SEM/AVS NO SEDIMENTO E O POTENCIAL DE MOBILIDADE DE METAIS

No Anexo 3, encontra-se a razão molar $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ e a diferença $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ para todos os sítios de amostragem estudados, para uma melhor comparação e interpretação dos dados.

A razão $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ foi utilizada e interpretada no presente estudo, sendo que a razão $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$ sugere concentrações de metais nos sedimentos potenciais para causar toxicidade aos organismos, pois se a concentração média de ΣSEM for maior que a concentração média de AVS, efeitos adversos nos organismos expostos geralmente são esperados. Esse quadro pode ocorrer nos pontos MP1, MP3 e MP4. Os sedimentos amostrados dos pontos MP2, MP5, MP6, MP7 e MP10 apresentaram maiores concentrações de AVS e menores de SEM e, portanto, não oferecem risco potencial de toxicidade aos organismos expostos, pelo menos em relação aos metais.

A Figura 16 mostra o somatório das concentrações de metais simultaneamente extraídos ($\Sigma\text{SEM} = \text{Ni, Zn, Pb, Cd e Cu}$) e os sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) nos sítios de amostragem do rio Morrão.

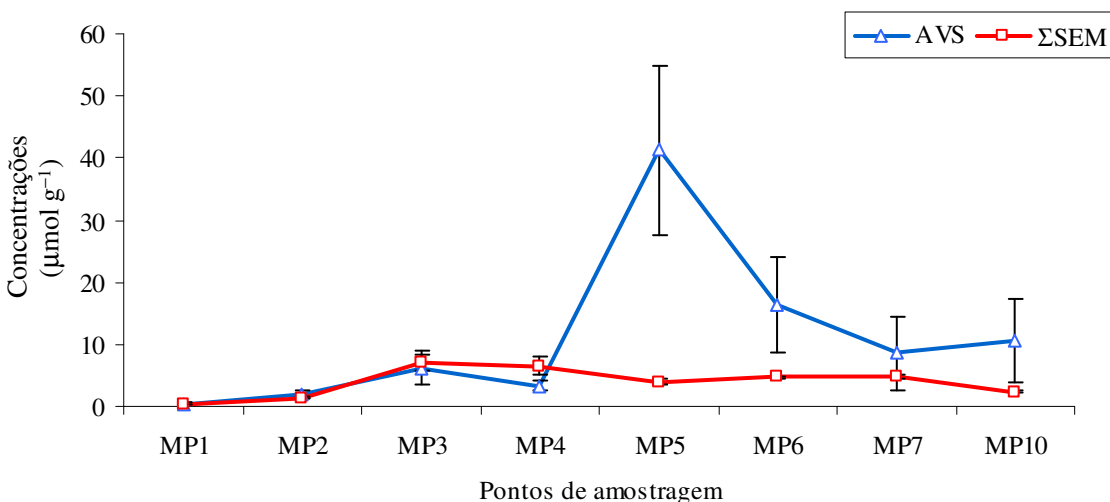


Figura 16. Somatório das concentrações molares de metais simultaneamente extraídos ($\Sigma\text{SEM} = \text{Ni, Zn, Pb, Cd e Cu}$) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e desvios-padrões nos sítios de amostragem do rio Morrão.

A partir do gráfico apresentado (Figura 16), observa-se que a concentração média de AVS é maior que a concentração média de Σ SEM na metade dos pontos amostrados, apresentando maior diferença entre as concentrações nos pontos MP5, MP6, MP7 e MP10. E quando o Σ SEM foi maior que o AVS, a supremacia do primeiro foi pequena. Isso sugere que impactos ou efeitos adversos aos organismos expostos geralmente não são esperados na maior parte dos pontos amostrados na área de estudo, com base nesta técnica de avaliação do potencial de toxicidade dos sedimentos. Deve-se ressaltar que isso diz respeito apenas aos metais analisados quanto ao potencial risco de toxicidade.

6.6 Metais biodisponíveis (lábeis) e totais no sedimento

Os resultados relacionados às concentrações de pelo menos cinco metais avaliados no extrato SEM (frações lábeis), assim como os conteúdos totais destes metais no sedimento do rio Morrão podem ser observados na Tabela 7. Com base nesta tabela, foi possível considerar o agrupamento de três amostras compostas por sítio de amostragem, para propiciar uma melhor análise e interpretação dos resultados. As concentrações totais e lábeis de vários elementos químicos foram expressos em mg kg^{-1} de sedimento seco, conforme Anexos 4 e 6, respectivamente. Em alguns casos, a razão B/T de poucos metais foi superior a 100%. Isso pode ocorrer em elementos com baixas concentrações (Dornfeld 2002) e/ou elementos muito solúveis nas condições analíticas de obtenção da concentração lábil (potencialmente biodisponível). Neste caso, a incerteza relacionada à estimativa da massa seca final da amostra após os procedimentos do método SEM/AVS (incerteza inerente ao método) pode superestimar as concentrações lábeis. De todo modo, quando a razão B/T superou os 100%, essa superação não foi além de 20% na grande maioria das vezes.

No presente estudo, os valores obtidos apresentaram os elementos cádmio, chumbo e zinco mais potencialmente biodisponíveis que cobre e níquel, pois se verificou que esses elementos mostraram a maior porcentagem de biodisponibilidade em relação aos metais totais (Tabela 7).

Tabela 7. Concentrações de alguns metais potencialmente biodisponíveis (B) e totais (T) no sedimento do rio Morrão.

	Cd			Pb			Cu		
	B	T	B/T	B	T	B/T	B	T	B/T
MP1	0,11	0,35	31,43	6,01	35,62	16,87	1,29	23,44	5,50
MP2	0,42	0,45	93,33	21,15	41,33	51,17	3,14	21,05	14,92
MP3	1,63	1,73	94,22	119,72	107,24	111,6*	45,16	64,61	69,90
MP4	1,96	1,55	126,5*	102,22	96,15	106,3*	48,29	60,12	80,32
MP5	1,01	0,98	103,1*	53,39	73,83	72,31	24,38	49,29	49,46
MP6	1,18	1,07	110,3*	66,52	83,14	80,01	30,27	55,85	54,20
MP7	1,32	1,22	108,2*	84,07	93,35	90,06	36,33	58,08	62,55
MP10	0,72	0,66	109,1*	32,93	51,32	64,17	16,90	33,92	49,82

	Ni			Zn		
	B	T	B/T	B	T	B/T
MP1	1,29	23,90	5,40	25,7	101,05	25,43
MP2	2,69	22,23	12,10	79,07	129,23	61,19
MP3	15,35	38,37	40,01	356,91	319,63	~100*
MP4	16,05	35,93	44,67	356,06	286,53	~100*
MP5	7,23	32,40	22,31	197,13	228,10	86,42
MP6	8,74	35,17	24,85	243,76	268,03	90,95
MP7	10,98	35,77	30,70	236,27	279,87	84,42
MP10	6,18	26,88	22,99	113,56	149,63	75,89

* B/T > 100% – valores da fração lábil superaram levemente os valores da fração total.

6.7 Testes ecotoxicológicos

6.7.1 TESTE ECOTOXICOLÓGICO DE SEDIMENTO INTEGRAL COM ANFÍPODOS – TOXICIDADE AGUDA

Os valores obtidos dos parâmetros físico-químicos indicadores da qualidade da água dos recipientes-teste no início e final do experimento estão listados no Anexo 7a. Em geral, os parâmetros durante os experimentos apresentaram concordância com os padrões estabelecidos por Melo & Abessa (2002) para aceitabilidade de testes com *T. viscana*, ou seja, salinidade entre 30 e 36%, pH maior que 7,0, oxigênio dissolvido acima de 3 mg L⁻¹, temperatura de 25 ± 2 °C, e teor de nitrogênio amoniacal abaixo de 10 mg L⁻¹.

As amostras de sedimentos coletados nos pontos MP1, MP4, MP6, MP7 (Figura 17) foram consideradas tóxicas, pois os organismos expostos apresentaram sobrevivências significativamente menores que os expostos ao sedimento controle ($p < 0,05$), sendo inferiores a 53%.

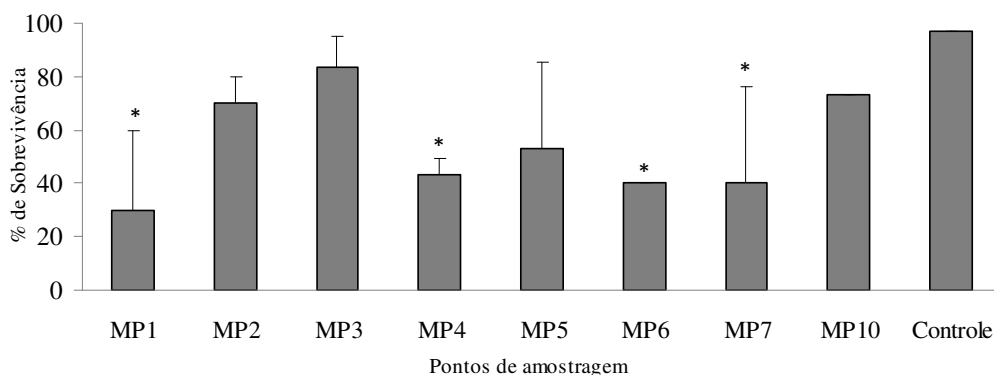


Figura 17. Média e desvios-padrões das três amostras compostas empregadas no teste de toxicidade aguda por ponto amostral. O asterisco designa o ponto que exibiu diferença significativa em relação à amostra controle ($p < 0,05$).

Na Tabela 8 são apresentados os coeficientes da correlação de Pearson entre as variáveis físico-químicas e organismos vivos do anfípodo *Tiburonella viscana* obtidas a partir do teste de toxicidade com sedimento integral. Nenhuma das variáveis físico-químicas apresentou correlação significativa com as médias de organismos vivos obtidas no teste com sedimento integral.

A sensibilidade/saúde dos anfípodos foi estimada pelos testes com substância de referência (Tabela 9). A CL 50-48 h estabelecida para dicromato de potássio foi de $13,99 \text{ mg L}^{-1}$, com adequados limites de confiança inferior e superior de $11,45$ e $16,91 \text{ mg L}^{-1}$. Segundo Abessa & Souza (2003), o valor obtido se encontra dentro da faixa aceitável para a espécie, que vai de $3,68$ a $18,75 \text{ mg L}^{-1}$, e dentro dos valores presentes na carta controle ($5,86$ a $14,83 \text{ mg L}^{-1}$) do Laboratório de Ecotoxicologia da UNESP, em São Vicente-SP. Isto indica que a sensibilidade do lote de organismos usados estava dentro do aceitável.

Tabela 8. Variáveis correlacionadas com os resultados do teste ecotoxicológico agudo e seus respectivos coeficientes de correlação de Pearson.

Variáveis Correlacionadas	Coeficiente de Pearson
Salinidade Inicial	-0,123
Salinidade final	-0,215
pH inicial	0,143
pH final	0,150
Oxigênio dissolvido inicial	-0,092
Oxigênio dissolvido final	0,386
Amônia (mg L ⁻¹) inicial	-0,179
Amônia (mg L ⁻¹) final	-0,065

Tabela 9. Teste de toxicidade de substância de referência (dicromato de potássio) mostrado como número de organismos mortos após 48 h de exposição. O teste foi iniciado com 10 organismos.

Concentração mg L ⁻¹	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Total da mortalidade
3,125	2	1	1	0	2	5
6,25	1	1	1	2	4	9
12,5	7	8	5	2	4	26
25	7	7	6	5	7	32
50	10	10	10	10	10	50

6.7.2 TESTE ECOTOXICOLÓGICO DE SEDIMENTO INTEGRAL COM COPÉPODOS – TOXICIDADE CRÔNICA

Outro bioensaio empregado como parâmetro para avaliar a toxicidade crônica analisou a reprodução do copépodo *Nitocra* sp. em contato com sedimento integral do presente estudo.

De acordo com Lotufo & Abessa (2002), não existe um limite mínimo no número de reprodução nas amostras controle, isto é, até o presente momento não há na literatura informação sobre o número de náuplios/copepoditos por fêmea nos sedimentos controle para que haja a validação dos testes. Os autores afirmam que fêmeas expostas a sedimento controle arenoso produzem uma média de $39,6 \pm 10,8$ náuplios e copepoditos no sedimento controle durante o período de exposição (10 dias).

Outra observação a ser feita é que todas as amostras coletadas apresentaram respostas bem abaixo da média observada para o sedimento controle. Assim, é possível definir que todos os sedimentos testados apresentaram toxicidade (Figura 18), pois todas as amostras coletadas ao longo do rio Morrão apresentaram diferenças significativas na quantidade de prole (soma de náuplios e copepoditos) por fêmea *Nitocra* sp., quando comparadas com o sedimento controle coletado.

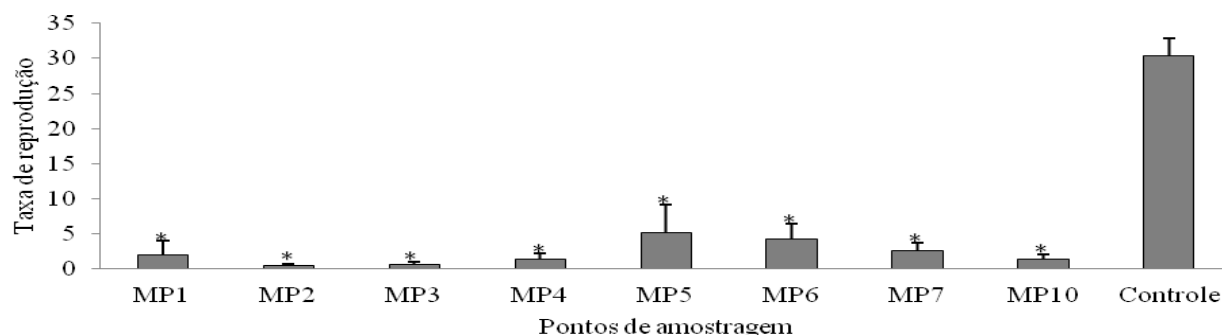


Figura 18. Valores médios e desvios-padrões de prole (náuplios+copepoditos) por fêmea, obtidos a partir das amostras compostas empregadas no teste crônico por ponto amostral. O asterisco designa o ponto que exibiu diferença significativa em relação à amostra controle ($p < 0,05$).

Os parâmetros físico-químicos iniciais e finais (pH, salinidade, oxigênio dissolvido) foram mensurados e estão no Anexo 7b. Na Tabela 10 estão expressos os coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis físico-químicas obtidas na fração aquosa do teste de toxicidade com sedimento integral e a taxa de reprodução dos copépodos bentônicos *Nitocra* sp.

Tabela 10. Variáveis correlacionadas com os resultados do teste ecotoxicológico crônico e seus respectivos coeficientes de correlação de Pearson.

Variáveis Correlacionadas	Coeficiente de Pearson
Salinidade Inicial	-0,098
Salinidade final	0,136
pH inicial	0,120
pH final	-0,118
Oxigênio dissolvido inicial	-0,084
Oxigênio dissolvido final	-0,084
Amônia (mg L ⁻¹) inicial	-
Amônia (mg L ⁻¹) final	-

Observação: Para copépodos a amônia não é um fator crítico.

Nenhuma das variáveis físico-químicas apresentou correlação significativa com as médias de organismos vivos obtidas no teste com sedimento integral.

Os testes ecotoxicológicos agudo e crônico explicados acima apresentaram variabilidade entre as três réplicas obtidas em cada ponto amostral. Esta variação pode ser explicada pelo fato de os ensaios biológicos dependerem de uma série de variáveis individuais e intrínsecas. Portanto, é normal se observar variabilidade entre réplicas, como foi o caso.

7. DISCUSSÃO

7.1 Caracterização do ambiente sedimentar

Os parâmetros físico-químicos encontrados na área de estudo, de modo geral, indicaram um ambiente ligeiramente ácido a neutro (pH entre 6,01 e 7,05). A acidez pode estar relacionada à existência de ácidos húmicos gerados a partir da degradação da matéria orgânica abundante em manguezais (Ponnamperuma 1972), como sugerem os valores de PF entre 9,15 e 22,3% encontrados na área (Figura 9).

Os resultados de Eh (variação entre -154 e 126 mV) nos pontos amostrados indicam ambiente redutor, que são características das regiões de manguezal, onde os sedimentos são ricos em matéria orgânica e mal drenados. Condições de óxido-redução da ordem de 100 a <300 mV são classificadas como subóxicas, em contraste com condições oxidantes (>300 mV) que também podem ocorrer em ambiente de manguezais (Otero *et al.* 2006). Em adição, Lacerda (1994) argumentou que durante o processo de decomposição microbiana da matéria orgânica em manguezais, o oxigênio é consumido rapidamente e, portanto, difundido apenas fracamente no substrato, no qual condições mais redutoras são esperadas.

A maioria dos sedimentos do rio Morrão exibiu um teor acima de 10% de matéria orgânica, exceto a amostra do ponto amostral MP2 (9,4). Saraiva *et al.* (2009) consideram que sedimentos com mais de 10% de matéria orgânica em peso seco como orgânicos, em contraposição aos sedimentos com menos de 10% de matéria orgânica, mais comuns em regiões temperadas. Odum (1977) e Nizoli (2007) supõem que regiões estuarinas apresentem níveis de matéria orgânica que podem alcançar até 25%, aproximadamente.

No presente estudo, além dos elevados teores, variações significativas do conteúdo orgânico dentre os pontos de coleta foram observadas e fortemente relacionadas à granulometria (Figura 19), especialmente aos sedimentos finos (comumente siltosos). Esta situação pode indicar que a matéria orgânica encontra-se finamente particulada, ou adsorvida à fração fina do sedimento, cuja capacidade de adsorção é maior se comparada à areia.

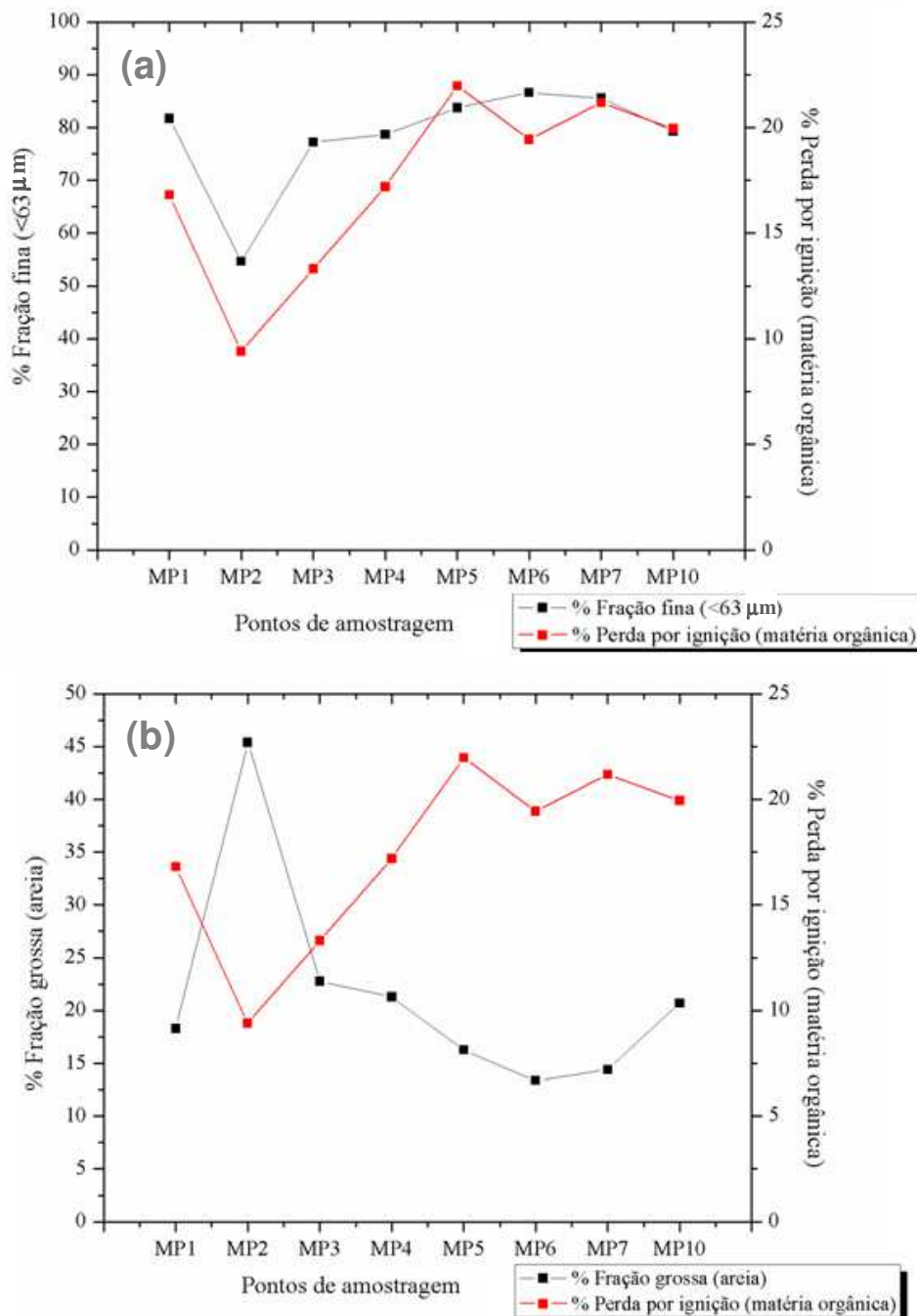


Figura 19. Relação entre matéria orgânica e sedimentos finos (a) e matéria orgânica e fração mais grossa (b) do sedimento.

Os sedimentos do presente estudo apresentaram maiores concentrações molares de AVS e menores de SEM, e isso pode prever a inexistência (ou baixa probabilidade) de biodisponibilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Em geral, a probabilidade de biodisponibilidade

pressupõe mobilidade potencial dos metais do sedimento para a água intersticial (Di Toro *et al.* 1991), o que parece não acontecer favoravelmente nos sedimentos investigados, conforme documentado por Nizoli *et al.* (2013). A possível explicação para este fato é o envolvimento da matéria orgânica sedimentar, abundante na área de estudo, fase importante na fixação de metais aos sedimentos com consequente minimização de sua biodisponibilidade. Normalmente, há uma propensão de íons metálicos carregados positivamente se unirem a sítios negativamente carregados associados à matéria orgânica. McGrath *et al.* (2002) afirmam que essa complexação diminui a disponibilidade de SEM aos organismos. Em contrapartida, a decomposição microbiana da matéria orgânica pode promover a geração de AVS (Griethuysen *et al.* 2006) que realiza papel essencial no controle de metais na interface água-sedimento. Contudo, no presente estudo, observou-se que a concentração de AVS não se correlaciona aos níveis de matéria orgânica nem à porcentagem de frações grossa e fina do sedimento. Griethuysen *et al.* (2006) afirmam que as circunstâncias que conduzem à formação e à permanência de AVS em sedimentos aquáticos são muito complexas, devido às variações sazonal e espacial das propriedades físico-químicas da água intersticial. Talvez por esta razão, encontrou-se ausência de correlação com a matéria orgânica e com as frações granulométricas. A ausência destas correlações também foi verificada em testemunhos coletados no rio Morráo (Nizoli & Luiz-Silva 2009) e em sedimentos coletados na baía de Moreton, Austrália (Burton *et al.* 2005).

7.2 Comportamento dos elementos químicos

A maioria dos metais investigados no presente estudo apresentou concentração mais relacionada com a fração argilosa do sedimento. Diversos estudos sobre o tamanho de partículas sedimentares e sua correlação com metais sugerem que, de fato, frequentemente as concentrações mais elevadas de metais estão incorporadas às partículas mais finas dos sedimentos, isto é, a principal porção dos metais está incorporada nas frações silte e argila (Mudroch & Macknight 1995).

As relações entre as frações de metais totais e lábeis nas amostras investigadas (Figura 20) sugerem aumento do estoque da fração lábil no ambiente, fato relacionado especialmente ao crescimento da introdução antrópica de metais no sistema estuarino.

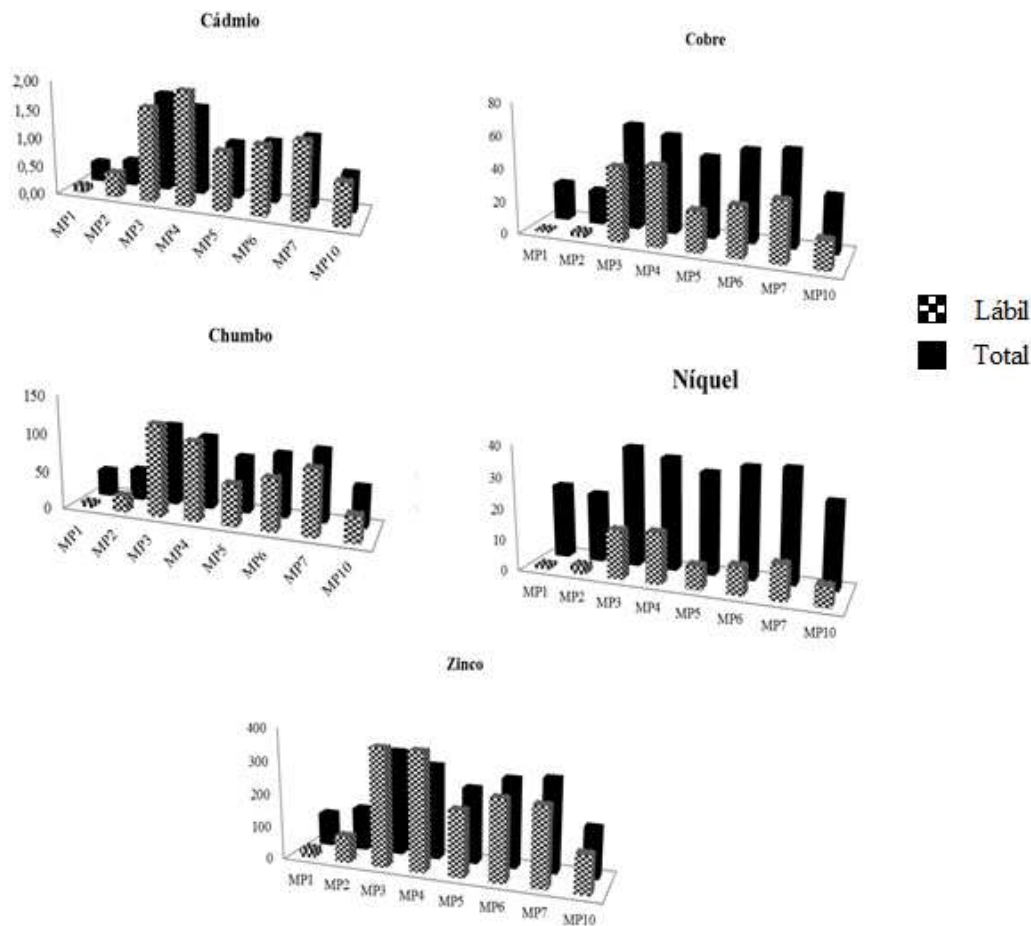


Figura 20. Concentrações (mg kg^{-1}) lábeis (extração HCl 6 M) e totais de alguns elementos químicos em sedimento do rio Morrão.

Isso deve propiciar um maior potencial de solubilidade desses metais para a água intersticial, conforme observado por Gonçalves *et al.* (2012) e Nizoli *et al.* (2013). Entende-se que as frações mais lábeis tendem a se fixar em fases mais estáveis com o avanço da diagênese, consequentemente diminuindo os teores lábeis em relação ao total. Uma situação típica dos ambientes estuarinos redutores, em geral, é mostrada pelo ferro. Esse metal ao entrar no estuário de forma dissolvida deve precipitar como fases diageneticamente instáveis, a exemplo de minerais como mackinawita e greigita (polimorfos de FeS), fases facilmente solúveis em HCl 6 M. Com o avanço da diagênese, essas fases dão lugar à fase diageneticamente estável (pirita, FeS_2), insolúvel em HCl diluído (Allen *et al.* 1993). Berno (2010) observou que os metais com

elevadas contribuições antrópicas nos sedimentos do rio Morrão são mais susceptíveis às flutuações sazonais, possivelmente como resultado da maior solubilidade dos mesmos (fração mais lábeis) em função de variações físico-químicas (pH, Eh e salinidade, especialmente). Marques *et al.* (2002) afirmaram que quando um determinado metal é adicionado antropicamente ao sedimento, provavelmente sua fração lábil será maior do que quando a sua ocorrência é natural.

7.3 Relações entre testes de toxicidade e abordagens químicas empregadas

Os resultados obtidos no presente estudo (Anexo 3) mostraram que todas as amostras de sedimento coletadas nos sítios de amostragem apresentaram sedimentos mal selecionados, com as frações fina (silte e argila) e arenosa com grande variação em seus conteúdos. Esse cenário de variação granulométrica é importante ser ressaltado, pois alguns trabalhos (e.g. Melo 1993, Abessa 1996) confirmaram que variadas composições granulométricas presentes em sedimentos não afetam de forma significativa a sobrevivência dos anfípodos testados no atual trabalho. Os resultados do presente estudo apontaram correlações da sobrevivência dos anfípodos *Tiburonella viscana*, embora não significativas em $p < 0,05$, com tendências inversamente proporcionais à matéria orgânica ($r = -0,33$) e às frações argila ($-0,19$) e silte ($-0,38$). Porém, Anderson *et al.* (2007) obtiveram correlação negativa da matéria orgânica e granulometria (fração fina) com a sobrevivência de anfípodos. A taxa de reprodução dos copépodos bentônicos *Nitocra* sp. também não apresentou correlação com a granulometria e matéria orgânica. Logo, o presente estudo mostrou que as frações granulométricas e o teor de matéria orgânica não exercem controle e não interferem nos testes ecotoxicológicos agudo e crônico.

Os copépodos *Nitocra* sp. apresentaram efeitos bem visíveis em todas as amostras de sedimento testadas, pois todas as amostras coletadas ao longo do rio Morrão apresentaram diferenças significativas na quantidade de prole (soma de náuplios e copepoditos) por fêmea *Nitocra* sp., quando comparadas com o sedimento controle. A explicação para esse fato é que esses organismos testados se alimentam do biofilme presente no sedimento e ingerem partículas de argila e silte presentes no sedimento (episódio concreto ao visualizar os organismos na lupa), de forma similar a outros copépodos harpaticóides (Decho & Fleeger 1988). No trato digestivo, os metais dissolvidos entram em contato com a acidez, levando à liberação dos metais, sua absorção pelas células e a consequente toxicidade. Nessa condição, os organismos tendem a

reunir menos energia (ou gastá-la em processos de depuração) na presença de poluentes, e por isso reduzem a reprodução.

Neste estudo, não foi encontrada nenhuma correlação do método SEM/AVS com a toxicidade, seja na mortalidade dos anfípodos e na reprodução dos copépodos.

O modelo SEM/AVS, como indicativo do potencial de toxicidade, tem revelado apenas os metais como potencialmente tóxicos, enquanto o sulfeto é considerado a fase protetora ou fixadora dos metais nos sedimentos, minimizando a toxicidade dos metais. Entretanto, o estudo sobre a toxicidade dos próprios sulfetos ainda precisa avançar. Segundo diversos autores, durante o processo de aeração, imprescindível para a realização de testes ecotoxicológicos, os sulfetos são oxidados a sulfatos (menor toxicidade), o que dificulta a influência dos sulfetos livres na toxicidade dos organismos analisados (Nilin 2008). O fato de o sulfeto conservar o elemento sorvido na fase sólida do sedimento não significa necessariamente que o sulfeto e os metais não estejam biodisponíveis. Deve-se compreender que biodisponibilidade é a capacidade de absorção de um elemento pela biota exposta em um determinado ambiente (Abessa 2002). Considerando que em um ecossistema existem espécies diferentes, e que para cada uma há muitas vias de exposição, deve-se compreender que os contaminantes potencialmente biodisponíveis incluem as formas solúveis (disponíveis para absorção pela pele ou pelas brânquias) e as que não foram extraídas com ácidos fracos (potencialmente disponíveis pela via alimentar).

Em geral, a relação SEM/AVS é importante para algumas condições nos bioensaios ecotoxicológicos: (1) se a via de exposição para o organismo testado for por difusão (e.g. metais dissolvidos, entrando pelas brânquias, epiderme ou outros órgãos); e (2) ambientes menos sujeitos a grandes variações nas variáveis físico-químicas (e.g: pH, Eh, salinidade e oxigênio dissolvido) (Abessa, comunicação pessoal). Vale ressaltar que muitas espécies bentônicas e demersais, caso dos organismos empregados nos testes agudo (*Tiburonella viscana*) e crônico (*Nitocra* sp.), são exemplos disso. São espécies que apresentam diferentes vias de exposição como: (1) via alimentar; (2) contato dérmico diretamente com a superfície do sedimento e (3) adsorção pela epiderme.

Para melhor esclarecimento das respostas dos testes de toxicidade e do sistema SEM/AVS, é necessário um estudo dos efeitos e das causas da toxicidade de sedimentos por meio da análise comparativa das diferentes abordagens. Na Tabela 11 foi realizada a comparação entre os resultados químicos (metais totais e sua comparação com os Níveis 1 e 2 do CONAMA

454/2012; método SEM/AVS; toxicidade aguda; toxicidade crônica), de forma a avaliar a concordância dos métodos químicos em prever a toxicidade e o resultado observado. Nesta tabela, para o FE, os elementos geoquimicamente não anômalos (Li = elemento de referência) foram inferiores a 3,0. Portanto, acima de três fatores, os enriquecimentos foram tratados como anômalos.

A Tabela 11 pode auxiliar a constatar que a abordagem SEM/AVS indicou três amostras (MP1, MP3 e MP4) que poderiam ser tóxicas. Para a toxicidade crônica comprovada por organismos, a relação SEM/AVS realmente não a previu adequadamente. Porém para a toxicidade aguda, houve concordância do método SEM/AVS em cinco das oito amostras testadas, o que sugere um poder razoável desta relação para prever toxicidade aguda, pois quanto maior a disponibilidade de sítios de sulfetos para aprisionamento dos metais, menor a toxicidade observada. De fato, Di Toro *et al.* (1991) observaram que quanto maior a concentração de AVS em relação ao SEM presente no sedimento, menor mortalidade de anfípodas.

Por outro lado, a comparação dos metais totais com Nível 1 (Tabela 11) sugere que sete das oito amostras de sedimento são potencialmente tóxicas, e por isso teve alta concordância com a toxicidade crônica (oito de oito amostras foram tóxicas). Esse é outro ponto que fica claro no presente estudo: enquanto a relação SEM/AVS prevê razoavelmente toxicidade aguda, a excedência de Nível 1 (nível de referência de contaminação) segundo CONAMA 454/2012 prevê muito bem toxicidade crônica.

Este estudo mostrou que as toxicidades aguda e crônica não concordam consistentemente com a elevação dos valores do FE. A toxicidade aguda, por exemplo, não ocorreu necessariamente em concentrações mais altas de metais, enquanto os efeitos crônicos ocorreram em todas as amostras. Em geral, a toxicidade crônica possivelmente possui relação com o fato de que os copépodos podem se expor aos metais presentes na água intersticial via difusão ou por ingestão de sedimentos e/ou matéria orgânica, aos quais os elementos químicos estão associados. Portanto, a concentração total de metal é mais indicativa da toxicidade crônica e a concentração lábil é parcialmente relacionada com a toxicidade aguda.

Tabela 11. Análise qualitativa das diferentes abordagens utilizadas no estudo (fator de enriquecimento, FE; Nível 1 e Nível 2 segundo CONAMA 454/2012; relação SEM/AVS; testes de toxicidades aguda e crônica).

Ponto amostrado	Metais totais	FE	Σ SEM/AVS	Toxicidade aguda	Toxicidade crônica
MP1	Toxicidade possível	Moderada	Toxicidade possível	Presente	Presente
MP2	Toxicidade possível	Moderada	Toxicidade impossível	Ausente	Presente
MP3	Toxicidade possível	Alta	Toxicidade possível	Ausente	Presente
MP4	Toxicidade possível	Alta	Toxicidade possível	Presente	Presente
MP5	Toxicidade possível	Moderada	Toxicidade impossível	Ausente	Presente
MP6	Toxicidade possível	Moderada	Toxicidade impossível	Presente	Presente
MP7	Toxicidade possível	Considerável	Toxicidade impossível	Presente	Presente
MP10	Toxicidade impossível	Moderada	Toxicidade impossível	Ausente	Presente

Como já mencionado, os resultados apresentados no presente estudo não revelam a causa da toxicidade do sedimento. Várias classes químicas podem estar envolvidas na toxicidade observada. Para uma análise criteriosa da qualidade ambiental, foi utilizado como base de comparação os valores citados pela Agência de Proteção Ambiental Americana – USEPA (Thomas 1987). Na proposta os sedimentos são classificados em três categorias: não poluído, moderadamente poluído e altamente poluído. Baseado nas concentrações dos elementos

químicos (Tabela 12), os sedimentos do presente estudo foram classificados como moderados a altamente poluídos para a maioria dos metais.

Tabela 12. Concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos e classificação dos sedimentos do rio Morrão como não poluído (NP), moderadamente poluído (MP) e altamente poluído (AP), de acordo com a proposta de Thomas (1987).

Elemento	NP	MP	AP	Concentração observada	Classificação
Cádmio	–	–	>6	0,35–1,74	–
Cromo	25	25–70	>70	48,3–98,0	MP/AP
Cobre	25	25–50	>50	21,1–64,6	NP/AP
Ferro	17000	17000–25000	>25000	41933–108300	AP
Chumbo	40	40–60	>60	35,6–107	NP/AP
Manganês	300	300–500	>500	355–1528	MP/AP
Mercúrio	1	–	>1	0,03–0,70	NP
Níquel	20	20–50	>50	22,3–38,4	MP
Zinco	90	90–200	>200	101–319	MP/AP

A Tabela 12 revela que há muitas substâncias contaminantes presentes no sedimento do rio Morrão, sendo assim impossível atribuir a uma única substância a causa da toxicidade observada (Rice *et al.* 1995). De acordo com Swartz *et al.* (1981, 1991), a toxicidade é bastante correlacionada à natureza e diversidade da contaminação química. Por exemplo, um único ou vários contaminantes que ocorram em concentração alta podem causar efeito tóxico, mas diferentes contaminantes em concentrações baixas também poderiam causar toxicidade por efeito somatório.

De acordo com Reish (1993), ensaios de toxicidade aguda indicam, por exemplo, que o potencial tóxico do zinco é menor do que de outros metais, como Cd, Pb, Hg e Ni. Outra observação importante é que o Zn exibe um potencial tóxico bastante semelhante ao do chumbo (Hagopian-Schlekat *et al.* 2001). O zinco em altas concentrações pode causar efeito crônico sobre o metabolismo de peixes e invertebrados aquáticos. Já o chumbo pode causar mortalidade

em copépodos bentônicos quando presente em altas concentrações (Hagopian-Schlekat *et al.* 2001).

Segundo Bertoletti *et al.* (1992), as baixas concentrações de cádmio são capazes de gerar modificação fisiológica e morte dos anfípodos (Reish 1993). Estudos sugerem que concentração acima de $1,04 \text{ mg kg}^{-1}$ de cádmio no sedimento comprometem a capacidade de enterramento de 50% de anfípodos expostos às amostras (Kemp & Swartz 1988). Hagopian-Schlekat *et al.* (2001) observaram que o níquel presente no sedimento mostrou maior toxicidade que o zinco, chumbo, cádmio nos copépodos bentônicos marinhos expostos.

As abordagens químicas utilizadas no presente estudo nem sempre conseguem medir tudo o que há no ambiente, nem estimar as rotas de exposição e as interações; a toxicidade sofre interferências dos fatores sedimentares e varia em função das vias de exposição preferenciais para cada espécie de organismos testados. Por mais que se complementem, as duas abordagens juntas nem sempre fecham a questão. Long *et al.* (1998) e McGrath *et al.* (2002) sugeriram que concentrações químicas (Níveis 1 e 2 do CONAMA 454/2012) e características do sedimento (SEM/AVS) são métodos válidos para predizer a toxicidade do sedimento. Por outro lado, a caracterização ecotoxicológica deve fazer parte dos parâmetros de qualidade dos sedimentos, pois é o único meio de prenunciar o resultado final da interação dos contaminantes existentes em uma amostra. Estes por sua vez podem apresentar interação entre si, e consequentemente potencializar (ou inibir) os efeitos tóxicos.

Os ensaios ecotoxicológicos apresentam limitações, sendo que uma delas é a impossibilidade de simular as condições naturais de campo. Assim, não se pode descartar que durante manipulação das amostras, algumas modificações nas condições físico-químicas originais dos sedimentos ocorram e, consequentemente, isso pode alterar algumas espécies químicas. Mudanças do nível de oxidação, dos potenciais quelantes, nas interações dos contaminantes com a matriz inorgânica e nas águas intersticiais são esperadas. Nesse sentido, os testes ecotoxicológicos são empregados quando se pensa no princípio de prevenção, ou seja, se uma determinada amostra apresenta algum risco potencial para a biota exposta (Abessa 2002).

8. CONCLUSÃO

O estudo apresentou uma explicação satisfatória sobre a avaliação de um risco ecológico sobre a biota exposta, considerando-se primeiramente uma fonte primária, no caso os efluentes industriais enriquecidos de metais introduzidos nos sedimentos, através de atividades antrópicas; 2º o caminho ou a deposição desses elementos químicos; 3º a contaminação, consequência de altas concentrações; 4º a exposição (estimada pelo método SEM/AVS, excedência de Nível 1 segundo CONAMA 454/2012); e por último, os efeitos potenciais sobre receptores biológicos (toxicidades aguda e crônica).

As amostras de sedimento coletados no rio Morrão apresentaram toxicidade aguda em alguns pontos amostrados e crônica em todos os bioensaios realizados e os dados sobre a geoquímica do sedimento do estuário do rio Morrão enfatizaram a contribuição das fontes industriais no enriquecimento de metais nos sedimentos, que estão presentes em concentrações que podem produzir efeitos tóxicos em organismos aquáticos.

O estudo revelou que os resultados dos testes de toxicidade concordam parcialmente com o método SEM/AVS. Os resultados de toxicidade crônica discordam dos resultados de FE, e por outro lado, concordam consideravelmente com a avaliação por meio dos critérios do CONAMA 454/2012 (Nível 1).

9. REFERÊNCIAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 1987. *Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Norma ABNT-NBR 9898.
- Abessa D.M.S. 1996. Testes de toxicidade de sedimentos da região de Santos-SP Brasil, (24S,46W), utilizando o anfípodo escavador *Tiburonella viscana* (Crustacea-Platyischnopidae) Thomas & Barnard (1983). Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- Abessa D.M.S., Sousa E.C.P.M., Rachid B.R.F., Mastroi R.R. 1998. Use of the burrowing amphipod *Tiburonella viscana* as tool in marine sediments contaminant assessment. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **41**: 225-230.
- Abessa D.M.S. 2002. Avaliação da qualidade de sedimentos do sistema estuarino de Santos, SP. Brasil. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- Abessa D.M.S. & Sousa E.C.P.M. 2003. Sensivity of the amphipod *Tiburonella viscana* (Platyischnopidae) to $K_2Cr_2O_7$. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **56**: 53-55.
- Abessa D.M.S., Souza E.C.P.M., Tomassi L.R. 2006. Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. *Revista de Geologia*, **19**: 253-261.
- Abrão A. 1994. Química e Tecnologia das Terras-Raras. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 218 pp.
- Allen H.E, Fu G., Deng B. 1993. Analysis of acid- volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**: 1441-1453.
- Aldredge A.L. & King J.M. 1980. Effects of moonlight on the vertical migration patterns of demersal zooplankton. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **44**: 133-156.
- Almeida F.F.M & Carneiro C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**: 135-150.
- Anderson B., Hunt J., Phillips B., Thompson B., Lowe S., Taberski K., Carr R.S. 2007. Patterns and trends in sediment toxicity in the San Francisco Estuary. *Environmental Research*, **105**: 145-155.
- Ankley G.T., Berry W.J., Di Toro D.M., Hansen D.J., Hoke R.A., Mount D.R., Reiley R.C., Swartz R.C., Zarba C.S. 1996. Use of equilibrium partitioning to establish sediment quality

- criteria for nonionic chemicals: a reply to Iannuzzi. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **16**: 1019-1024.
- Araújo M.M.S. & Nascimento I. 1999. Testes ecotoxicológicos marinhos: análises de sensibilidade. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, **2**: 41-47.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). 1992. Standard guide for conducting 10 days static sediment toxicity tests with marine and estuarine amphipods. In: *Annual Book of ASTM Standards-section 11: water and environmental technology*, E 1367-90. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, p.: 1083-1115.
- Berno L. 2010. Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações granulométricas de sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Bertoletti E., Nipper M.G., Magalhães N.P. 1992. A precisão de testes de toxicidade com *Daphnia*. *Ambiente*, **6**: 55-59.
- Bianchi T.S. 2007. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford University Press Inc., New York, 706 pp.
- Boden A.B.S. 2010. Geoquímica de sedimentos de fundo e parâmetros físico-químicos da bacia do Rio Morirão, região do estuário de Cubatão: implicações sobre contaminação industrial. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- 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.
- Burton E.D, Phillips I.R., Hawker D.W. 2005. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **50**: 589-595.
- Braga E.S., Bonetti C.V.D.H., Burone L., Bonetti Filho J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system—Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **40**: 165-173.
- Bjornberg T.K.S. 1981. Copepoda. In: Boltovskoy D. (ed.). *Atlas del Zooplankton del Atlântico Sudoccidental y Métodos de Trabajo con el Zooplankton Marino*. INIDEP, Mar del Plata, p.: 587-679.

- Campaner V.P., Luiz-Silva W., Machado W. 2014. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, Southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **86** (2), no prelo.
- Castilhos Z.C., Rodrigues S., Rodrigues A.P.C., Villas-Boas R.C., Siegel S., Veiga M.M., Beinhoff C. 2006. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, **368**: 320-325.
- CETESB. 1979. Poluição das Águas no Estuário e Baía de Santos. v. 1. Relatório Técnico. CETESB, São Paulo, 71pp.
- CETESB. 1981. Metais pesados na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. CETESB, São Paulo, 231 pp.
- CETESB. 1989. Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP). Relatório Técnico. CETESB, São Paulo, 28 pp.
- CETESB. 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. CETESB, São Paulo, 141 pp.
- CONAMA. 2012. Resolução 454 de 01 de novembro de 2012. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 18 pp.
- Chapman P.M. & Long E.R. 1983. The use of bioassays as part of a comprehensive approach to marine pollution assessment. *Marine Pollution Bulletin*, **14**: 81-84.
- Chapman P.M., Ho T.K., Munns Jr. R.W., Solomon K., Weinstein M.P. 2002. Issues in sediment toxicity and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, **44**: 271-278.
- Decho A.W. & Fleeger J.W. 1988. Ontogenetic feeding shifts in the meiobenthic harpacticoid copepod *Nitocra lacustris*. *Marine Biology*, **97**: 191-197.
- Dias J.C., Lima W.N. 2004. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. Revista Científica da UFPA. Disponível em: http://www.cultura.ufpa.br/rcientifica/ed_anteriores/pdf/ed_04_jcd.pdf. Acessado em 15 dez 2013.
- Di Toro D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R. 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**: 1441-1453.

- Dornfeld C.B. 2002. Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP). Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ENVIRONMENT CANADA. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary tables. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acessado em 15 jun 2013.
- Fagnani E. 2009. Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na Bacia do rio Jundiá – SP. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas.
- Fagnani E., Guimarães J.R., Mozeto A.A., Fadini P.S. 2011. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. *Química Nova*, **34**: 1-11.
- Fagnani E., Guimarães J.R., Mozeto A.A., Grassi M.T., Fadini P.S. 2012. Controle da qualidade na determinação potenciométrica de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) utilizando adições de padrão. *Química Nova*, **35**: 832-836.
- Förstner U. 1982. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiologia*, **91**: 269-284.
- Faure G. 1998. *Principles and applications of geochemistry*. Prentice Hall, Upper Sanddle River.
- Fukumoto M.M. 2007. Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na suscetibilidade magnética dos sedimentos. Tese de Doutorado, Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo.
- Giesy J.P., Rosiul C.J., Graney R.L., Henry M.G. 1990. Benthic invertebrate bioassays with toxic sediment and pore water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**: 233- 248.
- Goldenstein L. 1965. Cubatão e sua área industrial. In: Azevedo, A. (ed.) *A Baixada Santista: aspectos geográficos*. Edusp, São Paulo, v.4, p.: 11-65.
- 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. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **84**: 427-441.
- Grant J.A. 1986. The isocon diagram: a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, **81**: 1976-1982.

- Hagopian-Schlekat T., Chandler G.T., Shaw T.J. 2001. Acute toxicity of five sediment-associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*. *Marine Environmental Research*, **51**: 247-264.
- 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.
- 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.
- 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. *Journal of Paleolimnology*, **25**: 101-110.
- HPA – Hamburg Port Authority. 2011. Assessment criteria for dredged material with special focus on the North Sea Region. Disponível em: <http://www.sednet.org>. Acessado em 22 fev 2012.
- Johnscher-Fornasaro G. & Zagatto P.A. 1985. Utilização da comunidade bentônica como indicador da qualidade de rios da região de Cubatão. In: ABES, Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, Anais, p. 8.
- Kemp P.F. & Swartz R.C. 1988. Acute toxicity of interstitial and particle-bound cadmium to a marine infaunal amphipod. *Marine Environmental Research*, **26**: 135-153.
- Kristosch G.C. 2003. Ecologia alimentar, abundância e sazonalidade de Charadriidae e scolopacidae (Aves, Charadriiformes) em áreas poluídas na Baixada Santista-SP. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista.
- Klumpp A., Domingos B.M., Klumpp G. 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertilizer industries at Cubatão, Brazil. *Science of the Total Environment*, **192**: 219-228.
- Lacerda L.D. 1994. Biogeoquímica de metais pesados e ecossistemas de manguezal. Tese (Professor Titular), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.
- Lamparelli C.C. 1998. Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo.

- Lamparelli M.L., Costa M.P., Prósperi V.A., Bevilacqua J.E., Araújo R.P.A., Eysink G.G.L., Pompéia S. 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. CETESB, São Paulo, 178 pp.
- Laporte L.F. 1975. Ambientes antigos de sedimentação. Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo.
- Leeuwen C.J van. 1988. Short-term toxicity testing. In: Kruijf H.A.M., Zwart D., Ray P.K., Viswanathan P.N. (eds.) *Manual on aquatic ecotoxicology*. Allied Publishers, New Delhi, p.: 108-112.
- Lombardi J.V. 2007. Fundamentos de toxicologia aquática. Instituto de Pesca – SP. Disponível em: http://www.aquicultura.br/conceitos_fundamentais.htm. Acessado em mar 2013.
- Long E.R. & Chapman P.M. 1985. A sediment quality triad: measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound. *Marine Pollution Bulletin*, **16**: 405-15.
- Long E.R., Buchman M.F., Bay S.M., Breteler R.J., Carr R.S., Chapman P.M., Hose J.E., Lissner A.L., Scott J., Wolfe D.A. 1990. Comparative evaluation of five toxicity tests with sediments from San Francisco Bay and Tomales Bay, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **9**: 1193-1214.
- Long E.R., MacDonald D.D., Cabbage J.C., Ingersoll C.G. 1998. Predicting the toxicity of sediment-associated trace metals with simultaneously extracted trace metal: acid-volatile sulfide concentrations and dry weight-normalized concentrations: a critical comparison. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**: 972-974.
- Lotufo G.R., Abessa D.M.S. 2002. Testes de toxicidade com sedimento total e água intersticial estuarinos utilizando copépodos bentônicos. In: Nascimento I.A, Sousa E.C.P.M, Nipper M. (eds.) *Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações para o Brasil*. Artes Gráficas e Industriais, São Paulo, p.: 151-162.
- 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.

- 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. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **19**: 1490-1500.
- McGrath J.A., Paquin P.R., Di Toro D.M. 2002. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments. *International Council on Mining and Metals*, **10**: 1-7.
- 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.
- Machado W., Luiz-Silva W., Sanders C.J., Patchineelam S.R. 2008. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, **99**: 1239-1334.
- Magalhães D.P. & Ferrão Filho A.S. 2008. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*, **12**: 355-388.
- Marques J.C., Graça M.A., Pardal M.A. 2002. Introducing the Mondego river basin. In: Pardal M.A., Marques J.C., Graça M.A.S. (eds.) *Aquatic ecology of the Mondego river basin. Global importance of local experience*. Imprensa da Universidade, Coimbra, p.: 7-12.
- Matamet F.R.M. 2007. Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos–Cubatão (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Matos R.H.R. 2002. Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos–Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista.
- Melo S.L.R. 1993. Testes de toxicidade com sedimentos marinhos- adaptação de metodologia para o anfípodo escavador *Tiburonella viscana*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- Melo S.L.R. & Abessa D.M. S. 2002. Testes de toxicidade com sedimentos marinhos utilizando anfípodos. In: Nascimento I.A., Sousa E.C.P.M., Nipper M.G. (eds.) *Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil*. Artes Gráficas e Indústria Ltda, São Paulo. p.: 163-178.

- Morais R.D. 2009. Avaliação da qualidade dos sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá. Dissertação de Mestrado, Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná.
- Mortatti J., Bonassi J.A., Lopes R.A., Nolasco M.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 Tietê (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **22**: 105-113.
- Mudroch A. & Macknight S.D. 1995. Handbook of techniques for aquatic sediments sampling. *Aquatic Toxicology*, **33** (1): 90-92.
- Nascimento A., Smith D.H, Pereira S.A, Sampaio de Araújo M.M, Silva M.A, Mariani A.M. 2000. Integration of varying responses of different organisms to water and sediment quality at sites impacted and not impacted by the petroleum industry. *Journal Aquatic Ecosystem Health and Management*, **3**: 449-458.
- Naudet V., Revil A., Rizzo E., Botterro J-Y, Bégassat P. 2004. Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations. *Hydrology and Earth System Sciences*, **8**: 8-22.
- Nilin J. 2008. Avaliação da qualidade do sedimento do estuário do rio Ceará. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Pesca, Universidade Federal do Ceará.
- 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, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Nizoli E.C. 2013. 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. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- 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**: 11-25.
- Nordstrom D. K. & Wilde F.D. 1998. Reduction-oxidation potential (electrode method). In: Wilde F.D., Radtke D.B., Gibbs J., Iwatsubo, R.T. (eds.). *National field manual for the*

- collection of water-quality data: Field measurements*. USGS–TWRI, p.: 3-20. Disponível em: <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>. Acessado em nov. 2012.
- Odum E. P. 1977. *Ecologia*. Pioneira, São Paulo. 434 p.
- Oliveira M.L.J., Vidal-Torrado P., Otero X.L., Ferreira J.R. 2007. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. *Química Nova*, **30**: 519-524.
- 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.
- Peterson G.S, Ankley G.T., Leonard E.N. 1996. Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**: 2147-2155.
- Ponnamperuma F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, **24**: 29-96
- Por F.D. 1994. *Guia ilustrado do manguezal brasileiro*. Instituto de Biociências da USP, São Paulo, 82 pp.
- Power E.A. & Chapman P.M. 1992. Assessing sediment quality. In: Burton G.A. (ed.) *Sediment toxicity assessment*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, p.: 1-17.
- Plaa G.L. 1982. Present status: toxic substances in the environment. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, **60**: 1010-1016.
- Prósperi V.A. 2002. Comparação de métodos ecotoxicológicos na avaliação de sedimentos marinhos e estuarinos. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia São Carlos, Universidade Estadual Paulista.
- Ramade F. 1977. *Écotoxicologie*. Masson, Paris.
- Rand G.M. 1980. *Introduction to environmental toxicology*. Elsevier, North Holland, N. Y.
- Reish D.J. 1993. Effects of metals and organic compounds on survival and bioaccumulation in two species of marine gammaridean amphipod, together with a summary of toxicological research on this group. *Journal of Natural History*, **27**: 781-794.
- Rice C.A., Plesha P.D., Casillas E., Misitano D.A. Meador J.P. 1995. Growth and survival of three marine invertebrate species in sediments from the Hudson-Raritan Estuary, New York. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**: 1931-1940.

- Rodrigues S.K. 2010. Avaliação ecotoxicológica dos sedimentos superficiais da Baía de Guaratuba–PR. Trabalho de Conclusão de Curso, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.
- Rossetti D.F. 2008. Ambientes estuarinos. In: Silva A.J.C.L.P., Aragão M.A.N.F., Magalhães A.J.C. (eds.) *Ambientes de sedimentação siliciclástica do Brasil*. Beca/BALL edições Ltda., São Paulo, p.: 195-211.
- Ruppert E.E., Fox R.S., Barnes R.D. 1996. *Zoologia dos invertebrados*. 6. ed. Editora Roca, São Paulo.
- Saraiva V.K., Nascimento M.R.L., Palmieri H.E.L., Jacomino V.M.F. 2009. Avaliação da qualidade de sedimentos – estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. *Química Nova*, **32**: 1995-2002.
- Silvério P.F, Fonseca A.L, Botta- Paschoal C.M.R., Mozeto A.A. 2005. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, **8**: 313-322.
- Straalen N.M., Donker M.H., Vijver M.G., Gestel C.A.M. 2005. Bioavailability of contaminants estimated from uptake rates into soil invertebrates. *Environmental Pollution*, **136**: 409-417.
- Swartz R.C., Schults D.W., Ditsworth G.R., Deben W.A., Cole F.A., 1981, Sediment toxicity, contamination, and benthic community structure near ocean disposal sites. *Estuaries*, **19**: 258.
- Swartz R.C., Schultz D.W., Lamberson J.O., Ozretich R.J., Stull J.K. 1991. Vertical profiles of toxicity, organic carbon, and chemical contaminants in sediment cores from the Palos Verdes Shelf and Santa Monica Bay, California. *Marine Environmental Research*, **31**: 215-225.
- Thomas R.L. 1987. A protocol for the selection of process-oriented remedial options to control in situ sediments contaminants. Ecological effects of in situ sediments contaminants. *Hydrobiology*, **149**: 247-258.
- Tommasi L.R. 1979. Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP). Tese de Livre-Docência, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.
- Thornton I. 1983. *Applied environmental geochemistry*. Academic Press, London.
- Truhaut R. 1977. Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **1**: 151-173.

- USEPA-United States Environmental Protection Agency. 1991. Remediation of contaminated sediments. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acessado em 20 jan 2013.
- USEPA-United States Environmental Protection Agency. 1999. Introduction to contaminated sediments. EPA-823-F-99-006. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acessado em 20 jan 2013.
- USEPA-United States Environmental Protection Agency. 2000. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. EPA-600-R-99-064. Disponível em: <http://nepis.epa.gov>. Acessado em 20 jan 2013.
- Griethuysen C. van, Lange H.J. de, Heuij M. van der, Bies S.C., Gillissen F., Koelmans A.A. 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater foodplain lakes. *Applied Geochemistry*, **21**: 632-542.
- Zagatto P.A. & Bertoletti E. 2006. *Ecotoxicologia aquática – Princípios e aplicações*. 1 ed.. Editora Rima, São Paulo.
- 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.
- Windom H.L. 1992. Contamination of the marine environment from land-based sources. *Marine Pollution Bulletin*, **25**: 32-36.

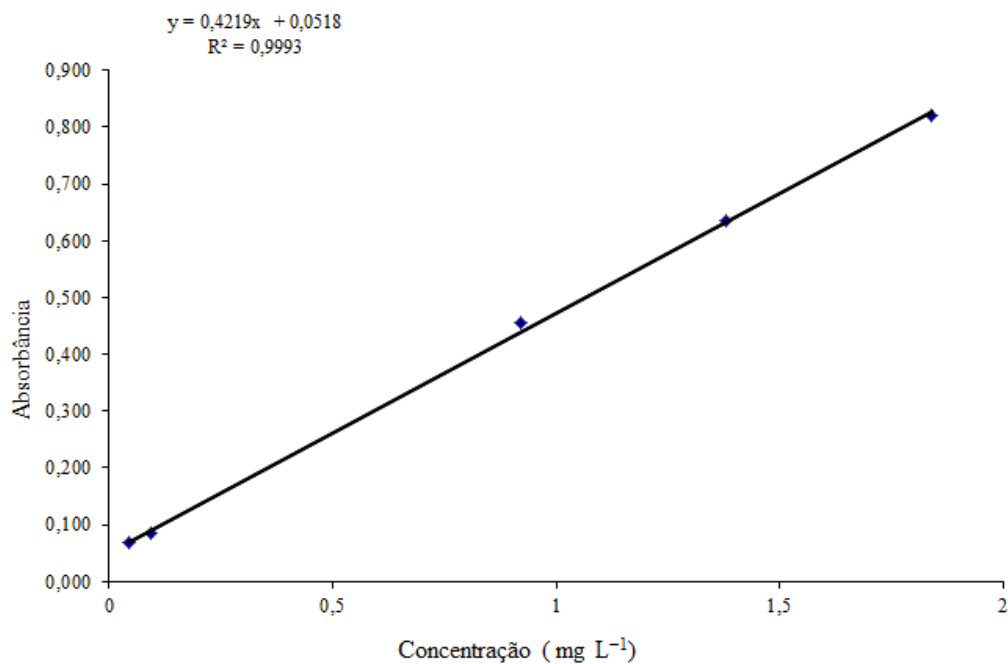
10. ANEXOS

Anexo 1. Concentrações de alguns elementos químicos em materiais de referência STD OREAS24P e STD OREAS45C (padrões internos de *Acme Analytical Laboratories*). Todos os resultados encontram-se próximos aos valores esperados.

Elementos químicos	Valor esperado	Valor observado	Recuperação (%)	Valor esperado	Valor observado	Recuperação (%)
	STD	STD		STD	STD	
	OREAS24P	OREAS24P		OREAS45C	OREAS45C	
Al	5,57	5,83	104,7	7,59	7,32	96,4
Ca	0,11	0,15	136,4	0,482	0,49	101,7
Cu	50,49	52	103,0	620	631	101,8
Cd	7,40	7,53	101,8	0,15	0,19	126,7
Cr	193	196	101,6	962	1016	105,6
Fe	7,40	7,53	101,8	18,33	18,33	100,0
K	0,68	0,70	102,9	0,36	0,36	100,0
Mg	4,05	4,17	103,0	0,25	0,27	108,0
Mn	1086	1100	101,3	1100	1086	98,7
Na	2,514	2,34	105,7	0,097	0,105	108,2
P	0,146	0,136	93,2	0,051	0,054	105,9
Pb	3,21	2,9	90,3	24	27,80	115,8
Ni	147	141	95,9	333	333	100,0
Zn	128	119	93,0	83	92,6	111,6
Zr	142,9	141	98,7	169,7	183,8	108,3

Anexo 2. Valores de calibração (enxofre) do método SEM/AVS obtidos de uma solução de sulfeto padrão e a resultante curva de calibração logo abaixo.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância
0	0,045
0,046	0,068
0,092	0,086
0,92	0,455
1,38	0,634
1,84	0,821



Anexo 3. Valores de pH e Eh (mV) obtidos em água intersticial de amostras de sedimento, além de granulometria (argila, silte e areia, em %), matéria orgânica (MO em %) e concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$) obtidas por extração com HCl 6 M de metais simultaneamente extraídos (SEM=Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) e sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) em amostras sedimentares do rio Morrão. Algumas relações como ΣSEM , $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ e $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$ também são mostradas.

Amostra	pH	Eh	Argila	Silte	Areia	MO	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	ΣSEM	AVS	$\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$	$\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}$
MP1R1	6,67	126,18	10,76	70,23	19,02	16,66	0,0009	0,02	0,02	0,03	0,38	0,45	0,44	1,03	0,01
MP1R2	6,75	111,60	10,69	72,10	17,21	16,14	0,0008	0,02	0,02	0,03	0,40	0,47	0,37	1,29	0,11
MP1R3	6,54	53,25	10,32	71,02	18,65	17,60	0,0009	0,02	0,02	0,03	0,42	0,50	0,49	1,03	0,01
Média	6,65	97,01	10,59	71,12	18,29	16,80	0,0009	0,02	0,02	0,03	0,40	0,47	0,43	1,12	0,04
D.P	0,11	38,59	0,24	0,94	0,96	0,74	0,0001	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,06	0,15	0,06
C.V (%)	1,59	39,8	2,23	1,32	5,23	4,40	6,66	0,00	0,00	0,00	5,00	5,32	13,9	13,4	133
MP2R1	6,93	75,04	6,25	46,89	46,86	9,15	0,004	0,04	0,05	0,1	1,06	1,25	1,5	0,84	-0,25
MP2R2	7,00	34,46	6,43	49,44	44,13	9,62	0,003	0,08	0,05	0,11	1,27	1,52	2,58	0,59	-1,06
MP2R3	6,81	22,46	7,01	47,88	45,11	9,43	0,005	0,02	0,03	0,1	1,3	1,46	1,7	0,86	-0,24
Média	6,91	43,99	6,56	48,07	45,37	9,40	0,004	0,05	0,04	0,10	1,21	1,41	1,93	0,76	-0,52
D.P	0,10	27,55	0,40	1,29	1,38	0,24	0,001	0,03	0,01	0,01	0,13	0,14	0,57	0,15	0,47
C.V (%)	1,39	62,6	6,05	2,67	3,05	2,52	25,0	65,5	26,7	5,59	10,8	10,1	29,8	19,7	-91,1
MP3R1	7,00	43,12	15,08	63,84	21,09	13,16	0,020	0,74	0,27	0,58	5,57	7,18	3,83	1,87	3,34
MP3R2	7,05	-18,72	12,47	61,99	25,54	13,86	0,010	0,51	0,19	0,45	4,43	5,6	9,31	0,6	-3,72
MP3R3	6,94	42,30	14,53	63,81	21,66	12,90	0,010	0,88	0,33	0,7	6,37	8,3	5,44	1,52	2,86
Média	7,00	22,23	14,03	63,21	22,76	13,31	0,013	0,71	0,26	0,58	5,46	7,03	6,19	1,33	0,83
D.P	0,06	35,47	1,38	1,06	2,42	0,50	0,006	0,19	0,07	0,13	0,97	1,36	2,82	0,66	3,94
C.V (%)	0,79	159	9,81	1,68	10,6	3,73	43,3	26,3	26,7	21,7	17,9	19,3	45,5	49,3	477
MP4R1	6,98	84,44	11,63	68,33	20,04	19,19	0,02	0,64	0,24	0,43	4,68	6	2,87	2,09	3,12
MP4R2	6,70	64,23	11,81	66,32	21,87	15,89	0,02	0,88	0,28	0,6	6,39	8,17	2,84	2,88	5,33
MP4R3	6,83	107,38	11,62	66,39	21,99	16,48	0,01	0,52	0,16	0,38	4,35	5,42	4,21	1,29	1,22
Média	6,84	85,35	11,69	67,01	21,30	17,19	0,017	0,68	0,23	0,47	5,14	6,53	3,31	2,09	3,22
D.P	0,14	21,59	0,11	1,14	1,09	1,76	0,01	0,18	0,06	0,12	1,10	1,45	0,78	0,80	2,06
C.V (%)	2,05	25,3	0,91	1,70	5,13	10,2	34,6	27,0	27,0	24,5	21,3	22,2	23,7	38,1	63,8
MP5R1	6,80	-6,94	10,82	73,02	16,16	22,30	0,01	0,37	0,1	0,24	2,91	3,64	30,34	0,12	-26,7
MP5R2	6,80	20,01	10,87	72,25	16,88	21,40	0,01	0,38	0,05	0,26	3,07	3,76	37,19	0,1	-33,42
MP5R3	6,77	-6,94	11,39	72,87	15,74	22,22	0,01	0,45	0,3	0,28	3,41	4,45	56,61	0,08	-52,16
Média	6,79	2,04	11,03	72,71	16,26	21,97	0,01	0,40	0,15	0,26	3,13	3,95	41,38	0,10	-37,43
D.P	0,02	15,56	0,32	0,41	0,58	0,50	0,00	0,04	0,13	0,02	0,26	0,44	13,63	0,02	13,19
C.V (%)	0,26	761	2,86	0,56	3,55	2,27	0,00	10,9	88,2	7,69	8,16	11,1	32,9	20,0	-35,3
MP6R1	6,50	-153,96	12,26	74,16	13,58	18,66	0,01	0,42	0,12	0,31	3,56	4,43	24,90	0,18	-20,46
MP6R2	6,49	-18,10	12,25	74,41	13,35	20,38	0,01	0,55	0,16	0,32	3,75	4,79	13,82	0,35	-9,03
MP6R3	6,52	-31,82	12,55	74,25	13,20	19,25	0,01	0,46	0,16	0,33	3,87	4,83	10,34	0,47	-5,51
Média	6,50	-67,96	12,35	74,27	13,38	19,43	0,01	0,48	0,15	0,32	3,73	4,68	16,35	0,33	-11,67
D.P	0,02	74,79	0,17	0,13	0,19	0,87	0,00	0,07	0,02	0,01	0,16	0,22	7,60	0,15	7,82
C.V (%)	0,23	110,1	1,38	0,17	1,43	4,50	0,00	14,0	15,8	3,13	4,19	4,70	46,5	43,7	-67,0

Anexo 3. (continuação)

Amostra	pH	Eh	Argila	Silte	Areia	MO	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	ΣSEM	AVS	ΣSEM/AVS	ΣSEM-AVS
MP7R1	6,48	95,50	12,76	72,63	14,62	21,37	0,01	0,58	0,16	0,4	3,48	4,63	6,68	0,69	-2,06
MP7R2	6,01	125,14	13,03	72,33	14,64	20,29	0,01	0,54	0,24	0,41	3,84	5,04	15,03	0,34	-9,99
MP7R3	6,30	120,00	12,90	73,11	13,99	21,88	0,01	0,6	0,17	0,41	3,52	4,71	3,8	1,24	0,91
Média	6,26	113,55	12,90	72,69	14,42	21,18	0,010	0,57	0,19	0,41	3,61	4,79	8,50	0,76	-3,71
D.P	0,24	15,84	0,14	0,39	0,37	0,81	0,00	0,03	0,04	0,01	0,20	0,22	5,83	0,45	5,63
C.V (%)	3,79	14,0	1,05	0,54	2,56	3,83	0,00	5,33	22,9	1,42	5,46	4,53	68,6	60,0	-152
MP10R1	6,39	116,19	7,77	71,31	20,92	19,86	0,01	0,22	0,08	0,14	2,04	2,48	13,55	0,18	-11,07
MP10R2	6,43	124,40	7,50	70,74	21,76	21,10	0,01	0,21	0,1	0,16	1,84	2,31	15,09	0,15	-12,78
MP10R3	6,29	82,70	8,40	72,20	19,40	18,87	0,01	0,33	0,09	0,15	1,56	2,14	2,76	0,77	-0,62
Média	6,37	107,76	7,89	71,42	20,69	19,94	0,010	0,25	0,09	0,15	1,81	2,31	10,47	0,37	-8,16
D.P	0,07	22,09	0,46	0,74	1,20	1,12	0,00	0,07	0,01	0,01	0,24	0,17	6,72	0,35	6,58
C.V (%)	1,13	20,5	5,85	1,03	5,78	5,60	0,00	26,3	11,1	6,67	13,3	7,36	64,2	95,4	-80,7

Anexo 4. Concentrações (mg kg⁻¹ ou % quando informada) multielementares em sedimentos do rio Morrão, além de média e desvio padrão (D.P.) por ponto amostral em triplicata. N.A.: não analisado.

	MP1R1	MP1R2	MP1R3	Média	D.P.	MP2R1	MP2R2	MP2R3	Média	D.P.	MP3R1	MP3R2	MP3R3	Média	D.P.
Ag	0,055	0,062	0,206	0,108	0,085	0,093	0,117	0,084	0,098	0,017	N.A.	N.A.	N.A.	–	–
Al (%)	4,68	4,81	6,94	5,48	1,27	4,08	3,96	4,21	4,08	0,13	5,65	5,65	5,59	5,63	0,03
As	12,4	11,8	5,5	9,9	3,8	8,6	8,0	9,9	8,8	1,0	9,4	8,7	10,0	9,4	0,7
Ba	73	87	94	85	11	234	177	238	216	34	75	69	60	68	7
Be	2	2	4	3	1	2	1	0	1	1	6	4	6	5	1
Bi	0,42	0,36	0,54	0,44	0,09	0,44	0,40	0,45	0,43	0,03	1,18	1,01	1,27	1,15	0,13
Ca (%)	0,37	0,38	1,26	0,67	0,51	0,46	0,52	0,47	0,48	0,03	3,82	2,83	3,43	3,36	0,5
Cd	0,22	0,16	0,68	0,35	0,29	0,46	0,47	0,42	0,45	0,03	1,78	1,59	1,84	1,74	0,13
Ce	69,8	69,1	413	184	198	105	101	106	104	2,8	1186	972	1402	1187	215
Co	9,1	9,7	12,1	10,3	1,59	9,8	9,6	10,3	9,9	0,36	16	15,5	17,6	16,4	1,1
Cr	55	52	66	58	8	46	47	52	48	3	96	90	105	97	8
Cs	4,8	5,2	6,7	5,6	1,0	4,6	4,4	4,7	4,6	0,2	5,5	5,8	5,6	5,6	0,2
Cu	16,3	16,8	37,3	23,4	12	21,2	21	21	21,1	0,12	65,2	57,6	71	64,6	6,72
Dy	3,1	3,1	9,7	5,3	3,8	4,1	3,4	3,6	3,7	0,4	20,6	16,4	23,1	20,0	3,4
Er	1,5	1,5	3,5	2,2	1,2	1,6	1,4	1,4	1,5	0,1	5,9	4,9	6,3	5,7	0,7
Eu	1,1	1,1	7,5	3,2	3,7	1,5	1,4	1,5	1,5	0,1	19,5	15,5	22,6	19,2	3,6
Fe (%)	3,77	3,71	5,35	4,28	0,93	4,14	4,25	4,19	4,19	0,06	10,4	9,63	10,7	10,2	0,55
Ga	16,6	17,3	23,4	19,1	3,8	14,3	13,4	15,0	14,2	0,8	19,2	18,7	20,8	19,6	1,1
Gd	4,00	4,15	17,0	8,38	7,46	4,50	4,60	5,70	4,93	0,67	39,4	30,8	45,4	38,5	7,34
Hf	2,22	2,26	4,28	2,92	1,18	2,38	2,21	2,24	2,28	0,09	6,71	5,99	7,18	6,63	0,60
Hg	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,54	0,53	0,56	0,54	0,02	0,62	0,74	0,75	0,70	0,07
Ho	0,6	0,6	1,4	0,9	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,0	2,8	2,2	2,9	2,6	0,4
In	0,11	0,07	0,15	0,11	0,04	0,10	0,08	0,07	0,08	0,02	0,25	0,21	0,32	0,26	0,06
K (%)	1,58	1,69	2,16	1,81	0,31	1,60	1,61	1,63	1,61	0,02	1,35	1,50	1,31	1,39	0,10
La	31,7	31,5	190,6	84,6	91,8	52,9	50,6	52,8	52,1	1,3	475	396	657	509	134
Li	60,4	65,8	58,3	61,5	3,9	48,5	45,9	50,0	48,1	2,1	45,0	48,3	42,7	45,3	2,8
Lu	0,2	0,3	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,5	0,5	0,6	0,5	0,1
Mg (%)	0,98	1,01	0,94	0,98	0,03	0,77	0,76	0,79	0,77	0,02	1,01	1,04	1,03	1,03	0,02
Mn	280	281	510	357	133	350	350	365	355	8,66	1581	1371	1633	1528	139
Mo	13,8	9,75	2,52	8,70	5,72	2,78	2,91	3,23	2,97	0,23	2,89	2,56	2,94	2,80	0,21
Na (%)	1,25	1,25	1,42	1,30	0,10	0,92	0,91	0,90	0,91	0,01	1,20	1,22	1,27	1,23	0,03
Nb	12,5	12,8	86,6	37,3	42,7	17,4	17,7	18,8	18,0	0,7	186	164	214	188	24,9
Nd	27,3	27,7	195	83,3	96,6	43,4	42,6	45,0	43,7	1,2	509	414	645	523	116
Ni	22,3	22,5	26,9	23,9	2,6	22,3	21,3	23,1	22,2	0,9	39,0	34,1	42,0	38,4	4,0
P (%)	0,03	0,03	0,62	0,23	0,34	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	1,81	1,54	2,03	1,79	0,25
Pb	24,1	25,1	57,7	35,6	19,1	41,1	39,6	43,3	41,3	1,82	107	94,1	120	107	13,1
Pr	7,9	8,2	59,3	25,1	29,6	13,6	13,2	13,9	13,6	0,4	144	118	152	138	17,7
Rb	90,9	97,3	131	106	21,3	93,5	90,9	92,8	92,4	1,4	84,0	96,9	83,7	88,2	7,6
Re	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
S (%)	2,84	2,61	1,74	2,40	0,58	1,84	1,91	2,00	1,92	0,08	2,41	2,38	2,58	2,46	0,11
Sb	0,65	0,51	0,88	0,68	0,19	0,85	0,83	0,93	0,87	0,05	2,15	1,89	2,31	2,12	0,21
Sc	8,7	9,2	13,4	10,4	2,6	7,7	7,1	7,8	7,5	0,4	20,1	17,1	22,6	19,9	2,8
Se	2,20	1,65	2,10	1,98	0,29	2,00	1,00	2,80	1,93	0,90	4,60	4,20	6,10	4,97	1,00
Sm	5,6	4,9	29,7	13,4	14,1	7,4	6,9	7,9	7,4	0,5	70,1	57,4	82,4	70,0	12,5
Sn	3,10	3,15	6,50	4,25	1,95	3,20	3,20	3,10	3,17	0,06	7,00	6,60	7,50	7,03	0,45
Sr	85	92	280	152	111	109	116	111	112	3,61	645	522	666	611	78
Ta	0,9	0,9	5,2	2,3	2,5	1,2	1,2	1,1	1,2	0,1	12,1	9,8	13,9	11,9	2,1
Tb	0,7	0,7	2,4	1,3	1,0	0,9	0,7	0,8	0,8	0,1	5,4	4,4	6,4	5,4	1,0
Te	0,00	0,00	0,06	0,02	0,03	0,05	0,06	0,10	0,07	0,03	0,36	0,08	0,35	0,26	0,16
Th	11,8	11,7	30,1	17,9	10,6	13,3	12,4	13,4	13,0	0,6	45,9	40,8	50,8	45,8	5,0
Ti (%)	0,39	0,42	0,50	0,44	0,06	0,36	0,35	0,37	0,36	0,01	0,46	0,46	0,47	0,46	0,01
Tl	0,63	0,65	1,08	0,79	0,26	0,99	1,06	1,09	1,05	0,05	1,44	1,33	1,45	1,41	0,07
Tm	0,2	0,2	0,4	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,7	0,6	0,7	0,7	0,1
U	12,9	10,8	21,3	15,0	5,6	7,3	7,0	7,5	7,3	0,3	32,2	29,6	37,8	33,2	4,2
V	67,0	70,5	71,0	69,5	2,2	52,0	48,0	55,0	51,7	3,5	67,5	65,0	69,0	67,2	2,0
W	1,0	1,1	1,3	1,1	0,2	1,2	1,0	1,1	1,1	0,1	1,5	1,3	1,5	1,4	0,1
Y	15,1	15,1	38,1	22,8	13,3	15,9	14,9	16,3	15,7	0,7	66,1	59,1	77,4	67,5	9,2
Yb	1,3	1,4	2,4	1,7	0,6	1,3	1,2	1,3	1,3	0,1	3,7	3,2	3,9	3,6	0,4
Zn	71,3	74,4	158	101	48,9	127,0	131,0	130,0	129,0	2,1	321	299	339	320	20,4
Zr	76,7	77,9	173	109	55,4	86,0	80,0	85,0	84,0	3,3	300	268	328	299	29,9

Anexo 4. (continuação)

	MP4R1	MP4R2	MP4R3	Média	D.P.	MP5R1	MP5R2	MP5R3	Média	D.P.	MP6R1	MP6R2	MP6R3	Média	D.P.
Ag	NA	NA	NA	—	—	0,249	0,176	0,207	0,211	0,037	0,372	0,204	0,336	0,304	0,088
Al (%)	5,6	5,77	5,74	5,70	0,09	7,54	6,87	7,40	7,27	0,35	6,86	7,18	6,99	7,01	0,16
As	9,3	10,2	9,4	9,6	0,5	10,3	9,5	10,7	10,2	0,6	9,7	10,8	10,7	10,4	0,6
Ba	51	66	52	56	8	95	144	85	108	32	77	101	81	86	13
Be	5	6	3	5	2	3	3	3	3	0	4	3	3	3	1
Bi	0,98	1,03	0,84	0,95	0,10	0,83	0,75	0,80	0,79	0,04	0,85	0,89	0,87	0,87	0,02
Ca (%)	2,98	3,18	2,37	2,84	0,42	1,05	3,06	1,11	1,74	1,14	1,26	1,30	1,34	1,30	0,04
Cd	1,50	1,76	1,40	1,55	0,19	0,91	0,97	1,06	0,98	0,08	1,10	1,03	1,08	1,07	0,04
Ce	1000	1095	662	919	228	318	297	322	312	14	386	345	372	368	21
Co	15,3	15,6	13,6	14,8	1,08	13,2	12,5	13,0	12,9	0,4	14,1	13,2	14,0	13,8	0,5
Cr	90	101	88	93	7	82	79	86	82	4	93	95	93	94	1
Cs	5,4	5,3	5,5	5,4	0,1	6,9	6,2	6,9	6,7	0,4	6,6	6,5	6,7	6,6	0,1
Cu	61	66,3	53	60,1	6,7	51,2	46,0	50,7	49,3	2,9	54,2	56,7	56,7	55,9	1,4
Dy	16,6	17,6	12,5	15,6	2,7	8,4	8,3	9,0	8,6	0,4	9,2	8,7	9,3	9,1	0,3
Er	4,7	4,9	4,0	4,5	0,5	3,1	2,7	3,2	3,0	0,3	3,4	3,3	3,5	3,4	0,1
Eu	15,5	16,4	10,7	14,2	3,1	5,7	5,3	5,9	5,6	0,3	6,8	6,5	6,8	6,7	0,2
Fe (%)	10,6	9,95	9,59	10,1	0,54	8,09	7,3	8,16	7,85	0,48	9,65	9,98	10,1	9,91	0,24
Ga	18,8	19,1	18,4	18,8	0,4	23,1	20,3	22,7	22,0	1,5	21,4	20,7	21,8	21,3	0,6
Gd	33,0	34,5	22,0	29,8	6,83	13,2	12,4	12,8	12,8	0,4	15,1	14,6	14,6	14,8	0,3
Hf	6,03	6,27	5,37	5,89	0,47	2,93	2,70	3,01	2,88	0,16	2,91	2,85	2,92	2,89	0,04
Hg	0,59	0,68	0,66	0,64	0,05	0,67	0,56	0,60	0,61	0,05	0,57	0,60	0,65	0,60	0,04
Ho	2,2	2,4	1,8	2,1	0,3	1,3	1,2	1,3	1,3	0,1	1,4	1,3	1,5	1,4	0,1
In	0,20	0,23	0,21	0,21	0,02	0,13	0,11	0,16	0,13	0,03	0,12	0,15	0,15	0,14	0,02
K (%)	1,33	1,35	1,45	1,38	0,06	1,53	1,38	1,49	1,47	0,08	1,40	1,42	1,47	1,43	0,04
La	406	436	273	372	86,5	163	151	168	161	8,7	172	160	173	168	7,5
Li	41,5	43,6	43,1	42,7	1,1	56,2	51,8	55,9	54,6	2,5	52,4	53,3	55,4	53,7	1,5
Lu	0,5	0,5	0,4	0,5	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	0,4	0,4	0,3	0,4	0,1
Mg (%)	0,89	0,95	0,85	0,90	0,05	0,99	0,89	1,00	0,96	0,06	0,94	0,98	0,95	0,96	0,02
Mn	1282	1360	1201	1281	80	920	817	912	883	57,3	1132	1177	1145	1151	23,2
Mo	5,83	3,77	3,68	4,43	1,22	2,78	2,63	2,98	2,8	0,18	3,47	3,73	4,69	3,96	0,64
Na (%)	1,53	1,43	1,37	1,44	0,08	1,60	1,50	1,65	1,58	0,07	1,41	1,51	1,46	1,46	0,05
Nb	173	194	136	168	29,2	51,3	50,6	56,3	52,7	3,1	61,0	58,2	66,3	61,8	4,1
Nd	410	439	277	375	86,8	145	140	152	146	6	177	162	182	174	10
Ni	36,7	38,0	33,1	35,9	2,5	33,8	31,2	32,2	32,4	1,3	34,9	34,9	35,7	35,2	0,5
P (%)	1,49	1,74	1,16	1,46	0,29	0,56	0,56	0,58	0,57	0,01	0,66	0,68	0,68	0,67	0,01
Pb	98,8	102,2	87,5	96,2	7,7	75,8	70,4	75,4	73,8	3,0	82,7	81,6	85,1	83,1	1,8
Pr	118	129	84,5	110	23,1	45,4	41,6	45,4	44,1	2,2	54,8	48,9	53,5	52,4	3,1
Rb	83,3	82,8	86,2	84,1	1,8	97,3	88,6	98,7	94,9	5,5	93,4	88,0	92,6	91,3	2,9
Re	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S (%)	5,39	3,32	3,47	4,06	1,15	2,32	1,98	2,52	2,27	0,27	2,30	2,60	2,71	2,54	0,21
Sb	1,76	1,83	1,79	1,79	0,04	1,41	1,32	1,37	1,37	0,05	1,69	1,76	1,88	1,78	0,10
Sc	17,6	19,2	15,7	17,5	1,8	13,0	12,2	13,1	12,8	0,5	13,7	12,6	13,9	13,4	0,7
Se	3,0	5,0	3,8	3,9	1,0	3,1	3,3	3,4	3,3	0,2	4,3	2,9	3,1	3,4	0,8
Sm	53,9	62,4	40,0	52,1	11,3	22,8	19,9	23,3	22,0	1,8	25,6	24,7	25,5	25,3	0,5
Sn	6,2	7,0	5,9	6,4	0,6	5,6	5,4	6,2	5,7	0,4	5,6	5,5	6,1	5,7	0,3
Sr	535	559	423	506	73	240	323	263	275	42,9	264	253	269	262	8,2
Ta	10,4	11,9	8,1	10,1	1,9	3,1	2,9	3,4	3,1	0,3	3,5	3,6	3,8	3,6	0,2
Tb	4,5	4,7	3,2	4,1	0,8	2,0	1,9	2,0	2,0	0,1	2,3	2,1	2,1	2,2	0,1
Te	0,11	0,00	0,20	0,10	0,10	0,16	0,10	0,11	0,12	0,03	0,09	0,09	0,07	0,08	0,01
Th	39,1	44,9	34,7	39,6	5,1	26,5	24,9	26,6	26	0,95	27,7	25,8	27,2	26,9	0,98
Ti (%)	0,45	0,46	0,44	0,45	0,01	0,46	0,42	0,46	0,45	0,02	0,43	0,43	0,45	0,44	0,01
Tl	1,20	1,22	1,16	1,19	0,03	1,11	1,05	1,09	1,08	0,03	1,11	1,14	1,14	1,13	0,02
Tm	0,6	0,6	0,5	0,6	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	0,5	0,4	0,4	0,4	0,1
U	33,6	37,5	26,9	32,7	5,4	17,6	15,7	18,1	17,1	1,3	18,8	17,7	19,3	18,6	0,8
V	65	66	62	64	2,1	74	67	75	72	4	73	72	70	72	2
W	1,8	1,7	1,6	1,7	0,1	1,5	1,5	1,6	1,5	0,1	1,5	1,6	1,6	1,6	0,1
Y	61,3	61,8	49,4	57,5	7,0	35,8	32,6	37,3	35,2	2,4	39,9	36,9	39,1	38,6	1,6
Yb	3,2	3,3	2,7	3,1	0,3	2,4	2,1	2,4	2,3	0,2	2,7	2,3	2,6	2,5	0,2
Zn	284	297	278	287	9,7	234	216	235	228	11	266	269	270	268	2
Zr	262	272	230	255	21,8	116	106	125	116	9	126	118	129	124	6

Anexo 4. (continuação)

	MP7R1	MP7R2	MP7R3	Média	D.P.	MP10R1	MP10R2	MP10R3	Média	D.P.
Ag	0,311	0,377	0,359	0,349	0,034	<0,02	0,052	0,053	0,038	0,025
Al (%)	6,99	6,87	6,83	6,90	0,08	7,10	6,83	5,59	6,51	0,81
As	11,8	11,6	11,5	11,6	0,2	6,5	6,0	10,2	7,6	2,3
Ba	167	126	117	137	27	75	68	84	76	8
Be	4	3	4	4	1	3	3	3	3	0
Bi	0,99	0,95	0,97	0,97	0,02	0,52	0,50	0,40	0,47	0,07
Ca (%)	1,28	1,30	1,30	1,29	0,01	1,43	1,30	0,84	1,19	0,31
Cd	1,26	1,21	1,19	1,22	0,04	0,77	0,79	0,42	0,66	0,21
Ce	433	449	407	430	21	442	435	255	377	106
Co	13,0	14,2	14,4	13,9	0,8	12,4	13,6	11,1	12,4	1,3
Cr	96	98	100	98	2	69	72	58	66	8
Cs	6,5	6,4	6,3	6,4	0,1	6,6	6,5	5,6	6,2	0,6
Cu	57,3	57,2	59,8	58,1	1,5	38,4	37,6	25,9	33,9	7,0
Dy	10,0	10,2	10,6	10,3	0,3	10,6	9,7	6,1	8,8	2,4
Er	3,8	3,5	3,4	3,6	0,2	3,4	3,3	2,3	3,0	0,6
Eu	7,5	8,0	7,4	7,6	0,3	7,9	8,0	4,4	6,8	2,1
Fe (%)	10,6	11,05	10,84	10,83	0,23	5,49	5,43	4,73	5,22	0,42
Ga	21,3	21,8	22,2	21,8	0,5	21,7	21,7	19,0	20,8	1,6
Gd	16,1	17,1	18,1	17,1	1,0	17,3	16,0	9,1	14,1	4,4
Hf	3,09	3,10	3,06	3,08	0,02	4,16	4,05	3,07	3,76	0,60
Hg	0,63	0,68	0,61	0,64	0,03	0,41	0,42	0,42	0,41	0,00
Ho	1,5	1,6	1,5	1,5	0,1	1,4	1,5	1,0	1,3	0,3
In	0,18	0,18	0,18	0,18	0,00	0,09	0,15	0,08	0,11	0,04
K (%)	1,30	1,32	1,25	1,29	0,04	2,12	1,99	1,90	2,00	0,11
La	195	201	188	195	6,8	195	190	114	166	45,7
Li	49,9	50,6	46,8	49,1	2,0	59,1	57,1	56,7	57,6	1,3
Lu	0,5	0,5	0,4	0,5	0,1	0,4	0,4	0,3	0,4	0,1
Mg (%)	0,86	0,83	0,85	0,85	0,02	0,97	0,97	0,99	0,98	0,01
Mn	1236	1311	1284	1277	38	483	465	398	449	44,8
Mo	2,61	2,78	2,67	2,69	0,09	2,75	2,7	9,97	5,14	4,18
Na (%)	1,34	1,26	1,31	1,30	0,04	1,54	1,55	1,39	1,49	0,09
Nb	70,5	76,3	72,7	73,2	3,0	92,4	89,7	49,8	77,3	23,9
Nd	199	213	194	202	10	209	202	117	176	51
Ni	35,6	35	36,7	35,8	0,9	28,7	27,6	24,4	26,9	2,3
P (%)	0,95	1,03	0,96	0,98	0,04	0,65	0,59	0,35	0,53	0,16
Pb	92,7	93,2	94,2	93,4	0,7	57,1	56,6	40,3	51,3	9,6
Pr	59,4	63,9	57,6	60,3	3,2	63,9	61,2	34,4	53,2	16,3
Rb	87,2	83,3	83,3	84,6	2,3	125	114	108	116	9,0
Re	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
S (%)	1,37	1,70	1,61	1,56	0,17	2,27	2,38	2,37	2,34	0,06
Sb	1,97	2,01	1,94	1,97	0,04	0,89	0,88	0,68	0,82	0,12
Sc	13,6	13,8	13,5	13,6	0,2	15,2	14,0	11,7	13,6	1,8
Se	3,6	4,2	3,5	3,8	0,4	2,8	3,9	1,7	2,8	1,1
Sm	29,0	31,3	27,7	29,3	1,8	30,2	30,9	17,5	26,2	7,6
Sn	5,5	6,1	5,6	5,7	0,3	6,4	6,5	4,6	5,8	1,1
Sr	286	279	273	279	7	304	282	186	257	63
Ta	4,3	4,6	4,3	4,4	0,2	5,7	5,3	2,9	4,6	1,5
Tb	2,6	2,5	2,4	2,5	0,1	2,3	2,4	1,5	2,1	0,5
Te	0,19	0,13	0,16	0,16	0,03	0,15	0,12	0,00	0,09	0,08
Th	29,1	28,9	27,9	28,6	0,64	30,5	29,4	20,9	26,9	5,28
Ti (%)	0,42	0,43	0,44	0,43	0,01	0,51	0,49	0,44	0,48	0,03
Tl	1,02	1,04	1,04	1,03	0,01	1,05	0,98	0,79	0,94	0,14
Tm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,0	0,4	0,4	0,3	0,4	0,1
U	21,5	21,7	21,1	21,4	0,3	21,6	21,2	16,4	19,7	2,9
V	69	70	74	71	3	72	70	68	70	2
W	1,7	1,5	1,7	1,6	0,1	1,2	1,4	1,1	1,2	0,2
Y	42,1	43,8	41,2	42,4	1,3	39,3	37,5	26,2	34,3	7,1
Yb	2,6	2,7	2,7	2,7	0,1	2,5	2,5	1,8	2,3	0,4
Zn	275	288	277	280	7	175	160	114	150	32
Zr	133	138	134	135	3	182	169	125	158	30

Anexo 5. Fatores de enriquecimento em sedimentos do rio Morrão (médias de três amostras). Médias gerais, valores máximos e mínimos também estão apresentados, além do background geoquímico da área (mg kg⁻¹ ou % onde indicado) baseado em Luiz-Silva *et al.* (2008).

	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5	MP6	MP7	MP10	Média	Máximo	Mínimo	Background
Ag	5,23	5,97	–	–	11,20	16,51	20,74	1,96	10,27	20,75	1,96	0,028
Al	0,72	0,69	1,01	1,09	1,08	1,06	1,14	0,92	0,97	1,14	0,69	10,02%
As	0,90	1,03	1,15	1,26	1,04	1,08	1,32	0,73	1,06	1,32	0,73	14,6
Ba	0,19	0,63	0,21	0,18	0,28	0,23	0,39	0,18	0,28	0,50	0,19	580
Be	1,41	0,68	3,72	3,56	1,79	2,03	2,44	1,70	2,17	3,72	0,68	2,5
Bi	1,46	1,82	5,18	4,53	2,96	3,30	4,03	1,67	3,12	5,18	1,46	0,4
Ca	2,17	2,00	14,75	13,24	6,34	4,82	5,24	4,11	6,58	14,75	2,00	0,41%
Cd	2,41	3,82	15,72	14,82	7,33	8,13	10,14	4,66	8,38	15,72	2,41	0,2
Ce	4,13	2,99	36,22	29,75	7,91	9,47	12,11	9,06	13,01	26,69	3,37	59
Co	1,16	1,42	2,50	2,40	1,63	1,77	1,95	1,48	1,79	2,50	1,16	11,8
Cr	1,02	1,09	2,33	2,37	1,64	1,90	2,17	1,25	1,72	2,37	1,02	75
Cs	0,86	0,90	1,18	1,20	1,16	1,17	1,24	1,03	1,09	1,24	0,86	8,6
Cu	1,66	1,90	6,19	6,11	3,92	4,52	5,14	2,56	4,00	6,20	1,66	18,78
Dy	1,52	1,36	7,84	6,46	2,78	2,99	3,71	2,71	3,49	5,78	1,54	4,6
Er	1,14	1,00	4,11	3,46	1,79	2,07	2,37	1,70	2,12	3,03	1,12	2,5
Eu	4,29	2,49	34,57	27,11	8,41	10,18	12,69	9,58	12,82	25,48	2,80	1
Fe	1,21	1,52	3,93	4,10	2,50	3,21	3,84	1,57	2,73	4,10	1,21	4,69%
Ga	1,03	0,98	1,43	1,46	1,34	1,32	1,47	1,20	1,28	1,47	0,98	24,6
Gd	1,74	1,31	10,84	8,90	2,99	3,51	4,44	3,12	4,34	7,99	1,47	6,4
Hf	1,38	1,37	4,24	4,00	1,53	1,56	1,82	1,89	2,23	4,25	1,37	2,81
Hg	0,10	2,30	3,17	3,07	2,28	2,30	2,66	1,47	2,07	2,34	0,15	0,4*
Ho	0,96	0,85	3,95	3,39	1,58	1,77	2,12	1,53	1,93	2,91	0,96	1,2
In	1,84	1,50	4,93	3,19	2,03	2,33	2,55	1,69	2,03	4,93	1,59	0,1
K	1,39	1,58	1,44	1,52	1,27	1,26	1,24	1,64	1,42	1,64	1,24	1,73%
La	1,22	0,96	9,96	7,71	2,61	2,78	3,52	2,56	3,67	7,34	1,08	92
Li	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	81,6
Mg	1,22	1,24	1,74	1,61	1,35	1,37	1,33	1,30	1,40	1,74	1,22	1,06%
Mn	0,73	0,93	4,27	3,79	2,04	2,71	3,29	0,99	2,35	4,27	0,73	645
Mo	3,69	1,61	1,61	2,70	1,33	1,92	1,43	2,33	2,08	3,69	1,34	3,13
Na	1,37	1,22	1,76	2,18	1,87	1,76	1,72	1,68	1,70	2,19	1,22	1,26%
Nb	3,33	2,06	22,86	21,58	5,31	6,33	8,20	7,38	9,63	22,86	2,06	14,83
Nd	4,60	3,08	39,20	29,86	9,06	11,00	13,97	10,38	14,18	28,89	3,47	24
Ni	1,17	1,39	2,55	2,53	1,79	1,97	2,19	1,41	1,88	2,55	1,17	27,1
P	4,35	2,45	46,08	39,93	12,08	14,57	23,23	10,76	19,18	46,08	2,45	0,07%
Pb	1,60	2,37	6,54	6,22	3,74	4,28	5,25	2,46	4,06	6,54	1,60	29,52
Pr	5,95	4,11	44,39	37,67	11,77	14,22	17,90	13,45	17,55	32,71	4,63	5,6
Rb	1,39	1,54	1,56	1,58	1,40	1,37	1,39	1,61	1,48	1,61	1,37	101,5
S	1,32	1,35	1,84	3,23	1,42	1,61	1,08	1,38	1,65	3,23	1,08	2,40%
Sb	1,84	3,01	7,78	6,99	4,17	5,51	6,69	2,36	4,79	7,78	1,84	0,49
Sc	0,83	0,77	2,15	2,00	1,14	1,22	1,36	1,16	1,33	2,15	0,77	16,7
Sm	2,78	1,96	19,68	15,55	5,13	6,00	7,62	5,79	7,59	14,50	2,21	6,4
Sn	1,57	1,49	3,52	3,38	2,38	2,42	2,65	2,29	2,46	3,52	1,49	3,6
Sr	2,04	1,92	11,11	9,75	4,15	4,02	4,69	3,68	5,17	11,11	1,92	99
Ta	2,06	1,32	14,31	12,90	3,12	3,68	4,88	4,38	5,83	14,31	1,32	1,5
Tb	1,68	1,36	9,72	7,89	2,94	3,29	4,16	2,93	4,01	7,17	1,53	1
Th	1,50	1,40	5,22	4,78	2,46	2,59	3,01	2,41	2,92	5,22	1,40	15,8
Ti	0,97	1,02	1,39	1,44	1,11	1,11	1,18	1,14	1,17	1,07	1,15	0,60%
Tl	0,74	1,27	1,81	1,63	1,16	1,23	1,23	0,95	1,25	0,74	1,81	1,4
Tm	1,77	1,70	6,00	5,41	2,99	3,29	4,16	2,60	3,36	4,42	1,91	0,2
U	3,75	2,32	11,27	11,77	4,83	5,33	6,72	5,27	6,41	11,77	2,32	5,3
V	0,89	0,85	1,17	1,19	1,04	1,06	1,15	0,96	1,04	1,19	0,85	103
W	0,82	1,04	1,42	1,80	1,27	1,32	1,51	0,97	1,24	1,25	1,17	1,8
Y	1,67	1,47	6,72	6,07	2,91	3,24	3,89	2,69	3,58	6,72	1,47	18,1
Zn	1,46	2,38	6,26	5,95	3,70	4,43	5,06	2,30	3,94	6,26	1,46	92
Zr	1,65	1,62	6,12	5,53	1,97	2,15	2,55	2,55	2,88	4,51	1,82	87,9

Média dos folhelhos globais (Faure 1998 – compilações da literatura).

Anexo 6. Concentrações lábeis (extração com HCl 6 M) multielementares em sedimentos do rio Morrão, além de média e desvio padrão (D.P.) por ponto amostral em triplicata. Valores expressos em mg kg⁻¹ ou % onde indicado – peso seco.

	MP1R1	MP1R2	MP1R3	Média	D.P.	MP2R1	MP2R2	MP2R3	MÉDIA	D.P.	MP3R1	MP3R2	MP3R3	Média	D.P.
Al (%)	0,24	0,25	0,26	0,25	0,01	0,23	0,25	0,24	0,24	0,01	1,28	1,14	1,45	1,29	0,16
As	0,88	0,29	0,70	0,55	0,30	0,97	0,64	0,38	0,66	0,30	6,56	3,15	6,91	5,54	2,08
Be	0,62	0,73	0,81	0,75	0,10	0,44	0,47	0,41	0,44	0,03	5,59	4,86	7,52	5,99	1,37
Bi	0,07	0,06	0,07	0,06	0,01	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,08	0,05	0,07	0,06	0,02
Ca (%)	0,26	0,21	0,35	0,28	0,07	0,24	0,40	0,30	0,31	0,08	4,41	4,29	5,59	4,76	0,72
Cd	0,10	0,15	0,08	0,11	0,04	0,40	0,36	0,51	0,42	0,08	1,77	1,47	1,66	1,63	0,15
Ce	44,8	47,3	47,4	47,0	1,5	52,9	59,9	56,7	56,5	3,5	1171	871	1504	1182	317
Co	1,01	1,26	0,95	1,09	0,16	3,32	1,11	0,89	1,77	1,34	6,63	4,30	16,16	9,03	6,28
Cr	2,64	2,52	2,81	2,66	0,15	4,00	4,51	4,37	4,29	0,26	42,0	35,1	48,5	41,9	6,7
Cs	0,20	0,17	0,22	0,19	0,03	0,19	0,32	0,22	0,24	0,07	1,08	0,79	1,12	1,00	0,18
Cu	1,30	1,21	1,36	1,29	0,08	2,81	5,21	1,39	3,14	1,93	46,9	32,5	56,1	45,2	11,9
Dy	2,05	2,15	2,09	2,11	0,05	1,73	1,79	1,74	1,75	0,03	21,3	15,6	25,7	20,9	5,0
Er	1,04	1,05	1,09	1,06	0,03	0,78	0,79	0,89	0,82	0,06	6,63	5,60	8,33	6,86	1,38
Eu	0,68	0,74	0,85	0,78	0,09	0,87	1,04	0,93	0,95	0,09	21,0	16,1	26,7	21,2	5,3
Fe (%)	0,27	0,32	0,29	0,30	0,03	0,30	0,34	0,29	0,31	0,03	4,48	3,59	5,10	4,39	0,76
Ga	1,66	1,41	1,45	1,46	0,13	0,89	0,85	1,04	0,93	0,10	5,17	4,76	6,50	5,48	0,91
Hf	0,16	0,15	0,17	0,16	0,01	0,09	0,11	0,08	0,09	0,02	0,19	0,12	0,17	0,16	0,04
K (%)	0,15	0,17	0,18	0,17	0,02	0,10	0,05	0,09	0,08	0,03	0,22	0,18	0,25	0,22	0,04
La	15,2	16,1	16,0	15,9	0,48	21,2	24,7	23,2	23,0	1,8	516	381	663	520	141
Li	5,21	5,73	6,08	5,81	0,44	4,17	4,68	4,39	4,41	0,26	15,9	14,9	17,5	16,1	1,28
Lu	0,13	0,12	0,12	0,12	0,01	0,08	0,09	0,10	0,09	0,01	0,42	0,35	0,54	0,44	0,10
Mg (%)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,00	0,20	0,22	0,22	0,21	0,01	0,84	0,78	0,93	0,85	0,08
Mn	42,8	40,4	37,3	39,4	2,7	47,3	74,4	48,7	56,8	15,3	1019	807	1193	1006	193
Mo	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,06	0,04	0,05	0,05	0,01
Na (%)	1,19	1,18	1,20	1,19	0,01	0,57	0,61	0,57	0,59	0,02	1,24	1,16	1,35	1,25	0,10
Nb	0,33	0,30	0,34	0,32	0,02	0,19	0,21	0,17	0,19	0,02	13,8	7,43	20,5	13,9	6,5
Ni	1,30	1,21	1,36	1,29	0,08	3,19	3,02	1,87	2,69	0,72	15,7	10,9	19,5	15,4	4,3
Pb	5,50	6,37	5,82	6,01	0,44	19,8	22,9	20,8	21,2	1,6	121	94,0	144	120	25
Pr	4,13	4,49	4,49	4,44	0,21	5,98	6,72	6,31	6,33	0,37	150	110	190	150	40
Rb	4,33	3,99	4,50	4,26	0,26	2,16	2,30	2,20	2,22	0,07	6,79	6,28	8,81	7,29	1,34
Sb	0,07	0,06	0,07	0,06	0,01	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,42	0,16	0,37	0,32	0,14
Sc	1,63	1,52	1,70	1,61	0,09	0,95	1,06	0,83	0,95	0,12	11,8	7,92	15,9	11,9	4,0
Sm	3,35	3,18	3,15	3,19	0,11	3,57	4,14	3,82	3,85	0,29	81,0	59,8	102	80,9	21,1
Sn	0,81	0,76	0,85	0,81	0,05	0,47	0,53	0,41	0,47	0,06	4,59	2,64	5,69	4,31	1,54
Sr	39,1	37,8	41,8	39,7	2,0	35,5	42,0	37,7	38,4	3,3	757	621	886	755	133
Ta	0,08	0,08	0,09	0,08	0,01	0,05	0,05	0,04	0,05	0,01	0,85	0,84	1,29	0,99	0,26
Tb	0,39	0,38	0,41	0,39	0,02	0,36	0,40	0,38	0,38	0,02	5,82	4,32	7,08	5,74	1,38
Th	0,78	0,66	0,90	0,78	0,12	0,17	0,23	0,20	0,20	0,03	30,4	21,3	37,6	29,7	8,2
Ti	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,08	0,06	0,09	0,07	0,02
Tl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,06	0,02	0,03	0,02	0,23	0,16	0,24	0,21	0,04
Tm	0,13	0,12	0,14	0,13	0,01	0,09	0,09	0,10	0,09	0,01	0,62	0,54	0,75	0,63	0,11
U	2,96	2,61	2,82	2,75	0,18	1,75	2,57	1,72	2,01	0,48	33,8	29,6	41,7	35,0	6,2
V	29,3	22,2	22,3	23,2	4,1	11,7	11,3	14,2	12,4	1,6	43,2	34,4	48,9	42,1	7,28
W	0,16	0,15	0,17	0,16	0,01	0,09	0,11	0,08	0,09	0,02	0,19	0,12	0,54	0,28	0,23
Y	9,92	10,19	9,95	10,05	0,15	7,72	8,40	8,36	8,16	0,38	70,9	57,7	86,4	71,6	14,4
Yb	0,91	0,83	0,85	0,85	0,04	0,57	0,62	0,61	0,60	0,03	3,32	2,78	4,17	3,42	0,70
Zn	25,1	26,3	25,3	25,7	0,6	69,0	83,2	85,0	79,1	8,77	364	290	416	357	64
Zr	0,33	0,30	0,34	0,32	0,02	0,19	0,21	0,17	0,19	0,02	66,2	18,6	59,1	48,0	25,7

Anexo 6. (continuação)

	MP4R1	MP4R2	MP4R3	Média	D.P.	MP5R1	MP5R2	MP5R3	Média	D.P.	MP6R1	MP6R2	MP6R3	Média	D.P.
Al (%)	1,23	1,63	1,16	1,46	0,25	0,87	0,94	1,12	0,96	0,13	0,97	1,15	1,13	1,08	0,10
As	4,70	6,42	3,50	5,49	1,47	1,41	3,36	5,14	3,33	1,87	3,12	4,19	3,26	3,52	0,58
Be	5,62	6,84	4,18	6,06	1,33	2,45	2,10	2,64	2,28	0,27	2,31	2,41	2,73	2,48	0,22
Bi	0,08	0,08	0,07	0,08	0,01	0,06	0,11	0,13	0,10	0,04	0,04	0,09	0,05	0,06	0,03
Ca (%)	3,55	5,34	3,04	4,52	1,21	1,10	1,41	1,68	1,40	0,29	1,46	1,61	1,57	1,55	0,08
Cd	1,62	2,21	1,55	1,96	0,36	0,92	0,92	1,35	1,01	0,25	1,17	1,23	1,15	1,18	0,04
Ce	945	1308	693	1112	309	289	311	355	315	34	373	386	408	389	18
Co	4,77	13,88	5,27	10,33	5,12	2,37	2,56	21,9	6,39	11,2	3,31	4,01	3,70	3,67	0,35
Cr	39,4	52,4	36,3	46,6	8,6	22,7	21,1	27,6	22,7	3,37	28,0	30,8	32,5	30,4	2,3
Cs	1,08	1,26	1,05	1,18	0,11	0,58	0,83	1,09	0,83	0,26	0,62	1,05	0,70	0,79	0,23
Cu	37,2	57,2	32,8	48,3	13,0	23,75	23,24	28,41	24,38	2,8	26,9	34,8	29,1	30,3	4,1
Dy	16,4	22,5	12,8	19,4	4,9	6,93	6,98	7,97	7,17	0,59	8,14	8,65	8,62	8,47	0,29
Er	5,65	7,75	4,62	6,70	1,60	2,92	2,96	3,34	3,03	0,23	3,31	3,28	3,39	3,32	0,06
Eu	16,7	22,8	12,0	19,4	5,4	4,91	5,34	5,91	5,37	0,50	6,58	6,33	7,01	6,64	0,34
Fe (%)	2,88	4,76	2,87	4,00	1,09	2,73	2,46	3,03	2,63	0,29	2,72	3,61	3,23	3,18	0,45
Ga	5,10	6,58	4,47	5,86	1,08	2,77	2,95	3,54	3,03	0,40	3,35	3,92	3,80	3,69	0,30
Hf	1,38	2,25	1,05	1,84	0,62	0,14	0,27	0,32	0,26	0,09	0,11	0,23	0,13	0,15	0,06
K (%)	0,23	0,27	0,23	0,26	0,02	0,21	0,19	0,15	0,18	0,03	0,18	0,25	0,21	0,21	0,04
La	426	583	309	497	137	123	133	153	135	15	160	169	175	168	8
Li	13,6	16,9	13,6	15,5	1,9	9,3	10,1	13,3	10,6	2,11	10,1	13,8	12,3	12,1	1,9
Lu	0,41	0,54	0,36	0,48	0,09	0,26	0,22	0,32	0,25	0,05	0,30	0,32	0,31	0,31	0,01
Mg (%)	0,71	0,96	0,65	0,85	0,16	0,55	0,56	0,68	0,58	0,07	0,54	0,65	0,56	0,58	0,06
Mn	748	1197	702	1008	273	467	410	562	452	77	567	728	670	655	81
Mo	0,06	0,06	0,05	0,06	0,01	0,04	0,08	0,10	0,08	0,03	0,03	0,07	0,04	0,05	0,02
Na (%)	1,58	1,66	1,52	1,62	0,07	1,64	1,69	2,00	1,74	0,20	1,38	1,59	1,30	1,42	0,15
Nb	13,2	20,2	7,50	16,2	6,3	1,27	1,57	1,80	1,56	0,27	1,56	1,82	1,46	1,61	0,19
Ni	12,2	19,5	9,6	16,1	5,1	6,06	4,07	17,87	7,23	7,46	7,33	9,47	9,43	8,74	1,22
Pb	83,2	116,4	78,8	102	20,6	50,1	52,8	58,6	53,4	4,4	64,7	66,6	68,3	66,5	1,8
Pr	118	163	86,2	139	38,6	34,7	37,3	42,2	37,8	3,8	45,3	46,7	49,2	47,1	2,0
Rb	10,7	14,9	11,2	13,3	2,3	6,18	8,37	12,9	8,83	3,40	5,38	7,97	7,94	7,10	1,49
Sb	0,17	0,28	0,18	0,24	0,06	0,06	0,11	0,13	0,10	0,04	0,04	0,09	0,05	0,06	0,03
Sc	7,89	14,31	6,10	11,4	4,32	1,44	2,74	3,21	2,58	0,92	1,07	2,28	1,30	1,55	0,64
Sm	63,1	88,0	46,2	74,7	21,1	19,1	21,0	24,0	21,2	2,5	24,9	26,5	27,1	26,2	1,2
Sn	0,95	1,00	0,90	0,97	0,05	0,72	1,37	1,61	1,29	0,46	0,53	1,14	0,65	0,77	0,32
Sr	605	853	488	730	186	193	222	263	225	35,23	241	244	252	246	5
Ta	0,76	1,11	0,65	0,95	0,24	0,29	0,23	0,16	0,23	0,07	0,60	0,41	0,47	0,49	0,10
Tb	4,48	6,22	3,28	5,29	1,48	1,59	1,63	1,80	1,66	0,11	1,99	1,96	2,16	2,04	0,11
Th	22,0	32,3	17,5	27,3	7,6	1,85	2,37	3,34	2,46	0,76	4,34	4,69	6,07	5,03	0,91
Ti	0,08	0,11	0,08	0,10	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,01	0,03	0,04	0,04	0,04	0,01
Tl	0,19	0,26	0,18	0,23	0,04	0,12	0,11	0,26	0,14	0,08	0,11	0,18	0,18	0,16	0,04
Tm	0,54	0,68	0,43	0,60	0,13	0,29	0,28	0,32	0,29	0,02	0,34	0,36	0,36	0,36	0,01
U	33,2	46,3	27,9	40,0	9,5	11,0	12,4	12,6	12,2	0,9	14,7	15,3	16,5	15,5	0,9
V	40,5	48,8	36,7	44,7	6,2	24,7	31,1	35,9	30,8	5,6	28,5	33,9	30,3	30,9	2,7
W	0,33	0,96	0,18	0,68	0,41	0,14	0,27	0,32	0,26	0,09	0,11	0,23	0,13	0,15	0,06
Y	59,1	79,2	48,1	69,0	15,8	29,5	30,8	34,3	31,3	2,5	34,4	36,1	37,5	36,0	1,5
Yb	3,03	3,92	2,71	3,50	0,63	1,76	1,90	2,38	1,97	0,33	1,99	2,05	2,24	2,09	0,13
Zn	303	398	284	356	61	190	191	223	197	19	233	245	253	244	10
Zr	94,7	95,6	65,3	89,4	17,3	3,09	5,12	10,5	5,80	3,85	4,25	4,92	4,74	4,64	0,35

Anexo 6. (continuação)

	MP7R1	MP7R2	MP7R3	Média	D.P.	MP10R1	MP10R2	MP10R3	Média	D.P.
Al (%)	1,08	1,16	1,16	1,13	0,05	1,04	0,98	0,86	0,92	0,09
As	6,03	3,32	5,98	5,11	1,55	1,49	2,45	3,47	2,87	0,99
Be	2,41	2,99	2,63	2,68	0,29	2,98	1,94	2,51	2,49	0,52
Bi	0,12	0,07	0,08	0,09	0,03	0,06	0,07	0,06	0,06	0,01
Ca (%)	1,63	1,59	1,56	1,59	0,04	1,41	1,43	1,35	1,38	0,04
Cd	1,15	1,45	1,36	1,32	0,15	0,84	0,68	0,69	0,72	0,09
Ce	441	494	486	474	29	463	432	397	417	33
Co	5,67	11,82	4,47	7,32	3,94	2,50	3,00	6,27	4,86	2,05
Cr	33,5	34,2	34,0	33,9	0,4	21,5	19,2	17,9	18,9	1,8
Cs	0,96	0,79	0,80	0,85	0,10	1,07	0,99	0,76	0,87	0,16
Cu	37,0	34,2	37,8	36,3	1,9	13,8	13,2	19,2	16,9	3,3
Dy	8,74	9,92	9,85	9,50	0,66	9,04	8,38	7,69	8,10	0,68
Er	4,10	4,17	3,99	4,09	0,09	3,40	3,34	2,94	3,12	0,25
Eu	7,66	8,34	8,14	8,05	0,35	7,87	7,43	7,00	7,26	0,44
Fe (%)	4,19	4,85	4,44	4,50	0,33	1,19	1,25	1,25	1,24	0,03
Ga	3,86	4,37	4,51	4,24	0,34	4,12	3,72	3,33	3,56	0,40
Hf	0,30	0,16	0,20	0,22	0,07	0,16	0,17	0,15	0,16	0,01
K (%)	0,14	0,21	0,22	0,19	0,04	0,20	0,20	0,16	0,18	0,02
La	192	218	213	208	14	202	188	172	181	15
Li	10,7	11,5	11,2	11,1	0,4	13,1	13,2	11,1	11,9	1,2
Lu	0,36	0,36	0,40	0,37	0,02	0,29	0,27	0,26	0,27	0,02
Mg (%)	0,52	0,52	0,53	0,52	0,01	0,48	0,47	0,40	0,43	0,04
Mn	604	752	653	670	76	192	171	173	177	12
Mo	0,09	0,05	0,06	0,07	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00
Na (%)	1,40	1,39	1,45	1,42	0,03	1,31	1,32	1,16	1,22	0,09
Nb	3,32	3,22	3,75	3,43	0,28	1,94	1,47	1,91	1,83	0,26
Ni	9,28	13,9	9,77	11,0	2,5	4,80	5,93	6,72	6,18	0,97
Pb	81,9	84,5	85,8	84,1	2,0	29,1	33,2	34,1	32,9	2,64
Pr	54,1	60,9	59,8	58,3	3,7	57,3	53,0	48,7	51,3	4,32
Rb	6,75	6,31	6,38	6,48	0,24	7,36	7,23	5,63	6,29	0,96
Sb	0,12	0,13	0,16	0,14	0,02	0,06	0,07	0,06	0,06	0,01
Sc	3,01	1,64	1,99	2,22	0,71	1,62	1,70	1,53	1,58	0,09
Sm	28,8	33,7	31,4	31,3	2,48	31,0	29,3	26,5	27,9	2,2
Sn	1,51	0,82	1,00	1,11	0,36	0,81	0,85	0,76	0,79	0,05
Sr	271	299	291	287	15	256	229	214	225	21
Ta	0,60	0,59	0,40	0,53	0,11	0,39	0,27	0,38	0,36	0,07
Tb	2,29	2,53	2,43	2,42	0,12	2,33	2,15	1,97	2,08	0,18
Th	7,23	9,66	9,61	8,83	1,39	3,53	2,42	3,48	3,28	0,63
Ti	0,04	0,04	0,05	0,04	0,01	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01
Tl	0,24	0,26	0,32	0,27	0,04	0,13	0,14	0,14	0,14	0,01
Tm	0,36	0,39	0,40	0,38	0,02	0,36	0,31	0,28	0,30	0,04
U	20,1	22,3	22,0	21,5	1,2	15,7	14,8	16,9	16,2	1,1
V	37,5	35,1	35,0	35,9	1,4	31,3	31,5	26,8	28,6	2,7
W	0,30	0,16	0,20	0,22	0,07	0,16	0,17	0,15	0,16	0,01
Y	39,2	43,8	43,6	42,2	2,6	35,5	34,1	31,6	32,9	2,0
Yb	2,53	2,66	2,31	2,50	0,18	2,04	2,01	1,81	1,90	0,13
Zn	228	251	230	236	13	133	120	105	114	14
Zr	6,81	6,90	8,42	7,38	0,90	5,38	3,72	4,32	4,41	0,84

Anexo 7a. Parâmetros físico-químicos (salinidade, pH, oxigênio dissolvido/O.D., Eh, amônia e temperatura) por amostras referentes ao início e fim do teste de toxicidade aguda.

<u>Início do ensaio com <i>Tiburonella viscana</i> em 19/08/11</u>						
Amostra	Salinidade	pH	O.D. (mg L ⁻¹)	Eh (mV)	Amônia (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)
MP1R1	33	6,9	11,3	80	2,2	24 ± 2
MP1R2	33	7,0	10,8	61	6,5	24 ± 2
MP1R3	33	6,8	11,2	52	10,8	24 ± 2
MP2R1	33	7,0	11,1	94	1,0	24 ± 2
MP2R2	33	7,1	11,6	63	5,8	24 ± 2
MP2R3	33	6,9	10,5	87	1,5	24 ± 2
MP3R1	32	7,0	10,0	93	1,1	24 ± 2
MP3R2	32	7,1	7,8	75	3,0	24 ± 2
MP3R3	32	7,0	6,2	88	1,4	24 ± 2
MP4R1	33	6,8	10,7	91	1,2	24 ± 2
MP4R2	33	7,0	11,3	103	0,6	24 ± 2
MP4R3	33	6,9	5,4	103	0,6	24 ± 2
MP5R1	32	6,7	6,4	111	0,4	24 ± 2
MP5R2	32,5	6,7	9,1	94	1,0	24 ± 2
MP5R3	32	6,9	6,6	96	0,9	24 ± 2
MP6R1	32	6,9	7,1	94	1,0	24 ± 2
MP6R2	32	6,8	10,2	102	0,6	24 ± 2
MP6R3	32	6,9	6,9	94	1,0	24 ± 2
MP7R1	32	6,5	9,8	106	0,5	24 ± 2
MP7R2	32	6,8	11,2	107	0,5	24 ± 2
MP7R3	32	6,8	10,7	107	0,5	24 ± 2
MP10R1	33	6,7	9,6	105	0,5	24 ± 2
MP10R2	32,5	6,6	9,9	104	0,6	24 ± 2
MP10R3	32,5	6,6	11,6	105	0,5	24 ± 2

Anexo 7a. (continuação).

<u>Final do ensaio com <i>Tiburonella viscana</i> 29/08/2011</u>						
Amostra	Salinidade	pH	O.D. (mg L ⁻¹)	Eh (mV)	Amônia (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)
MP1R1	40	7,1	4,7	78	2,5	24 ± 2
MP1R2	35	7,3	5,0	80	2,2	24 ± 2
MP1R3	35	7,0	5,4	76	2,8	24 ± 2
MP2R1	34,5	7,8	5,5	78	2,5	24 ± 2
MP2R2	35,5	7,6	5,7	76	2,8	24 ± 2
MP2R3	34,5	7,8	5,5	87	1,5	24 ± 2
MP3R1	36	8,0	5,2	73	3,3	24 ± 2
MP3R2	35	7,8	5,3	67	4,7	24 ± 2
MP3R3	35	7,9	4,5	58	7,7	24 ± 2
MP4R1	40	7,7	1,5	60	6,9	24 ± 2
MP4R2	36	7,8	5,0	59	7,3	24 ± 2
MP4R3	36	7,7	3,2	64	5,5	24 ± 2
MP5R1	34	8,2	5,0	70	3,9	24 ± 2
MP5R2	35	8,2	4,5	45	16,1	24 ± 2
MP5R3	34	8,1	4,3	53	10,2	24 ± 2
MP6R1	35,5	7,8	3,4	81	2,1	24 ± 2
MP6R2	34,5	7,6	5,5	51	11,8	24 ± 2
MP6R3	35	7,5	4,7	49	12,8	24 ± 2
MP7R1	35	6,8	4,9	74	3,1	24 ± 2
MP7R2	35	6,8	4,2	54	9,7	24 ± 2
MP7R3	35	6,4	4,9	56	8,7	24 ± 2
MP10R1	38	7,9	5,3	67	4,7	24 ± 2
MP10R2	36	7,2	5,0	62	6,2	24 ± 2
MP10R3	35	6,0	5,1	39	22,5	24 ± 2

Anexo 7a. (continuação).

<u>Controle da salinidade durante o experimento com <i>Tiburonella viscana</i></u>			
Amostra	Salinidade 22/08/2011	Salinidade 24/08/2011	Salinidade 26/01/2011
MP1R1	35	35	34
MP1R2	34	34	35
MP1R3	34	34	35
MP2R1	34	33	33
MP2R2	34	33,5	35
MP2R3	33	33	33
MP3R1	35	35	35
MP3R2	34	33	34
MP3R3	34	33	35
MP4R1	34	34	35
MP4R2	35	33	35
MP4R3	34	34	35
MP5R1	34	33	34
MP5R2	34	35	35
MP5R3	34	33	34
MP6R1	34	33	35
MP6R2	34	33	33
MP6R3	34	33,5	34
MP7R1	34	32,5	35
MP7R2	33	33	34
MP7R3	34	33	35
MP10R1	34	34	35
MP10R2	33	34	35
MP10R3	34	34	34

Anexo 7b. Parâmetros físico-químicos (salinidade , pH e oxigênio dissolvido/O.D.) por amostras referentes ao início e fim do teste de toxicidade crônica com *Nitocra* sp.

Ensaio de toxicidade crônica com <i>Nitocra</i> sp.							
<u>Início do ensaio</u> com <i>Nitocra</i> sp. em 23/08/11				<u>Final do ensaio</u> com <i>Nitocra</i> sp. em 30/08/11			
Amostra	Salinidade	pH	O.D. (mg L ⁻¹)	Amostra	Salinidade	pH	O.D. (mg L ⁻¹)
MP1R1	17	6,9	3,0	MP1R1	17	6,7	3,0
MP1R2	15	6,9	2,7	MP1R2	19	6,6	2,7
MP1R3	15	6,8	3,3	MP1R3	18	6,7	3,3
MP2R1	16	6,9	3,0	MP2R1	17	6,9	3,0
MP2R2	15	6,9	2,7	MP2R2	17	6,9	2,7
MP2R3	17	6,9	3,2	MP2R3	16	7,0	3,2
MP3R1	17	7,1	4,4	MP3R1	17	6,9	4,4
MP3R2	17	6,9	3,4	MP3R2	17	6,9	3,4
MP3R3	17	6,6	4,0	MP3R3	17	6,9	4,0
MP4R1	17	6,9	3,6	MP4R1	17	6,9	3,6
MP4R2	17	7,0	4,2	MP4R2	17	6,8	4,2
MP4R3	18	6,9	3,9	MP4R3	17	6,8	3,9
MP5R1	16	6,8	2,6	MP5R1	17	6,8	2,6
MP5R2	15	6,8	3,1	MP5R2	17	6,7	3,1
MP5R3	17	6,9	4,7	MP5R3	17	6,9	4,7
MP6R1	17	6,8	2,3	MP6R1	17	6,8	2,3
MP6R2	17	6,9	2,1	MP6R2	17	6,8	2,1
MP6R3	16	6,8	2,8	MP6R3	18	6,7	2,8
MP7R1	16	6,6	4,2	MP7R1	17	5,9	4,2
MP7R2	17	6,2	4,7	MP7R2	17	6,0	4,7
MP7R3	16	6,8	2,4	MP7R3	16	6,4	2,4
MP10R1	17	6,8	3,8	MP10R1	17	6,9	3,8
MP10R2	17	6,8	5,0	MP10R2	17	6,9	5,0
MP10R3	15	6,8	4,8	MP10R3	17	5,9	4,8