

**DISTRIBUIÇÃO DE SULFETO VOLATILIZADO EM  
MEIO ÁCIDO E METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS  
DO ESTUÁRIO DO RIO SERGIPE**

**ELISANGELA DE ANDRADE PASSOS**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal  
de Sergipe como um dos  
requisitos para obtenção do título  
de Mestre em Química

Orientador: José do Patrocínio Hora Alves  
Co-orientador: Carlos Alexandre Borges Garcia

SÃO CRISTÓVÃO - SE  
MAIO – 2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Passos, Elisângela de Andrade

P289d Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do Rio Sergipe / Elisângela de Andrade Passos. - - São Cristóvão, 2005.

141p. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. José do Patrocínio Hora Alves

1. Química ambiental – Análise de traços. 2. Estuários – Metais pesados. 3. Rio Sergipe. 4. Rio do Sal. 5. Rio Poxim. 6. Sedimentos. I. Título.

CDU

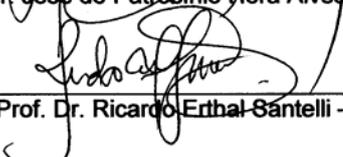
54:504(813.7)

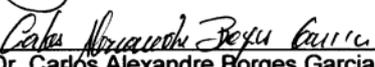
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado de ELISANGELA DE ANDRADE PASSOS apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, em 19/05/2005.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves – DQI, UFS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli – IQ, UFF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia – DQI, UFS

*Dedico este trabalho  
A Deus por seu infinito amor.  
À Bruna e Izaías por me amarem tanto.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus por minha existência;
- À minha filha Bruna e Izaias pelo amor, carinho, paciência e confiança;
- À minha família, em especial a minha mãe por sempre me apoiar em todos os momentos;
- Ao professor José do Patrocínio Hora Alves pela orientação ao longo destes dois anos de trabalho e muitos outros que passei no LQA;
- Ao professor Carlos Alexandre Borges Garcia pela ajuda e sugestões muito valiosas e principalmente pela contribuição e Co-orientação em trabalhos por mim desenvolvidos;
- Ao professor Nivan Bezerra da Costa Júnior pelo tratamento de dados e também pelas críticas que propiciaram uma melhor interpretação desses resultados;
- Ao professor Edison Barbieri do Instituto de Pesca da USP pela grande ajuda;
- Aos professores do Departamento de Química em especial as Professoras Ledjane Barreto, Luciane Pimenta, Maria de Lara e Ana Paula Gerbelein que me ensinaram a superar os obstáculos e sempre seguir com dignidade e determinação;
- Aos técnicos do Departamento de Química em especial a Edinalva, Ismael, Elisa, Jane;
- Aos técnicos do Departamento de Biologia, Cosme e Damião, pela coleta das amostras;

- Ao OCEANÁRIO/IBAMA que gentilmente cedeu a lancha para realização das coletas;
- Aos mergulhadores do IBAMA Walter e Gustavo pela ajuda na coleta das amostras;
- A todos os bolsistas do laboratório de química analítica Ambiental (LQA) em especial para Cleunice Leite, Danielle Barros, Kennedy Alexandre, Marinoé Gonzaga e Pedro Henrique pelo constante companheirismo;
- Aos meus colegas de curso Adalberto, Jeremias, Ricardo, Robison Dantas e Silvanito;
- À Capes pela bolsa recebida e apoio financeiro.

## RESUMO DO CORRÍCULUM VITAE

### DADOS PESSOAIS

Nome: Elisangela de Andrade Passos

Filiação: Manoel Silveira Passos e Josefa Pereira de Andrade

Endereço: Av. Tancredo Neves 3515, Cond. Eucaliptu's Bloco S apt 101

Aracaju-SE CEP: 49-097-510 Telefone: 79-9999-4321

Data de Nascimento: 27/04/1979

Naturalidade: Aracaju-SE

### FORMAÇÃO

Nível Superior: Universidade Federal de Sergipe

Curso: Bacharelado em Química

Ano de Conclusão: 2001

Projeto: Especiação de Fósforo no Açude da Marcela Itabaiana -SE.

Ensino Médio: Escola Técnica Federal de Sergipe

Curso: Técnico em Química

Ano de Conclusão: 1997

### EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Período: 05/2005 Professor Contratado (prestação de Serviços)/DEA/UFS

Disciplina Ministrada: Química Analítica Agrícola II

Período: 05/2004-12/2005

Estágio Docência/DQI/UFS

Disciplina Ministrada: Química Analítica Instrumental II

Período: 03/2003-02/2005      Bolsista CAPES/NPGQ/UFS  
Projeto: Distribuição de Sulfeto Volatilizado em Meio Ácido e Metais Pesados nos sedimentos do estuário do rio Sergipe.

Período: 07/2001-03/2003      Professor Nível V Contratado de  
Química/Governo do Estado de Sergipe

Período: 09/2001-01/2002      Prestação de Serviços ao LQA/DQI/UFS  
Projeto: Monitoramento da Barragem Jacarecica II

Período: 08/1999-07/2001      Bolsista CNPq/DQI/UFS  
Projetos: Especiação de Fósforo no Açude da Marcela - SE e Determinação de Metais Pesados em água resultante da produção de petróleo em Sergipe.

#### ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NO MESTRADO

##### Artigos

Barbieri, E.; Passos, E.A.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. METAL LEVELS CONCENTRATION IN THE TISSUES OF PUFFINUS GRAVIS SAMPLED IN SOUTH ATLANTIC OCEAN. Marine Pollution, submetido.

Passos, E.A.; Barbieri, E.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. SAÚDE AMBIENTAL: CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA DAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO DO RIO DO SAL, SERGIPE E POXIM. O mundo da Saúde, v. 29, n.2, p.225-237, 2005.

##### Resumo e Trabalho Completo em Eventos Internacionais

Passos, E.A.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. . SULPHITE VOLATILIZED IN ACID MEDIUM (SVA) AND METALS SIMULTANEOUSLY EXTRACTED (MSE) IN SEDIMENTS OF THE ESTUARY OF THE RIVER

SERGIPE/BRAZIL. 4th International Symposium Environmental Geochemistry in tropical Countries . Búzios-RJ.

Passos, E.A.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H . SIMULTANEOUSLY EXTRACTED METALS (SEM) AND ACID VOLATILE SULPHIDE (AVS) IN SEDIMENTS FOR AN ESTUARY IN NORTHEAST OF BRAZIL.. XIII International Conference Heavy Metal in the Environmental. Rio de Janeiro - RJ.

Passos, E.A.; Barbieri, E.; Aragão, K.A.S.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H . TRACE METALS CONCENTRATION IN THE TISSUES OF *PUFFINUS GRAVIS* SAMPLED IN SOUTH ATLANTIC OCEAN. XIII International Conference Heavy Metal in the Environmental. Rio de Janeiro - RJ.

#### Resumo em Eventos Nacionais

Passos, E.A.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H . PERFIL DA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS. Reunião da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas - MG.

Passos, E.A.; Barbieri, E.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA DAS ÁGUAS DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS DO SAL, SERGIPE E POXIM. Congresso Brasileiro de Oceanografia. Itajaí-SC.

Passos, E.A.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H . DIGESTÃO POR MICROONDAS PARA A ANÁLISE DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS. Encontro de Química Analítica. São Luís - MA.

Passos, E.A.; Barbieri, E.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. BIOACUMULAÇÃO DE METAIS PESADOS EM *Puffinus gravis* ENCONTRADOS NA COSTA DO ESTADO DE SERGIPE. VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, Florianópolis -SC.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS.....	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Estuários.....	1
1.2. Sedimentos.....	4
1.3. Metais Pesados.....	7
1.4. Sulfeto Volatilizado em Meio Ácido (SVA).....	11
1.5. Guias de Qualidade de Sedimentos (GQSs).....	16
2. OBJETIVOS.....	20
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	21
3.1. Área de Estudo.....	21
3.2. Características Climáticas.....	23
3.3. Cobertura Vegetal.....	23
3.4. Geologia e Geomorfologia.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. Equipamentos.....	26
4.2. Reagentes e Soluções.....	27
4.3. Coleta, estocagem, preservação das amostras.....	28
4.4. Análise Química.....	32

4.4.1. Determinação do SVA e MSE.....	32
4.4.2. Determinação dos Metais.....	33
4.4.2.1. Metal Total.....	33
4.4.2.2. Metal Parcial.....	34
4.4.3. Determinação do Carbono Orgânico e Total.....	35
4.5. Tratamento Estatístico.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1. Distribuição de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA),.....	36
Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) e Metais Pesados nos sedimentos superficiais	
5.1.1. SVA e MSE.....	36
5.1.2. Metais Pesados.....	50
5.2. Distribuição de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA),.....	68
Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) e Metais Totais nos <i>cores</i> de sedimentos	
5.2.1. Distribuição Vertical do SVA.....	68
5.2.2. Distribuição Vertical das concentração de metais e MSE.....	76
5.2.3. Comparação entre os <i>cores</i> usando Análise.....	87
de Componente Principais	
6. CONCLUSÕES.....	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
ANEXO A.....	107
ANEXO B.....	109
ANEXO C.....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Compartimentos abióticos e suas interações.....	4
Figura 2: Exemplos das rotas de exposições para..... organismos bentônicos.	6
Figura 3: Localização dos sítios de coleta nos estuários dos..... rios do Sal, Sergipe e Poxim.	25
Figura 5: Sistema de Determinação do SVA nos estuários dos rios..... do Sal, Sergipe e Poxim.	33
Figura 6: Variação Sazonal de SVA (a) e da relação MSE/SVA..... (b) nos sedimentos superficiais dos Estuários do Rio do Sal, Sergipe e Poxim.	43
Figura 7: Localização dos sítios de amostragem nos períodos..... seco e chuvoso e sua separação no plano formado pelas componentes $t_1$ e $t_2$ .	49
Figura 10: Distribuição Vertical da concentração de SVA e MSE..... nos “cores” dos sedimentos.	73
Figura 12: Concentração Total e MSE de Cd, Cu, Ni,..... Pb nos sedimentos do “Core” SA1.	83

Figura 15: Razão Metal MSE/Total nos sedimentos dos..... 86  
“cores” (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn).

Figura 16: Localização das frações dos “cores” de sedimento..... 89  
no plano formado pelas duas componentes principais.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores do Er-L e Er-M para metais traço nas..... concentrações definidas pelos dois valores.	18
Tabela 2: População residente e extensão de cada..... município da região da “Grande Aracaju” em 2000.	22
Tabela 3: Descrição dos sítios de coleta dos sedimentos nos ..... estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim e seu geoposicionamento.	29
Tabela 4: Concentração média dos MSE, SVA e relações..... entre SVA e MSE nos sedimentos superficiais dos Estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim em Março de 2004.	38
Tabela 5: Concentração média dos MSE, SVA e relações..... entre SVA e MSE nos sedimentos superficiais dos Estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim em Setembro de 2004.	39
Tabela 6: Matriz de Correlação das características dos..... sedimentos do estuário do rio do Sal.	45
Tabela 7: Matriz de Correlação das características dos..... sedimentos do estuário do rio Sergipe.	45

Tabela 8: Matriz de Correlação das características..... dos sedimentos do estuário do rio Poxim.	45
Tabela 9: Pesos dos parâmetros medidos nas duas..... componentes principais $t_1$ e $t_2$ .	49
Tabela 10: Resultado da análise do material de referência..... sedimento de lago LKSD-1 (CCNRP/Canadá).	50
Tabela 11: Resultado da análise do material de referência..... sedimento marinho NCS DC (CNAL/China).	51
Tabela 12: Resultado da análise do material de referência..... sedimento de rio NCSDC (CNAL/China).	51
Tabela 13: Resultado da análise do material de referência..... sedimento LKSD-1 (CCNRP/Canadá).	51
Tabela 14: Concentrações totais dos metais e carbono..... orgânico nos sedimentos superficiais dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim.	54
Tabela 15: Concentrações totais dos metais em sedimentos..... da área de estudo e diferentes regiões estuarinas do mundo.	55
Tabela 16: Matriz de Correlação entre os teores totais de metais... e $C_{org}$ sedimentos dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim.	57
Tabela 17: Pesos dos parâmetros medidos nas duas..... componentes principais $t_1$ e $t_2$ .	64

Tabela 19: Concentração de MSE, Metais Totais e Carbono..... orgânico ( $C_{org}$ ) nos “cores” de sedimentos dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim.	72
Tabela 20: Matriz de Correlação das características dos..... sedimentos do “Core” SA1.	75
Tabela 21: Matriz de Correlação das características dos..... sedimentos do “Core” SE8.	75
Tabela 22: Matriz de Correlação das características dos..... sedimentos do “Core” PO19.	75
Tabela 23: Concentração de MSE, SVA e relações..... entre SVA e MSE nos “cores” dos Estuários dos Rios do Sal, Sergipe e Poxim.	82
Tabela 24: Pesos dos parâmetros medidos nas duas..... componentes principais $t_1$ e $t_2$ .	88

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS

ACP - Análise de Componentes Principais

Al<sub>P</sub> - Alumínio Parcial

Al<sub>T</sub> - Alumínio Total

ANOVA - Análise de Variância

As - clima tropical úmido com seca no verão

AVS - Acid Volatile Sulfide

BG - Valores médios em  $\mu\text{g g}^{-1}$  da concentração de metais em sedimentos de folhelhos médios

Cd<sub>MSE</sub> - Cádmio Simultaneamente Extraído

Cd<sub>P</sub> - Cádmio Parcial

Cd<sub>T</sub> - Cádmio Total

{CH<sub>2</sub>O} - matéria orgânica

C<sub>org</sub> - Carbono orgânico

Cr<sub>P</sub> - Cromo Parcial

Cr<sub>T</sub> - Cromo Total

Cu<sub>MSE</sub> - Cobre Simultaneamente Extraído

Cu<sub>P</sub> - Cobre Parcial

Cu<sub>T</sub> - Cobre Total

DIA - Distrito Industrial de Aracaju

EAA - Espectrômetro de Absorção Atômica

EC<sub>50</sub> - Concentração eficaz com 50% de mortalidade

EPA - Environmental Protection Agency

Er-L - Efeito Adverso Baixo

Er-M - Efeito Adverso Médio

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

Fe<sub>P</sub> - Ferro Parcial  
Fe<sub>T</sub> - Ferro Total  
GPS - Global Positioning System  
GQS - Guia de Qualidade de Sedimento  
HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
JICA - Japan Internatíal Cooperation Agency  
Kps - Constante de solubilidade  
LC<sub>100</sub> - Concentração que causa 100% de mortalidade dos organismos  
LC<sub>50</sub> - Concentração letal com 50% de mortalidade  
Me<sup>2+</sup> - Metal divalente  
MeS - Sulfeto de metal  
M<sub>MSE</sub> - Metal Simultaneamente Extraído  
Mn<sub>P</sub> - Manganês Parcial  
Mn<sub>T</sub>- Manganês Total  
MSE - Metais Simultaneamente Extraídos  
[MSE] - concentração de Metais Simultaneamente Extraídos  
M<sub>T</sub> - Metal Total  
N - Número de sítios  
nd - Não disponível  
nc - Não certificado  
Ni<sub>MSE</sub> - Níquel Simultaneamente Extraído  
Ni<sub>P</sub> - Níquel Parcial  
Ni<sub>T</sub> - Níquel Total  
NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration  
NS&T - National Status and Trends  
O<sub>2</sub> - Oxigênio dissolvido  
OMOE – Ontário Ministry of the Environment  
p - Probabilidade  
Pb<sub>MSE</sub> - Chumbo Simultaneamente Extraído  
Pb<sub>P</sub> - Chumbo Parcial  
Pb<sub>T</sub> - Chumbo Total  
PES - Procedimento de Extração Seqüencial

PTFE - Politetrafluoretileno

rpm - Rotações por minuto

SEM - Simultaneously extracted metal

SQG - Sediment Quality Guidelines

SVA - Sulfeto Volatilizado em meio Ácido

[SVA] - Concentração de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido

$t_1$  - Primeira componente principal

$t_2$  - Segunda componente principal

$t_3$  - Terceira componente principal

$Zn_{MSE}$  - Zinco Simultaneamente Extraído

$Zn_P$  - Zinco Parcial

$Zn_T$  - Zinco Total

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivos: estudar a distribuição de metais e Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA) nos sedimentos da região estuarina dos rios do Sal, Sergipe e Poxim, no entorno da cidade de Aracaju; avaliar a disponibilidade desses elementos nos sedimentos, através da relação entre Metais Simultaneamente Extraídos e o SVA e determinar a possível toxicidade dos metais através da comparação de suas concentrações com os valores de referência estabelecidos no Guia de Qualidade de Sedimento (GQS/NOAA). Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas em 20 sítios distribuídos ao longo da região estuarina, no período seco e chuvoso, para avaliar o possível efeito da sazonalidade do conteúdo de SVA. Foram também coletados três “cores”, sendo um em cada estuário: SA1 (rio do Sal), SE8 (rio Sergipe) e PO19 (rio Poxim). A região estudada recebe a água de drenagem da cidade de Aracaju e despejos municipais e industriais, bem como da Estação de Tratamento de Esgotos de Aracaju. As relações  $[MSE]/[SVA]$  e as diferenças  $[MSE]-[SVA]$  foram menores do que 1 e 0, nos dois períodos de amostragens e para todos os sítios seja superficial ou vertical, nestas condições, tem sido assumido que não devem ocorrer efeitos tóxicos para a vida aquática. Não houve diferença significativa na concentração do SVA nos dois períodos amostrados. As maiores concentrações dos metais nos sedimentos superficiais ocorreram nos sítios SA2, SE5 e SE12, evidenciando o efeito do aporte antropogênico na região. Esses sítios apresentaram concentrações de Cu, Cr, Pb, Ni e Mn maiores do que o provável limite natural da região. O método estatístico de Análise de Componentes Principais (ACP) mostrou que os sedimentos dos rios do Sal e Sergipe têm características semelhantes em relação aos parâmetros

medidos e diferentes dos sedimentos do rio Poxim. Os sítios SA2, SE5 e SE12 foram discriminados dos demais pela ACP por apresentarem elevada concentração para todos os metais estudados, resultante dos descartes que são lançados na região. Em todas as amostras, as concentrações dos metais foram inferiores ao Er-L definido pelo GQS, indicando que, nestas condições, raramente devem ocorrer efeitos adversos à biota aquática. Os GQSs são ferramentas auxiliares e são melhores aplicadas juntamente com outras ferramentas como testes ecotoxicológicos.

## **ABSTRACT**

This work had the following objectives: to study the metals distribution and acid-volatile sulphide (AVS) in sediments of estuary region of Salt, Sergipe and Poxim Rivers, around of Aracaju city; to evaluate the availability of those elements in the sediments, through of relationship between simultaneously extracted metals (SEM) and AVS and to determine the metals toxicity possible through of comparison of concentration theirs with the reference values established in the sediment quality guidance (SQG). Samples of superficial sediments were collected in 20 sites distributed along of estuary region, on period dry and rainy to evaluate the effect possible of seasonality of the AVS content. Three sediment “cores” were collected from each one of estuaries: SA1 (Salt River), SE8 (Sergipe River) and PO19 (Poxim River). The studied region receives Aracaju city drainage water and municipal, industrial wastewaters like also effluents from Aracaju sewage treatment plant. The relationships  $[SEM]/[AVS]$  and the differences  $[SEM]-[AVS]$  were lower than 1 and 0 respectively, on two periods of sampling and for all the superficial or vertical sites, in that conditions, have been assumed not occurred toxic effects for aquatic life. Didn't occur meaningful difference in the AVS concentration on two sample periods. The greatest concentrations

of metals in the superficial sediments occurred in the sites SA2, SE5 and SE12, showing the effect of the anthropogenic input in the region. These sites presented greater Cu, Cr, Pb, Ni and Mn concentrations than the natural probable limit of the region. The statistic method of principal component analysis (PCA) showed the sediments of Sal and Sergipe Rivers have had similar characteristics in relationship measured parameters and are different of the sediments of the Poxim River. The sites SA2, SE5 and SE12 were discriminated of others by PCA, because presented high concentration for all the studied metals, resultant of discharges threw in the region. In all the samples the metals concentrations were lower than Er-L, defined by SQG. This showed, in those conditions, rarely must occur adverse effects for aquatic biota. The SQG are auxiliary tools and are better applied in conjunct with other tools how ecotoxicologic tests.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Estuários

Os Estuários são massas de água costeira semi-fechada que possui uma ligação livre com o mar aberto e dentro deles, a água marinha mistura-se com água doce oriunda das áreas terrestres. Portanto, são setores do ambiente marinho que apresentam as maiores variabilidades de efeitos e interações físicas, químicas e biológicas, e são fortemente influenciados pela geografia e pelos fluxos de maré. Em condições naturais, os estuários são biologicamente mais produtivos do que os rios e o oceano adjacente, por apresentarem altas concentrações de nutrientes que estimulam a produção primária (Miranda et al., 2002; Liu et al., 2003).

Como ecossistemas, os estuários apresentam muitas funções vitais, tais como: constitui-se o *habitat* de várias espécies de aves, peixes e mamíferos; é o ambiente de desova e de criação de muitas espécies biológicas e desempenham um papel importante na rota migratória de peixes de valor comercial. A introdução de poluentes nesses ambientes ameaça, de forma direta, a sobrevivência dessas espécies (Miranda et al., 2002; Huai-Yang et al., 2004).

Vários estudos verificaram que a contaminação das águas estuarinas está se alastrando rapidamente devido à grande carga poluidora decorrente do crescimento urbano desordenado (com a produção de despejos municipais), da expansão das atividades industriais nas proximidades dos estuários (com a fabricação de grande diversidade de materiais e substâncias), do crescimento da agricultura (com a utilização de fertilizantes e agrotóxicos), da construção de barragens para instalações de usinas hidroelétricas e da atividade

pesqueira. A influência dessas atividades ao longo das áreas costeiras coloca em risco o desenvolvimento sustentável desses ambientes. O homem retira dos estuários o alimento e, contraditoriamente lança sobre esse ambiente, despejos domésticos e industriais, além de utilizar as áreas estuarinas como zonas de aterro e posterior urbanização (Chiffolleau et al., 1994; Williams; Millward, 1998; Turner, 2000; Liu et al., 2003; Ram et al., 2003; Ip et al., 2004).

Os estuários têm uma importância histórica e fundamental para o desenvolvimento da humanidade. Cerca de 60% das grandes cidades distribuídas ao redor da Terra estão localizadas nas proximidades dos estuários e representam uma das mais valiosas regiões do planeta. No Brasil, o percentual é praticamente o mesmo. A faixa litorânea concentra 56% da população brasileira e grande parte da produção econômica do país (Miranda et al., 2002; Ramessur, 2004).

Para se entender melhor o nível de poluição costeira no Brasil, deve-se considerar que dos 17 (dezessete) estados brasileiros que são banhados pelo mar, 14 (quatorze) têm suas capitais localizadas no litoral e onze destas capitais estão localizadas em sistemas estuarinos. Além disso, deve-se considerar que existem várias cidades de porte médio, sete grandes áreas industriais localizadas nos Estados do Maranhão, Bahia, Alagoas, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo e Rio Grande do Sul. Tal como ocorreu em outros países, as razões para o desenvolvimento das principais cidades brasileiras nas proximidades dos estuários foram facilidade para instalações portuárias comerciais e navais, capacidade natural para renovar periódica e sistematicamente suas águas sob influência da maré, comunicação natural com regiões de manguezais, abundante comunidade biológica, e proximidade com atividades econômicas e de lazer (Miranda et al., 2002).

Considerando ainda o litoral brasileiro, e principalmente a cidade de Aracaju, capital do Estado de Sergipe, um fator agravante é o grande atraso na implantação do saneamento básico nas áreas urbanas, especialmente quanto à rede de esgotos e aos sistemas de tratamento dos mesmos. Na capital sergipana, a rede de esgotos foi implementada em 1914 e durante 70 anos ficou praticamente estagnada. Em 1984, houve uma ampliação na rede de esgotos de 20 km de extensão para mais de 120 km (JICA, 2000). No

entanto, 23,2% da população sergipana têm rede de esgoto, isso corresponde a uma pequena parte da Grande Aracaju (que abrange os municípios de Aracaju, Barra dos Coqueiros, Laranjeiras, Maruim, Nossa Senhora do Socorro, São Cristóvão, Itaporanga d'Ajuda e Riachuelo/ ver Anexo A: Lei Nº 2.371) e mais três municípios do interior: Lagarto, Simão Dias e Canindé do São Francisco. Em termos percentuais, esse histórico representa que apenas 44% da população da Grande Aracaju e 2% da população interiorana desfrutam de rede de esgoto. Em Aracaju, a maioria das ligações sanitárias é feita diretamente nos canais Santa Maria, Anízio Azevedo e Tramanday que cortam a cidade e carregam o esgoto *in natura* para os rios Sergipe e Poxim. A Estação de Tratamento de Esgoto de Aracaju (ETE) está situada em Nossa Senhora do Socorro, e seu efluente é descartado no rio do Sal. Sabe-se que um dos principais agentes poluidores dos mananciais é o esgoto sanitário sem tratamento (IBGE, 2000; Gagnon; Saulnier, 2003).

Um outro fator agravante são as indústrias localizadas nas proximidades dos estuários, estas, muitas vezes, não têm a devida preocupação em proteger o meio ambiente e a saúde pública (Burgess et al., 1995). Às margens dos Estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim encontram-se um aglomerado de pequenas indústrias de produtos alimentícios, móveis, plásticos, produtos têxteis, cerâmicos, químicos e outros (IBGE, 2000).

A partir de 1977, resultados obtidos em estudos com águas e sedimentos de regiões estuarinas, mostraram que os estuários comportam-se como eficientes armadilhas, onde os poluentes como metais pesados, são removidos da água e depositados nos sedimentos (Drever, 1997; Liu et al., 2003). Esses resultados, contudo, mudaram a idéia de que os resíduos descartados seriam carregados para o oceano e nele dispersos.

No ambiente aquático, quatro compartimentos abióticos podem ser distinguidos: o material em suspensão, os sedimentos, as águas superficiais e as águas intersticiais (Figura 1). Esses compartimentos possuem uma forte interação entre si. Entre o material em suspensão e os contaminantes em solução, ocorrem os processos de adsorção/desorção e co-precipitação. O

material em suspensão e os sedimentos estão interligados por meio da sedimentação e dos processos de erosão. Entre os sedimentos e os poluentes da água intersticial ocorrem os processos de adsorção/desorção e de precipitação/dissolução. A elevada concentração desses elementos na água intersticial pode influenciar os seus níveis nas águas superficiais através de processos como a difusão, consolidação e bioturvação (Förstner; Wittmann, 1983; Salomons; Förstner, 1984; Lemos, 2001). Neste trabalho, será enfatizado e discutido o compartimento sedimento.

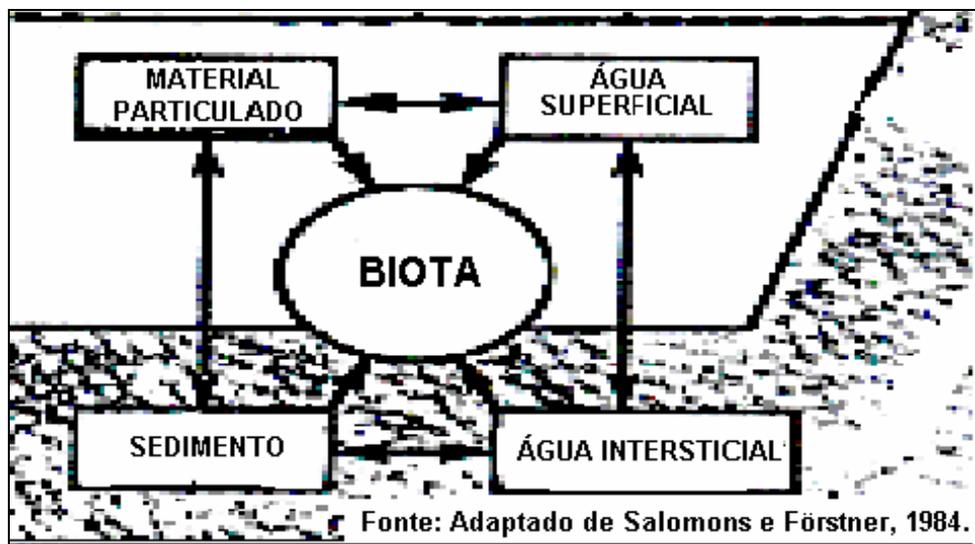


Figura 1: Compartimentos abióticos e suas interações.

## 1. 2. Sedimentos

Os sedimentos são formados por camadas de partículas minerais e orgânicas com granulometria muito fina que cobrem o fundo dos rios, lagos, reservatórios, estuários e oceanos. Constituem amontoados de partículas heterogêneas, compreendendo diferentes materiais orgânicos tais como colóides, detritos, bactérias e algas e inorgânicos como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. Nos sedimentos, a proporção dos minerais para matéria orgânica varia substancialmente em função do local (Manahan, 1994; Baird, 2002).

Segundo Salomons; Förstner (1984), os sedimentos podem ser classificados em dois grupos distintos: sedimentos finos com partículas menores que 50 $\mu$ m (argilas e siltes) e sedimentos grosseiros com grãos excedendo 50 $\mu$ m (areias e cascalhos). Eles funcionam como um compartimento importante dos ecossistemas aquáticos e servem como *habitat* de muitas espécies de organismos.

Os sedimentos acumulam poluentes tais como, organismos patogênicos, nutrientes, metais e compostos orgânicos. Esses são adsorvidos sobre as superfícies de materiais particulados, especialmente os orgânicos que se encontram em suspensão na água e, finalmente, decantam-se no fundo do corpo d'água. Quando a concentração dos contaminantes alcança um valor que causa efeitos adversos à biota, ou ainda, põe em risco a saúde humana, o sedimento é considerado contaminado (Burton, 2002; US EPA, 1997).

Dependendo do grau de impacto que o ambiente aquático esteja sofrendo, mudanças nas condições redox, pH, presença de quelantes orgânicos e até mesmo no regime de ressuspensão do sedimento podem propiciar uma diferente disposição das espécies para o sistema (água e biota). Esta propriedade, de acúmulo e redistribuição, qualificam os sedimentos como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois eles registram, em caráter mais permanente, os efeitos da poluição de determinada área (Fiedner, 1995; Förstner, 1985; Bevilacqua, 1996).

Lee et al. (1999) e Brochu et al. (1995) estudaram os sedimentos do Estuário St. Lawrence (Canadá), ambiente com uma vasta história de contaminação. Os resultados obtidos com esses estudos mostraram que os despejos lançados no estuário vêm causando problemas para a biota nativa devido à exposição pela ingestão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), organoclorados e metais pesados que estão presentes nos sedimentos. De fato, a ingestão de sedimento contaminado, possivelmente; é uma rota de exposição aos poluentes pelos organismos que vivem nos sedimentos, denominados de organismos bentônicos (Chapman et al., 2002).

Existem três exemplos típicos de organismos bentônicos (Figura 2): o primeiro (tipo A) referem-se àqueles organismos que vivem sobre os sedimentos de topo, ou seja, na interface água-sedimento. Este animal tem como forma predominante de exposição a contaminante a água subjacente (água que se encontra na interface com o sedimento). O segundo (tipo B), são os organismos que tem moradia em forma de um tubo em “U”, que é exposto à água subjacente que irriga e oxigena seu tubo constantemente. O terceiro (tipo C) referem-se aos organismos que toleram níveis baixos de oxigênio ( $O_2$ ) e níveis elevados de sulfeto. Estes animais vivem nos microporos do sedimento, ou seja, na água intersticial. São organismos que tem como principal forma de exposição à ingestão direta de sedimentos contaminados (Warren et al., 1998; Call et al., 2001; Wang et al., 2001; Chapman et al., 2002).

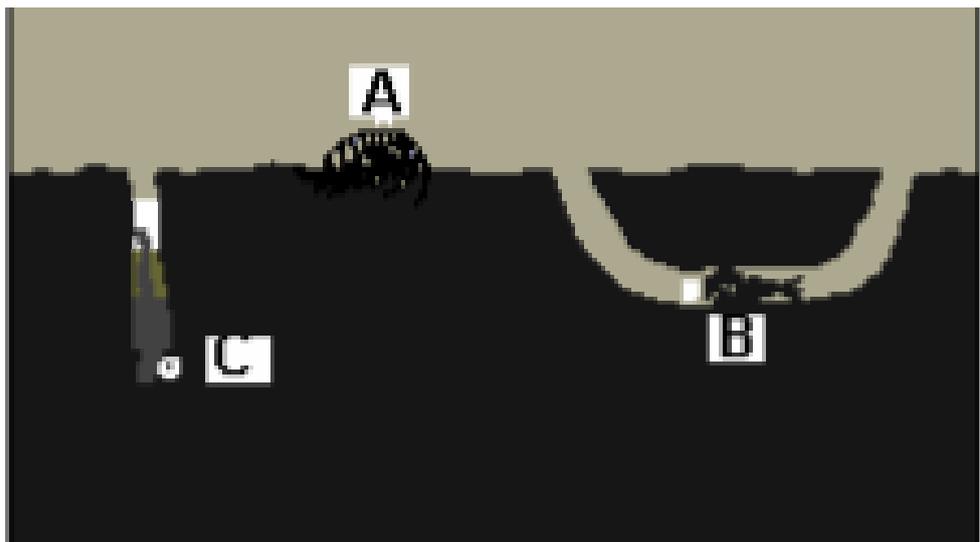


Figura 2: Exemplos das rotas de exposições para organismos bentônicos. Os organismos tipo A vivem sobre o sedimento, B tem moradia em forma de um tubo em “U” e C mora nos microporos dos sedimentos. Fonte: Chapman et al., (2002).

Segundo a “Environmental Protection Agency (EPA)” aproximadamente 10% dos sedimentos de lagos, rios e baías dos Estados Unidos estão contaminados com substâncias tóxicas (como metais pesados e compostos orgânicos). Os Estados Unidos, e muitos outros países

industrializados, vêm tentando descontaminar ou remover os sedimentos contaminados a fim de restaurar a qualidade dos seus ecossistemas. Um exemplo de atividade de restauração (remediação) é a cobertura da área contaminada naturalmente ou artificialmente com sedimentos limpos (Mccauley et al., 2000). Um outro exemplo, é a remoção do sedimento por dragagem, que é uma atividade bastante cara e só deve ser usada quando o sedimento for realmente identificado como contaminado. O sedimento dragado deve ser cuidadosamente tratado por incineração ou solidificação, fazendo uso de materiais impermeáveis (Birch; Taylor, 2002; Vandecasteele et al., 2003).

No presente estudo, será abordado com ênfase a contaminação dos sedimentos por metais pesados. A importância desse estudo se justifica devido ao fato dos metais se acumularem nos sedimentos e produzirem efeitos danosos à biota e seres humanos (Haritonidis; Malea, 1999; Al-Mohanna; Subrahmanyam, 2001; Borgmann et al., 2004).

### 1.3. Metais Pesados

Os processos de urbanização e industrialização, nas últimas décadas, têm tornado cada vez mais crítica a questão de contaminação do meio ambiente. De todos os contaminantes que atingem um sistema aquático, os metais pesados, em elevadas concentrações, devem ser vistos com maior preocupação, especialmente por serem elementos não degradáveis, que permanecem por um longo tempo nesse ambiente, atingindo toda a cadeia trófica (Leite, 2002; Silva, 2002).

Os metais geralmente são divididos em dois grupos de acordo com sua origem predominante: litogênico e antropogênico, ou seja, de origem geoquímica e oriunda de atividades humanas, respectivamente. O primeiro grupo é formado por metais derivados de processos físicos e químicos tais como intemperismo e o carreamento de solo e rochas, incluindo entre eles, o zircônio, o telúrio e o estrôncio. Metais como cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo formam o segundo grupo, que são resultados de atividades antropogênicas (Novotny, 1995).

A entrada de metais oriundos de efluentes municipais tem sido reconhecida como uma fonte importante de contaminação e conseqüentemente, uma ameaça aos organismos (Walker et al., 1999; Davis et al., 2001). Eles contêm uma grande variedade de constituintes onde incluem nutrientes, produtos orgânicos, patógenos humanos (microorganismos causadores de doenças presentes em fezes de indivíduos infectados) e metais pesados (Burgess et al., 1995; Gagnon; Salnier, 2003; Cobelo-García et al., 2004).

Estudos realizados no Canadá (OMOE, 1988; Rutherford et al., 1994; Ministère de l'Environnement du Québec and Environmental Canada, 2001) verificaram que os metais e os produtos químicos orgânicos estão presentes nos efluentes municipais em níveis acima das concentrações naturais (níveis de *background*). Embora a indústria seja uma fonte freqüente de metais, alguns dos metais como Cu, Zn, Fe, Co, Mn e Mo são, geralmente, relacionados com descartes urbanos (Chambers et al., 1997). O controle do aporte de contaminantes oriundos de esgotos domésticos é mais difícil do que os derivados de efluentes industriais. A entrada desses contaminantes nos ecossistemas, através dos descartes de esgotos, pode causar toxicidade aguda (exposição em curto prazo) e crônica (exposição em longo prazo) aos organismos (Gagné et al., 2002; Riba et al., 2004). Essa toxicidade, na maioria das vezes, é devido às elevadas concentrações de metais presentes nos efluentes (Rutherford et al., 1994).

Um número de treze metais e metalóides tem sido reconhecido como potencialmente perigosos à saúde humana e aos organismos aquáticos, por agências de controle ambiental em todo o mundo, sendo incluindo na "Priority Pollutants List (Black List)" (Novotny; Witte, 1997). São eles: antimônio, arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco.

A geoquímica de metais pesados em ambientes aquáticos é principalmente determinada por suas interações com o sedimento. Um dos principais fatores que controlam a adsorção e a retenção dos metais na fase sedimentar é o tamanho das partículas. Há, geralmente, uma correlação inversa entre o tamanho do grão e a concentração de metal no sedimento

(Förstner; Salomons, 1980). De acordo com Horowitz (1991) esta correlação resulta da combinação de fatores físicos (área superficial) e químicos (substratos geoquímicos).

Vários autores (Förstner; Salomons, 1980; Horowitz; Elrick, 1987; Moore et al., 1989; Bryan; Langston, 1992; Tam; Wong, 2000; Villaescusa-Celaya et al., 2000) mostraram que a grande quantidade de metais pesados está ligada às frações argila e siltre do sedimento, principalmente por sua elevada área superficial (menor granulometria) e maior conteúdo de substâncias húmicas. Na fração considerada essencialmente areia, o conteúdo de metais é bem mais baixo.

Já há algum tempo, cerca de 30 anos, (Taylor, 1976; De Souza et al., 1986; Zwolsman et al., 1996; Bermejo et al., 2002; Ip et al., 2004) inúmeros esforços têm sido feitos no sentido de se entender a distribuição de metais pesados nos sedimentos. Esta distribuição ocorre entre fases, não totalmente caracterizadas, tais como carbonatos, óxidos de ferro e manganês, sulfetos, detritos e argilas. De fato os metais não são permanentemente fixados nestas fases e são redistribuídos para a água em decorrência de mudanças nas condições ambientais. Em sedimentos onde a coluna d'água possui pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de metais presentes em compostos solúveis pode até dobrar pela ação dos ventos, que provocam a ressuspensão de sedimentos.

Alguns estudos de metais em sedimentos avaliam a extensão da poluição em ambientes aquáticos a partir da determinação do nível natural (nível de "*background*") para cada um dos constituintes de interesse. A avaliação é feita a partir da diferença entre o valor medido e o valor natural. (Drever, 1997; Salomons; Förstner, 1984). O problema é que nem sempre é fácil encontrar áreas que possam ser consideradas isentas de poluição. Neste caso, tem sido usado um "*core*" do sedimento para obter amostras a várias profundidades e a partir da análise de cada fração é possível estabelecer o intervalo normal de *background*. Uma dificuldade adicional em se tratando de regiões estuarinas é que pela sua dinâmica, os sedimentos estão constantemente submetidos a processos ressuspensão e deposição, isso dificulta a identificação do intervalo de *background* (Näf et al., 1996).

A determinação pura e simples da concentração total de um determinado metal no sedimento, não oferece informação adicional além da taxa de estocagem deste metal. De fato, não informa a respeito da mobilidade deste metal ou mesmo da sua disponibilidade biológica. Sabe-se que, a tendência de um determinado elemento ser acumulado por organismos, depende da sua capacidade de remoção da solução por processos bióticos e abióticos, no sistema água/sedimento (Bevilacqua, 1996).

Metal pesado não implica necessariamente em “metal tóxico”. Muitos desses elementos são essenciais a vida na Terra como, por exemplo, ferro, zinco e cobre. Geralmente, as concentrações naturais estão na faixa de parte por milhão ou parte por bilhão e a natureza se encarrega de oferecer as quantidades necessárias para a manutenção saudável do ciclo vital. Outros metais não exercem nenhuma função conhecida no ciclo biológico (não essenciais), sendo suas concentrações naturais na faixa de parte por milhão ou parte por bilhão, como por exemplo, cádmio e chumbo. Em ambos os casos, a presença de concentrações crescentes de metais, acima das naturais, passa do meramente tolerável ao tóxico (Lemos, 2001).

A toxicidade de um poluente é determinada por sua forma de ligação específica e não somente de sua taxa de acumulação, pois apenas uma fração do conteúdo total de metais em materiais contaminados é lábil, móvel ou biologicamente disponível. Portanto, é possível o sedimento estar contaminado por metal (com concentração maior que o natural), mas não apresentar efeito tóxico, que vai depender da disponibilidade do metal no sedimento. Conseqüentemente, diferentes sedimentos exibem diferentes graus de toxicidade para uma mesma concentração de metal. Essas diferenças ocorrem porque a toxicidade depende da forma química (disponibilidade) desses contaminantes (Förstner, 1985; Bevilacqua, 1996).

Muitos estudos mostraram não existir uma correlação entre a toxicidade e concentração de metais totais em sedimentos. Nestes estudos, a forma química e conseqüentemente a mobilidade dos metais são considerados mais importantes, na definição de toxicidade, do que somente a concentração total (Kraepiel et al., 1997; Duursma, 1998; Markert, 1998).

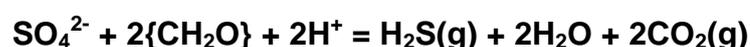
Segundo experimentos apresentados no relatório da EPA (US EPA, 2000), as concentrações totais de metais não servem para prever a toxicidade de sedimentos, pois estas podem estar quatro ordens de magnitude da concentração que causa 100% de mortalidade dos organismos (LC<sub>100</sub>).

Um dos métodos utilizados para a medida do metal biodisponível é a determinação da concentração do metal na água intersticial (a água presente nos poros microscópicos do material que forma o sedimento), que tem apresentado uma boa correlação com a toxicidade para cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco. A atividade do metal no sistema sedimento-água intersticial é fortemente influenciada pela concentração do sulfeto e de metais que são extraídos do sedimento usando ácido clorídrico a frio. As frações de sulfeto e de metais são convencionalmente denominadas de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA) do inglês “Acid Volatile Sulfide (AVS)” e Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) do inglês “Simultaneously extracted metal (SEM)” (Di Toro et al., 1990; US EPA, 1997).

#### 1.4. Sulfeto Volatilizado em Meio Ácido (SVA)

O Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA) é o sulfeto removido de sedimentos, através de uma extração ácida a frio. Em sedimentos anóxicos (onde existe um grande reservatório de sulfeto), o SVA, principalmente na forma de monossulfeto de ferro amorfo (FeS) e os metais que são simultaneamente extraídos (MSE), podem ser usados para prever a biodisponibilidade dos metais (cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco) para organismo bentônicos (Di Toro et al., 1990).

A formação de H<sub>2</sub>S e conseqüente formação de sulfetos metálicos no sedimento, se dá pela ação das bactérias sulfato-redutoras (*desulphovibrium sp.* e *desulphotomaculum sp.*). Elas decompõem a matéria orgânica e reduzem os íons sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a íons sulfetos (S<sup>2-</sup>) em meio anaeróbico, segundo a reação (Stumm; Morgan, 1970):



onde  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$  representa a matéria orgânica e o  $\text{SO}_4^{2-}$  é o oxidante e receptor de elétrons.

Segundo Di Toro et al. (1992) e Meyer et al. (1994) as concentrações de SVA e MSE influenciam a atividade do metal no sistema sedimento-água intersticial, medida em termos de toxicidade aguda. O SVA reage com os metais, na proporção de 1:1 de suas concentrações molares, formando compostos altamente insolúveis e que não são biodisponíveis, ou seja, quando o metal divalente ( $\text{Me}^{2+}$ ) é adicionado ao sedimento (onde o sulfeto de ferro amorfo é a forma dominante) este rapidamente desloca o íon Ferro II ( $\text{Fe}^{2+}$ ) do FeS para formar o sulfeto correspondente (MeS), que é menos solúvel que o sulfeto de ferro, segundo a reação (Di Toro et al., 1990; Berry et al., 1996):



Isto ocorre porque os sulfetos de metais divalentes têm menor constante de produto de solubilidade (Kps) que o FeS. Nestas condições, o conteúdo de SVA pode ser estimado pela concentração de  $\text{S}^{2-}$  e os MSE pela de  $\text{Me}^{2+}$  (Cooper; Morse, 1998). A ordem crescente de solubilidade dos MeS em HCl é  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ . Deste modo, dos sulfetos metálicos considerados o menos solúvel em HCl, nas condições de extração do SVA, é o CuS. Alguns autores (Campbell et al. 1988; Cooper; Morse, 1998; Ngian; Lim, 2001) mostraram que o  $\text{Cu}^{2+}$  é mais fortemente associado com a fase orgânica do que com o SVA, dentre as fases geoquímicas dos sedimentos, e que o mesmo pode ter uma menor contribuição na ligação do  $\text{Cu}^{2+}$  ao sedimento.

Portanto, a determinação de SVA pode ainda propiciar informações relevantes sobre a extensão da contaminação ambiental, através do reconhecimento do tipo de ligação entre os metais e os sedimentos. Com isso, podem-se inferir parâmetros relacionados à mobilidade e a toxicidade desses metais (Mackey; Mackay, 1996; Simpson et al., 2004).

Di Toro et al. (1990) estudaram a relação existente entre o SVA e os MSE, a fim de avaliar a extensão da contaminação de amostras de sedimentos e propuseram um modelo para avaliar a toxicidade de vários metais (cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco) para espécies bentônicas. O modelo prediz que quando a concentração molar dos MSE é maior do que a do SVA (isto é,  $[MSE] - [SVA] < 1$  ou  $[MSE] / [SVA] < 1$ ), há uma ausência de toxicidade. Conseqüentemente, quando a  $[MSE]$  é maior que a  $[SVA]$ , efeitos tóxicos podem ser observados.

Hansen et al. (1996) e Ankley et al., (1996) propuseram o uso da diferença  $[MSE] - [SVA]$  no lugar da razão entre essas duas variáveis. A vantagem é que a diferença permite ter uma visão mais real da extensão da capacidade de ligação dos metais com o SVA e de quanto foi excedida, além de permitir também, na ausência de respostas dos organismos quando a capacidade de ligação do AVS tenha sido excedida, fazer inferências sobre outras fases que controlam a biodisponibilidade. Além disso, a diferença ( $[MSE] - [SVA]$ ) auxilia na identificação do(s) metal(is) em específico que está(ão) causando a toxicidade. Isto é possível pela subtração da concentração molar do SVA pela concentração molar do metal nos MSE em sua ordem de  $K_{ps}$  no procedimento de extração do SVA.

A EPA (US EPA, 1999a,b; 2000) verificou em seus experimentos que o uso dos MSE e SVA para prever ausência de toxicidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn ( $[SVA] > [MSE]$ ) é um procedimento eficaz a ser adotado (98,1%). Já a previsão de que os sedimentos serão tóxicos ( $[SVA] < [MSE]$ ), ainda é incerta (58%) e pode servir como parâmetro de seleção para se fazer outras formas de avaliação de toxicidade como: variabilidade espacial (vertical e horizontal), temporal e toxicidade do SVA e dos MSE; determinação dos metais pesados na água intersticial e avaliações de identificação das toxicidades. Como existem outras fases que, além dos sulfetos, são também responsáveis pela partição, biodisponibilidade e toxicidade desses elementos nos sedimentos, o carbono orgânico foi incorporado ao modelo e, com isso, melhorou a previsões de toxicidade. O SVA e os MSE só podem ser usados para prever toxicidade ou ausência de toxicidade causada por

metais pesados; mas, estes podem ser usados para se descartar os metais como prováveis causadores da toxicidade (Wolfe et al., 1994).

A EPA (US EPA, 1997) relata em seus experimentos, usando crustáceos em bioensaios de toxicidade, que entre 80 e 90% dos sedimentos fluviais e marinhos são tóxicos quando a relação [MSE] - [SVA] foi maior que cinco. Com base nestes estudos a EPA estabeleceu a seguinte classificação: para [MSE] - [SVA] < 0, efeitos adversos não devem ocorrer; para [MSE] - [SVA] entre 0 e 5, efeitos adversos são prováveis mais não freqüentes e para [MSE] - [SVA] > 5, existe probabilidade de ocorrer efeitos adversos para a vida aquática e saúde humana.

Contudo, pesquisas indicam que sedimentos que possuem um excesso de MSE em relação ao SVA não necessariamente exibem toxicidade. Isto porque outras fases ligantes podem aprisionar os metais presentes, onde incluem carbonatos, óxidos de ferro e manganês e compostos orgânicos. Vale salientar que, baixas concentrações de SVA, próximas ao limite de quantificação ( $\sim 0,1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ), podem aprisionar os metais e ser uma fase controladora da sua biodisponibilidade no sedimento. Portanto, a toxicidade do metal no sedimento depende de quanto desse metal está biodisponível (Di Toro et al., 1990; Berry et al., 1996).

Como o SVA pode variar sazonalmente, nos meses chuvosos, este tende a diminuir devido à constante taxa de oxidação pela água relativamente oxigenada. Esse processo está intensamente associado ao decréscimo na geração de SVA por bactéria redutora de sulfato, sendo o SVA mínimo nesse período. Nos meses secos, a temperatura é elevada e com isso a formação o SVA é favorecida, já que as bactérias necessitam de calor para sua metabolização, conseqüentemente nesse período o SVA é máximo (Leonard et al., 1993). Portanto, um monitoramento de sedimentos para avaliar corretamente o potencial de exposição dos organismos a metais pesados deve ser feito sazonalmente e a amostragem deve ser no período chuvoso, onde o SVA é mínimo, apesar de que alguns ambientes mantêm-se anaeróbicos nessa estação, inclusive podem apresentar altas concentrações de SVA (Liber et al., 1996).

Muitos estudos (Howard e Evans, 1993; Leonard et al., 1996; Besser et al., 1996; Mackey; Mackay, 1996; Van der Berg et al., 1998) têm verificado que o SVA é menor na camada superficial do que nas camadas mais profundas. Isto ocorre, principalmente, devido à difusão do O<sub>2</sub> da água subjacente para os sedimentos de topo e a bioturvação, que leva a redução do sulfeto por oxidação.

Segundo Di Toro et al. (1992), vários fatores devem ser levados em consideração na interpretação da relação entre SVA e MSE: a maioria dos organismos bentônicos sobrevive em sedimentos que possuem uma fina camada óxida sobre uma camada anóxida. A camada óxida pode conter SVA suficiente para reduzir a atividade dos metais aos quais os organismos estão expostos; alterações sazonais no SVA podem levar a mudanças na biodisponibilidade dos metais na água intersticial; devem ser levados em conta todos os metais que contribuem significativamente na fração [MSE].

Um outro fator que deve ser levado em consideração é a forma de exposição dos organismos bentônicos aos sedimentos contaminados por metais (Chen; Mayer, 1999; Lawrence et al., 1999; Peng et al., 2004). Os organismos podem acumular esses elementos, principalmente, com a ingestão direta dos sedimentos. Como os fluidos intestinais são ligeiramente ácidos, estes podem solubilizar os sulfetos e com isso disponibilizar os metais para os organismos. Conseqüentemente, os seus predadores bioacumularam os metais que poderão atingir toda a cadeia trófica. De fato, a determinação do conteúdo de metais nos sedimentos e nos tecidos desses animais e testes de toxicidades usando espécies nativas, permite avaliar de forma integrada a toxicidade dos metais nos sedimentos (Lee et al. 2000; Fan; Wang, 2003; Chapman et al., 2002).

Morse; Rickard (2004) recentemente publicaram um artigo de revisão sobre a dinâmica química de sedimentação do SVA. Neste artigo, explicou-se a formação do SVA, a interação com metais pesados e procedimentos adotados na determinação. Há um consenso que o SVA está longe de ser uma fase simples do sedimento e estudos mais rigorosos devem ser feitos para melhor entender sua composição e dinâmica. Vale salientar que a

determinação do SVA e MSE é uma das formas de avaliar o efeito tóxico de metais pesados sobre as espécies bentônicas.

Uma outra ferramenta utilizada para a avaliação da toxicidade de sedimentos por metais é o Guia de Qualidade de Sedimentos (GQS) do inglês “Sediment Quality Guidelines (SQG)”, que foi estabelecido para sedimentos dos Estados Unidos para auxiliar na interpretação de dados químicos associados a testes de toxicidades em organismos aquáticos (testes ecotoxicológicos).

### 1.5. Guia de Qualidade de Sedimentos (GQS)

A “National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)” gerenciou o programa “National Status and Trends (NS&T)” que consistiu na coleta e análise de amostras de sedimentos marinhos e estuarinos em 200 locais, em todo território americano. Neste programa, foram geradas uma quantidade considerável de dados químicos que, na maioria das vezes, não foram associados aos efeitos biológicos adversos dos produtos químicos ou de misturas desses produtos (NOAA, 1999).

As medidas dos efeitos biológicos adversos consistem em expor os organismos que habitam o sedimento, chamados de organismos bentônicos, a amostras de sedimentos com quantidades conhecidas de substâncias químicas individuais ou misturas dessas e observar a sobrevivência e/ou efeitos subletais (isto é: crescimento, reprodução, etc). Para cada substância de interesse são determinados os valores da  $LC_{50}$  e  $EC_{50}$  (concentração letal e concentração eficaz com 50% de mortalidade, respectivamente) através da curva dose-resposta. Logo, estudos de toxicidade são necessários para constatar a importância desses efeitos adversos e na ausência desses estudos os cientistas da NOAA desenvolveram o Guia de Qualidade de Sedimento (GQS) que foi tomado como ferramenta informal e interpretativa para o programa NS&T (Long; Morgan, 1990; NOAA, 1999).

Os GQSs foram inicialmente elaborados para uso em sedimentos dos Estados Unidos pela NOAA, com o objetivo de priorizar áreas de maior grau de contaminação de produtos químicos de interesse potencial, que

necessitavam de um estudo mais detalhado dos efeitos adversos como a toxicidade. Os elementos que excediam os valores dos guias eram identificados e associados às medidas de efeitos adversos. Os guias não foram promulgados como critérios ou padrões regulatórios, nem como alvo de remediação para tomadas de decisões de dragagem ou qualquer outra finalidade regulamentar (Long; McDonald, 1998; Long et al., 1995).

Na derivação dos GQs empregou-se uma série de cálculos de aproximações, envolvendo comparações estatísticas de concentrações e de medidas químicas de efeitos adversos biológicos nos sedimentos. Os dados já existentes dos estudos do programa NS&T, executados em toda a América do Norte e que eram baseados em medidas de efeitos biológicos associados com os compostos químicos, foram usados nesses cálculos para interpretar dados de estudos em andamento. Como os GQs precisavam estimar concentrações "seguras", ou sejam, concentrações químicas associadas com os efeitos biológicos que raramente, provavelmente e frequentemente ocorreriam, dois valores de concentração foram definidos para cada substância (NOAA, 1990; Long; McDonald, 1998).

Os dados de cada composto químico de interesse e associados aos efeitos adversos foram distribuídos em tabelas e em ordem crescente de concentração. Para cada substância foram identificados os valores que correspondiam a 10% e 50% desses dados. Esses valores foram arredondados ao número inteiro mais próximo. O valor que correspondia a 10% dos dados foi nomeado como Efeito Adverso Baixo (Er-L) que indicava a concentração abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorreriam e o valor que correspondia a 50% foi nomeado como Efeito Adverso Médio (Er-M) que indicava a concentração acima da qual efeitos adversos ocorreriam frequentemente (NOAA, 1990; Long; McDonald, 1998).

Assim, fazendo uso dessas aproximações e com auxílio dos dados de Long et al. (1995) foram calculados para cada produto químico dois valores de referência: o Er-L e o Er-M. Esses produtos foram: nove metais traços, treze Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) individuais, três classes de HPAs, e três classes de hidrocarbonetos organoclorados. Algumas substâncias que foram inicialmente usadas por Long; Morgan

(1990) não foram incluídas, pois havia quantidades insuficientes de dados de confiança para executar os cálculos de aproximação. Esses valores são aplicados das seguintes formas: quando a concentração do produto químico é igual ou inferior ao Er-L, raramente devem ocorrer efeitos adversos; quando é maior que o Er-L e menor que o Er-M, representa um intervalo onde os efeitos podem ocasionalmente ocorrer e para aquela que é igual ou excede o Er-M, os efeitos adversos devem ocorrer com frequência. Nesse tipo de avaliação é utilizada a concentração de metal “parcial”, ou seja, a fração do metal que é extraída com HCl + HNO<sub>3</sub>. Na Tabela 1 encontram-se os valores do Er-L e Er-M somente para os 9 metais de interesse nesse estudo.

Tabela 1: Valores do Er-L e Er-M para metais traços (ppm, peso seco.) nas concentrações definidas pelos dois valores. Er-L = Efeito Adverso Baixo; Er-M = Efeito Adverso Médio.

Elemento	Guia	
	Er-L	Er-M
As	8,2	70
Cd	1,2	9,6
Cr	81	370
Cu	34	270
Pb	46,7	218
Hg	0,15	0,71
Ni	20,9	51,6
Ag	1,0	3,7
Zn	150	410

Fonte: Adaptada de Long et al. (1995).

Os GQs não foram desenvolvidos para prever efeitos de bioacumulação que podem afetar altos níveis tróficos. Os perigos envolvidos com a presença de contaminantes no ambiente derivam não só de sua persistência e toxicidade, mas também de sua concentração ao longo da cadeia trófica, podendo constituir grande perigo para o homem. Eles foram derivados com base em dados de sedimentos, logo não devem ser aplicados às avaliações de solos, cascalhos, areia grosseira, piche, ou de minério do metal. A sua aplicação nestas circunstâncias pode resultar em conclusões errôneas (US EPA, 1997; NOAA, 1990; Long; McDonald, 1998). Seus

valores devem ser comparados aos da concentração de “*background*” (concentração natural das substâncias a serem determinadas a partir da análise de sedimentos isentos de contribuição antropogênica). Se o valor do GQS é menor que a concentração de “*background*” este valor deve substituir o dado GQS. Nos bioensaios dos efeitos biológicos devem ser consideradas as sensibilidades das espécies bentônicas locais, isto é, espécies de clima temperado não devem ser usadas em climas distintos como regiões árticas ou antártidas (NOAA, 1990; Long; Mcdonald, 1998).

Os valores do Er-L e Er-M não foram definidos como princípio de toxicidade, ou seja, não há garantia que haverá ausência de toxicidade quando as concentrações químicas são menores do que os valores do Er-L. Similarmente, não há garantia que as amostras que excederam o Er-M serão tóxicas (Burton, 2002; Mccauley et al., 2000). Assim, os guias são melhores aplicados quando acompanhados por testes de toxicidade em laboratório e/ou testes de comunidade bentônica e/ou testes de bioacumulação, ou seja, devem ser usados juntamente com outras ferramentas dentro de uma estrutura integrada para avaliar a qualidade do sedimento (Mccauley et al., 2000; Long; Mcdonald, 1998).

Apesar de desenvolvidos para América do Norte, os valores do GQS vem sendo usados na interpretação de resultados de sedimentos de várias regiões do mundo (Birch; Taylor 2002; Muniz et al., 2004; Mora et al., 2004).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

- Estudar a distribuição dos Metais Pesados e Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA) nos sedimentos da região estuarina dos rios do Sal, Sergipe e Poxim, no entorno da cidade de Aracaju.

### 2.2. Específicos

- Avaliar a disponibilidade dos metais nos sedimentos, através da relação entre os metais simultaneamente extraídos (MSE) e o sulfeto volatilizado em meio ácido (SVA);
- Determinar nos sedimentos as concentrações totais dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (extração com  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ );
- Determinar as concentrações parciais dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn (extração com  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) nas amostras de sedimento e interpretar os resultados com base no Guia de Qualidade de Sedimentos.

### **3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

#### **3.1. Área de estudo**

A área de estudo está inserida na Bacia Hidrográfica do rio Sergipe, tem uma extensão de 15 km, abrange a parte inferior do estuário do rio Sergipe e a região estuarina dos rios do Sal e Poxim (Figura 3). Nessa região estão localizadas as cidades de Aracaju, Nossa Senhora do Socorro, São Cristóvão e Barra dos Coqueiros que juntas compõem a “Grande Aracaju”. O conjunto desses municípios totaliza uma área de 859,3 km<sup>2</sup> e uma população de 675.667 habitantes, o que corresponde a 37,9% da população do Estado (Tabela 2).

O Estado de Sergipe é formado por seis bacias hidrográficas. As bacias hidrográficas dos rios Sergipe, Piauí, Real e Japarutuba são estaduais, e as bacias hidrográficas dos rios Vaza-Barris e São Francisco são de domínio federal (JICA, 2000).

A bacia do rio Sergipe drena aproximadamente 16,7% do estado, tem uma área 3.673 Km<sup>2</sup> e possui uma vazão média de 560.000 m<sup>3</sup>. dia<sup>-1</sup> no período chuvoso e 70.000 m<sup>3</sup>. dia<sup>-1</sup> no período seco. O rio Sergipe nasce em Serra Negra na divisa entre os estados de Sergipe e da Bahia, percorre aproximadamente 210 Km no sentido oeste-leste e deságua no Oceano Atlântico entre os municípios de Aracaju e Barra dos Coqueiros. Seus principais afluentes pela margem direita são os rios Poxim, do Sal, Cotiguiba, Morcego, Campanha, Jacoca, Lajes e Melancia e pela margem esquerda destacam-se os rios Pomonga, Parmamirim, Ganhamoroba e Cágado (JICA, 2000).

O estuário recebe diretamente despejos industriais, onde se destacam os das indústrias de processamento de alimentos, plásticos, produtos têxteis, cerâmicos e metalúrgicos. A montante do sítio SA1 desemboca o riacho Palome. Nesse riacho são lançados os esgotos sanitários, *in natura*, dos conjuntos habitacionais: João Alves Filho, Marcos Freire I, II e III, Fernando Collor, Albano Franco, Soledade, Bugio e São Carlos), e também os efluentes de indústrias têxtil e de alvejantes. No rio do Sal, no sítio SA3 é descartado o efluente da Estação de Tratamento de Esgoto de Aracaju (ETE). O rio Poxim recebe, *in natura*, o esgoto dos conjuntos residenciais que o circundam (Inácio Barbosa, Jardim Esperança, Beira Rio, Parque dos Coqueiros, São Conrado, Jabotiana, JK, Sol Nascente, Santa Lúcia) e os efluentes do Distrito Industrial de Aracaju (D.I.A.). Grande parte de esgoto *in natura* atinge também o estuário do rio Sergipe através das ligações sanitárias que são lançadas nos diversos canais que atravessam a cidade (Figura 3).

A região estuarina é caracterizada por uma coluna d'água bem misturada, com um padrão de circulação dominado principalmente pelas correntes de maré. Ultimamente o estuário vem apresentando condições de hipoxia e características de um ambiente em processo de eutrofização. As partes mais impactadas são as dos rios do Sal e Poxim, onde o oxigênio dissolvido tem apresentado níveis abaixo de  $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ , chegando em alguns sítios a valor muito próximo de zero (Passos et al., *in press*).

Tabela 2: População residente e extensão de cada município da região da “Grande Aracaju” em 2000.

Município	População residente	Área (Km <sup>2</sup> )
Aracaju	461.534	181,8
Barra	17.807	87,9
Nossa Senhora do Socorro	131.679	157,2
São Cristóvão	64.647	432,4
Total da Região	675.667	859,3
Estado de SE	1.784.475	22.050,3

Fonte: IBGE (2000). Base de Informações Municipais.

### 3.2. Características Climáticas

De acordo com a classificação climática de KÖPPER, que leva em conta a temperatura e a precipitação, a área de estudo se enquadra no tipo As (clima tropical úmido com seca no verão). A estação seca corresponde ao semestre primavera-verão, geralmente interrompida, em fim e início da seguinte, por um curto período úmido, popularmente conhecido como “trovoada”. A temperatura oscila entre 19°C para os meses frios (julho e agosto) e 31°C para os quentes (fevereiro e março). Em Aracaju, a temperatura média varia entre 25 e 26°C. As maiores precipitações ocorrem entre os meses de abril e agosto com média pluviométrica anual superior a 1.400 mm. No mês mais chuvoso atinge-se aproximadamente 2.500 mm e o mais seco 40 mm (JICA, 2000; IBGE, 2000).

### 3.3. Cobertura Vegetal

A cobertura vegetal nativa dos rios é composta por vegetação de mangue na parte estuarina e de mata ciliar na região onde não há influência das marés. Os bosques de mangues apresentam sua flora constituída nas formas biológicas arbustivas-arboreas, com indivíduos atingindo altura média entre 6 e 8 m.

Assim sendo, a área de estudo apresenta uma vegetação que vem sendo gradativamente destruída pelas ações antrópicas de desmatamento para urbanização e ocupação desordenada, implementação de conjuntos habitacionais e de unidades fabris ao longo dos últimos 30 anos. A degradação se encontra mais intensificada às margens do rio Poxim, no conjunto Inácio Barbosa e D.I.A. (JICA, 2000).

### 3.4. Geologia e Geomorfologia

A geologia regional corresponde a Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas. Geologicamente estão cobertos por sedimentos costeiros recentes, representados por áreas litorâneas bem relacionadas, com conchas

marinhas, pântanos e mangues atuais formados por materiais argilo-siltosos ricos em matéria orgânica.

Na área estudada, a unidade geomorfológica dominante é a planície litorânea fluviomarinha e planície estuarina sub-úmida, cuja formação resulta da acumulação de detritos fluviomarinhos e se apresenta largo e pouco recortado. O relevo plano corresponde às terras que oscilam entre 1 e 10 m de altitude acima do nível do mar. No que diz respeito ao aspecto topográfico, a altitude máxima em Aracaju é de 80 m (Morro do Urubu/Bairro Industrial), mas a presença de apicuns e várzeas em seu relevo diminuem sobremaneira essa diferença altimétrica (JICA, 2000).



Figura 3: Localização dos sítios de coleta nos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim. Fonte: Prefeitura Municipal de Aracaju.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Equipamentos

- Espectrômetro de Absorção Atômica (E.A.A.), marca Shimadzu, modelo AA-6800, equipado com atomizador por chama e forno de grafite e corretor de *background* BGC-D2;
- Lâmpadas de catodo oco de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, Al e Fe. Os comprimentos de onda (nm) usados nas determinações dos metais foram: Al – 309,3; Cd - 228,8; Cu - 324,8; Cr – 357,9; Fe – 248,3; Mn – 279,5; Ni – 232,0; Pb - 283,3 e Zn – 213,9. As determinações do Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram feitas em chama ar/acetileno, as de Al em chama de óxido nitroso/acetileno e as de Cd usando forno de grafite. Todos os ajustes instrumentais foram os recomendados no manual do fabricante.
- Analisador Elementar de NCHS-O, marca Flash, modelo EA1112;
- Balança Analítica digital, marca Mettler, modelo Toledo AB204-5;
- Bloco digestor (com controle de temperatura) com frascos de politetrafluoretileno (PTFE), marca Techal, modelo TE007A;
- Centrífuga, marca Janetzsk, modelo T23;
- Estufa com circulação forçada de ar, marca Marconi, modelo MA 035;
- Forno Mufla, marca Lavoisier, modelo 402 O;
- Titulador Automático, marca Radiometer, modelo TIM865;
- Eletrodo de referência de dupla junção Ag/AgCl, marca Radiometer, modelo ref 251;
- Eletrodo íon-seletivo de sulfeto, marca Radiometer, modelo ESSE 25S-9;
- Ultra purificador de água, marca Millipore, modelo Milli-Qplus.

## 4.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram P.A. da marca Merck.

- Acido Clorídrico concentrado, HCl 36%;
- Acido Fluorídrico concentrado, HF 48%;
- Acido Nítrico concentrado; HNO<sub>3</sub> 65%;
- Solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, diluição de 41,7 mL do ácido em água ultra-pura para 1L.
- Solução de HNO<sub>3</sub> (1:1), diluição de 500 mL do ácido em 400 mL de água ultra-pura e completado a 1 L.
- Solução de HNO<sub>3</sub> (1:5), diluição de 200 mL do ácido em 600 mL de água ultra-pura e completado a 1 L.
- Soluções padrões estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, Al e Fe foram preparadas a partir de ampolas contendo padrão Tritisol – Merck com 1,000g ± 0,002g do metal. As soluções diluídas usadas na preparação da curva analítica foram preparadas na hora da análise a partir das soluções estoque.
- Solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, diluição de 8,3 mL do ácido em água para 1L.
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, NaOH, dissolução de 4,0g da base em 1,0 L de água ultrapura;
- Solução Padrão de íons sulfeto 100 mg L<sup>-1</sup>, dissolução de 0,7504 g de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O para 0,1L de solução de NaOH;
- Solução de nitrato de prata 0,03 mol L<sup>-1</sup>, AgNO<sub>3</sub>, dissolução de 5,9631g do sal para 1,0 L de água ultra-pura.

### 4.3. Coleta, Estocagem, Preservação e Transporte das Amostras

Foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma no período seco (17 a 19 de março de 2004) e outra no período chuvoso (03 a 05 de setembro de 2004). Na Tabela 3 estão descritos cada sítio de amostragem e seu posicionamento geográfico. Na Figura 4 é apresentado um diagrama mostrando todo o procedimento adotado no trabalho, desde a coleta até a análise dos sedimentos.

Determinados cuidados foram tomados a fim de manter a integridade das amostras, tais com: seleção e limpeza dos frascos a serem usados na amostragem, procedimentos de preservação e de transporte das amostras, e cuidados na estocagem até o momento da análise.

Os procedimentos de coleta, estocagem, preservação e transporte das amostras dos sedimentos foram realizados, conforme as recomendações do Manual Técnico desenvolvido pela EPA (US EPA, 2001), considerando o tipo de frasco para cada parâmetro, volume necessário para análise, preservação da amostra, limpeza do material e prazo para realização das análises.

As amostras de sedimento foram coletadas em triplicata usando um amostrador tipo “core” com tubo de acetato-butirado de celulose. As amostras foram removidas com o cuidado necessário para não destruir o *core* do sedimento e utilizaram-se utensílios não metálicos a fim de não contaminar as mesmas.

Tabela 3: Descrição dos sítios de coleta dos sedimentos nos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim e seu geoposicionamento.

SÍTIO	LOCALIZAÇÃO	Coordenadas (GPS)	
		S	W
SA1	Próximo a Ponte do João Alves – Rio do Sal	10°51'50,6"	37°05'00,6"
SA2	Antes da Estação de Tratamento de Esgoto (E.T.E.) da DESO – Rio do Sal.	10°52'13,2"	37°03'45,8"
SA3	Próximo às instalações da E.T.E. da DESO (boca do despejo de esgoto)– Rio do Sal	10°52'03,8"	37°03'41,2"
SA4	Próximo ao Córrego (depois do esgoto), Bairro São Braz – Rio do Sal	10°51'43,5"	37°03'00,5"
SE5	Encontro dos Rios do Sal e Sergipe	10°52'03,6"	37°02'12,3"
SE6	Próximo a Fábrica de Fibras (canal) – Rio Sergipe	10°53'10,7"	37°02'39,3"
SE7	Próximo ao Mercado Central de Aracaju (margem direita) – Rio Sergipe	10°54'14,3"	37°02'50,8"
SE8	Próximo ao Mercado Central de Aracaju (margem esquerda) Barra – Rio Sergipe	10°54'08,6"	37°02'24,6"
SE9	Próximo a Ponte do Imperador (margem direita) – Rio Sergipe	10°54'47,7"	37°02'49,6"
SE10	Próximo a Ponte do Imperador (margem esquerda) H. Dantas – Rio Sergipe	10°54'41,1"	37°02'21,0"
SE11	Próximo ao IATE Clube – Rio Sergipe	10°55'29,9"	37°02'34,0"
SE12	Entrada do Canal Tramanday – Rio Sergipe	10°56'21,1"	37°03'48,4"
PO13	Em frente ao Augustu's e Pq. Da Sementeira – Rio Poxim	10°56'49,7"	37°03'006"
PO14	Boca do Rio (em frente a ENERGIPE, depois da Ponte) – Rio Poxim	10°57'24,8"	37°03'23,4"
PO15	Em frente ao Conjunto Residencial Inácio Barbosa – Rio Poxim	10°57'15,5"	37°03'40,7"
PO16	Em frente ao Canal Santa Maria (tv. Mangabinha 4) – Rio Poxim	10°57'37,8"	37°04'24,5"
PO17	Ponte do Bairro São Conrado – Rio Poxim	10°57'34,7"	37°04'40,5"
PO18	Abaixo da Linha Férrea – Rio Poxim	10°57'20,0"	37°05'06,9"
PO19	Em frente ao Conjunto Santa Lúcia – Rio Poxim	10°56'24,2"	37°05'16,2"
PO20	Próximo a UFS (antes da Estação de Tratamento de Água da DESO)– Rio Poxim	10°55'43,6"	37°05'32,7"

GPS: Global Positioning System

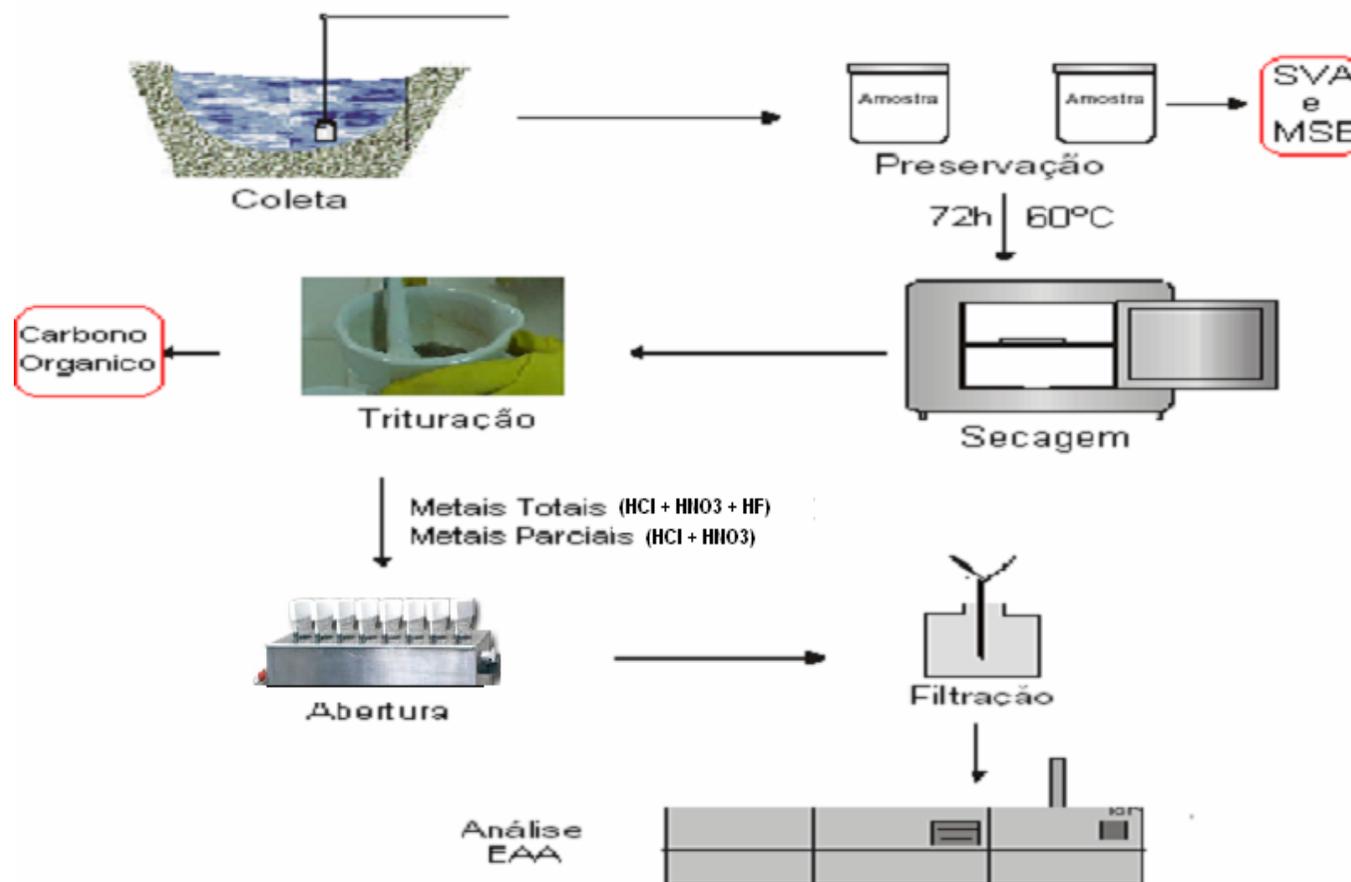


Figura 4: Coleta e análise do sedimento dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim.

Para o sedimento superficial, foram removidos 5 cm do topo e transferidos para um recipiente plástico, previamente descontaminado, tomando-se o cuidado de preenchê-lo totalmente. Estes, foram guardados em sacos plásticos escuros, devidamente etiquetados e estocados em caixa de isopor com gelo, para serem transferidos até o laboratório (Birch; Taylor; Mathai, 2001; Mudroch; Azwe, 1995).

Na segunda campanha (setembro/2004), foram removidos três “cores” testemunhos, sendo um de cada estuário, com profundidades de 20 cm para o sítio SA1 (Rio do Sal), 40 cm para os sítios SE8 (Rio Sergipe) e PO19 (Rio Poxim). Ainda no campo, cada “core” foi seccionado de 5 em 5 cm e cada fração foi tratada de acordo com o procedimento usado nos sedimentos superficiais.

Na descontaminação dos recipientes utilizados nas coletas, armazenagem e dissolução das amostras foi seguido o procedimento descrito em Nolting; Yong (1994). Que consiste em deixar os recipientes em HNO<sub>3</sub> (50%) por uma semana, seguida de várias lavagens com água ultrapura. Depois adicionou-se uma nova porção de HNO<sub>3</sub> (50%) e deixou-se em repouso por mais uma semana. Finalmente, lavou-se várias vezes com água ultrapura e manteve-se os recipientes fechados hermeticamente até o uso. As bandejas e espátulas usadas na coleta também foram lavadas com HNO<sub>3</sub> (50%), seguida de várias lavagens com água ultrapura. Toda a vidraria foi previamente descontaminada com HNO<sub>3</sub> (50%), seguido de várias lavagens com água ultrapura.

As amostras a serem utilizadas na determinação do SVA, como recomendado na literatura (Bemer, 1967; Allen; Deng, 1993; Lasorsa; Casas, 1996), foram mantidas em refrigerador a 4°C, em recipientes fechados e analisadas num prazo máximo de dez dias após a coleta.

As amostras destinadas à determinação dos metais foram imediatamente secas em estufa de circulação forçada de ar a 60°C por 72h (até massa constante) e depois homogeneizadas através da moagem em gral de porcelana até obter um material fino. Em seguida foram estocadas em frascos de vidros previamente limpos, até serem analisadas.

#### 4.4. Análise Química

##### 4.5.1. Determinação do SVA e MSE

Na determinação do SVA foi usado um tubo de reação fechado por uma rolha contendo três orifícios. Dois orifícios da rolha são usados para a entrada de  $N_2$  e saída do  $H_2S$  formado e o terceiro orifício foi usado para a adição de solução de HCl, fazendo uso de uma bureta. A Figura 5 ilustra de forma simplificada, o sistema de determinação de SVA adotada neste trabalho segundo Di Toro et al.(1990).

Para determinação do SVA foram transferidos 12g do sedimento úmido (*in natura*), à temperatura ambiente, no tubo de reação onde foi purgado  $N_2$  por aproximadamente 3 minutos. Através de um orifício foi adicionado lentamente 30mL de solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. O sistema foi continuamente purgado com  $N_2$  por 40 minutos e o  $H_2S$  formado é recebido numa solução 20mL de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em seguida titulado potenciométricamente num Titulador Automático com solução padrão de  $AgNO_3$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , usando eletrodos íon seletivo de sulfeto e de referência Ag/AgCl.

Após a determinação do SVA, a solução de HCl foi separada por centrifugação por 30 minutos a 3000 rotações por minuto (rpm). Esses extratos foram mantidos em frasco de polietileno previamente descontaminado para posterior análise. Os metais simultaneamente extraídos  $Cu_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$ ,  $Zn_{MSE}$  e  $Cd_{MSE}$  foram medidos num Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama ou com Forno de Grafite como fontes de atomização.

No processo de extração foram preparadas três soluções brancas de modo similar às amostras e para controle de qualidade das análises, foi determinada a eficiência do método a partir de uma solução padrão de íons sulfeto  $79,18 \text{ mg L}^{-1}$ , que foi submetida ao sistema de extração do SVA. A solução padrão foi preparada a partir de  $Na_2S \cdot 9H_2O$  (PA Merck), deaerada por 30 minutos em  $N_2$  e padronizada potenciométricamente com solução padrão de  $AgNO_3$   $0,0312 \text{ mol L}^{-1}$ .

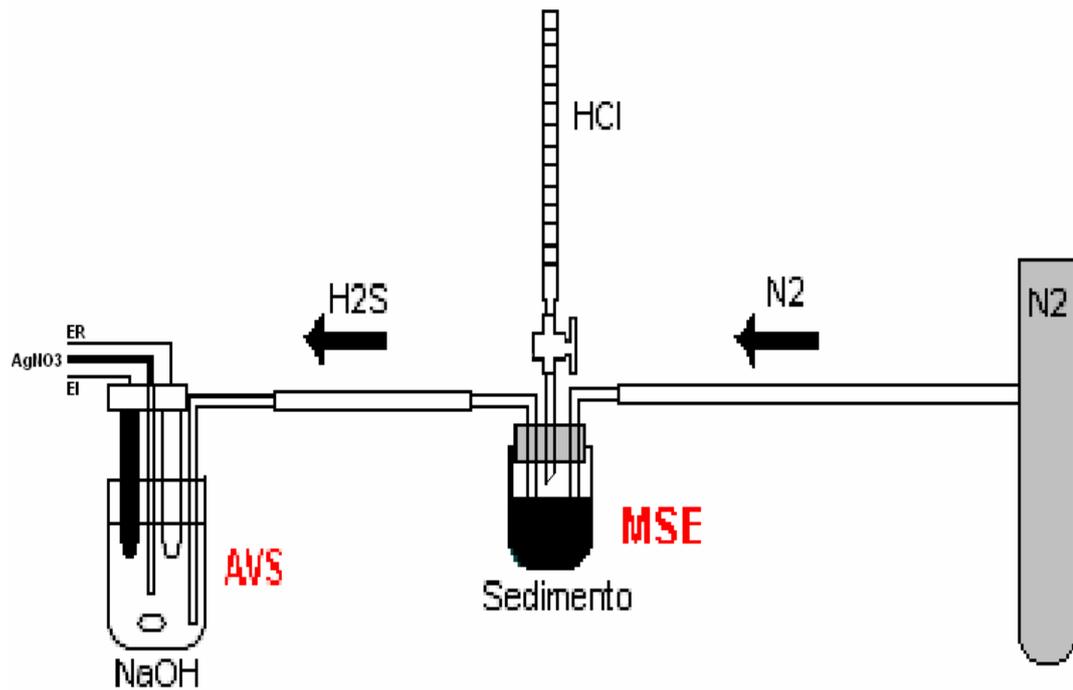


Figura 5: Sistema de Determinação do SVA nos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim.

#### 4.5.2. Determinação dos Metais

##### 4.5.2.1. Digestão Total (Metal Total)

Pesaram-se 0,4 a 0,5 g da amostra de sedimento, seca a 60 ° C em estufa de circulação forçada de ar, e transferiram-se para a reatores de PTFE, em seguida foi adicionado 2 mL de ácido nítrico concentrado e 1 mL de ácido clorídrico concentrado, aqueceu-se por 15 minutos a 60° C em sistema aberto. Depois foram adicionados 4 mL de ácido fluorídrico e aquecido a 140°C por 2 horas em sistema fechado. Após esse período, o sistema foi resfriado por 30 minutos em constante circulação de água com as amostras ainda nos reatores fechados. Em seguida abriu-se o reator e a temperatura elevada para 210°C, até a secura total. Para dissolução do resíduo, adicionaram-se 10 mL de ácido clorídrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Após a digestão, a amostra foi então transferida para balão volumétrico de 50mL e o

volume completado com água ultra-pura. Esses extratos foram mantidos em frasco de polietileno previamente descontaminado para posterior análise. As medidas dos metais foram realizadas num Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama ou com Forno Grafite como fontes de atomização.

No processo de digestão total foram preparados três soluções brancos de modo similar às amostras e para controle de qualidade das análises foram analisados juntamente com as amostras, três padrões de sedimentos certificados: Sedimento de Lago - LKSD-1 CCNRP/Canadá, Sedimento de Rio - NCS DC 75304/China e Sedimento Marinho - NCS DC 78301/China.

#### 4.5.2.2. Extração (Metal Parcial)

Nesse procedimento, foi utilizado o Método US EPA 200.8 que consiste na digestão de aproximadamente 1 g da amostra de sedimento previamente seco a 60°C em estufa de circulação forçada de ar. Posteriormente, transferiu-se a amostra para reator de PTFE e adicionaram-se 4 mL de solução de ácido nítrico (1:1) e 10 mL de solução de ácido clorídrico (1:5). Esta mistura foi mantida em sistema fechado por 30 minutos a 95°C. Após a digestão, a amostra foi filtrada em filtro de papel quantitativo faixa preta, e transferida para balão volumétrico de 50mL e o volume completado com água ultra-pura. Esses extratos foram mantidos em frasco de polietileno previamente descontaminado para posterior análise (US EPA, 1999c). As medidas dos metais foram realizadas empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama ou com Forno de Grafite como fontes de atomização.

No processo de digestão parcial foram preparadas três soluções brancos de modo similar às amostras e para controle de qualidade das análises foi analisado, juntamente com as amostras, o padrão certificado de Sedimento de Lago (LKSD-1 CCNRP/Canadá) que é também certificado para a extração parcial.

#### 4.5.3. Determinação de Carbono Orgânico e Total

A medida do teor de carbono total nas amostras foi feita num Analisador Elementar com combustão a 900°C. O carbono orgânico foi calculado pela diferença do carbono medido antes e após da calcinação das amostras a 550°C por 1 hora.

Para controle de qualidade das análises, foi analisado juntamente com as amostras, o padrão certificado de Sedimento de Lago (LKSD-1 CCNRP/Canadá) obtendo-se em três replicatas, uma recuperação média de  $96,3 \pm 4,2\%$ .

#### 4.6. Tratamento Estatístico

A análise de Componentes Principais (ACP), e os cálculos dos coeficientes de correlação, foram feitos usando o programa Statistica for Windows Versão 6.0.

O teste estatístico ANOVA (Análise de Variância) foi aplicado às médias de SVA, MSE,  $Cd_{MSE}$ ,  $Cu_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$  em cada período de coleta. Os cálculos foram feitos usando o programa Origin for Windows Versão 7.0.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Distribuição de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA), Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) e Metais Pesados nos sedimentos superficiais.

### 5.1.1. SVA E MSE

A medida do SVA consiste em converter o sulfeto da fase sólida para  $\text{H}_2\text{S}$ , pela adição de  $\text{HCl}$  a frio. O  $\text{H}_2\text{S}$  gerado foi arrastado durante 40 minutos por um fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  e borbulhado numa solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , livre de oxigênio. O sulfeto formado foi titulado potenciométricamente com uma solução padrão de  $\text{AgNO}_3$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , usando eletrodos de referência  $\text{Ag/AgCl}$  e íon seletivo de sulfeto.

Para avaliar a eficiência do método de extração do SVA foi utilizada uma solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}$   $79,18 \text{ mg L}^{-1}$  obtendo-se em três replicatas, uma recuperação média de  $93,4 \pm 3,2\%$ . Os resultados de recuperação obtidos neste trabalho foram concordantes com os valores propostos pela APHA (1995): recuperação de 80-120% para determinação de sulfetos em água com uma precisão menor que 10% para medidas em duplicata. Foram também concordantes com os valores encontrados na literatura para sedimentos. Neste contexto, os valores reportados para recuperação foram de 87% com precisão menor que 10% (Peterson et al. 1996),  $86,5 \pm 6,2\%$  (Mackey; Mackay 1996), Meyer;  $92,3 \pm 0,9\%$  (Gersberg 1997), 90% com precisão de 10% (Van der Hoop et al. 1997 e Zheng et al. 2004) e  $88 \pm 6\%$  (Bartolomeu et al. 2004).

No processo de extração foram preparadas três soluções brancas de modo similar às amostras e seus valores foram negligenciáveis para todos os elementos analisados (Cd: 0,0008, Cu: 0,0020, Ni: 0,0010, Pb: 0,0010 e Zn: 0,0200 mg L<sup>-1</sup>).

As concentrações de SVA e MSE nas amostras de sedimento, no período seco e chuvoso, são apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. As medidas foram feitas em duplicata, sendo reprodutível para o SVA, com desvio padrão menor que 10%.

As concentrações do SVA, no período seco, variaram entre 0,23 e 62,10 µmol g<sup>-1</sup>. Os maiores valores ocorreram nos sítios SA1, SE5, SE11, PO16, PO18 e PO19. No período chuvoso, o SVA variou entre 0,43 e 39,94 µmol g<sup>-1</sup> com concentrações mais elevadas nos sítios SA1, SE5, SE11, PO15, PO16 e PO17. O sítio SA1 apresentou a maior concentração de SVA (62,10 µmol g<sup>-1</sup>) no período seco e o sítio PO15 (39,94 µmol g<sup>-1</sup>) o maior valor no período chuvoso. Nos dois períodos foi observada uma grande dispersão entre os valores do SVA para os diferentes sítios amostrados. As maiores concentrações do SVA ocorreram nos sítios localizados próximos às regiões que recebem maior aporte antropogênico. Nesses sítios, os sedimentos apresentaram, em geral, forte odor sulfídrico e coloração negra características essas de sedimento anóxicos.

Bevilaqua (1996) encontrou em sedimentos do rio Tietê (Brasil) 450 µmol g<sup>-1</sup> de SVA e relacionou esta elevada concentração à significativa carga poluidora que se concentra no rio e que, possivelmente, a principal rota de formação de sulfetos vem de mediação bacteriana, que reduz os íons sulfato a íons sulfeto em meio anaeróbico.

O menor conteúdo de SVA foi encontrado no sítio PO14 (0,23 µmol g<sup>-1</sup>) no período seco e PO13 (0,43 µmol g<sup>-1</sup>) no período chuvoso. Nesses sítios, os sedimentos apresentaram-se mais arenosos, com relação aos demais. Nos sedimentos do Estuário do rio Douro (Portugal) foi observado por Mucha et al. (2004) que os sedimentos com maior conteúdo de areia (alta granulometria) tiveram menor concentração de SVA.

Tabela 4: Concentração média ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ , em peso seco) dos metais simultaneamente extraídos, MSE (somatório das concentrações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), SVA e relações entre SVA e MSE nos sedimentos superficiais dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim em Março de 2004 (n=2).

Sítios	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	MSE	SVA	MSE/SVA	MSE-SVA
SA1	0,0027	0,2240	0,0428	0,0231	0,0014	0,29	62,01	0,01	-61,80
SA2	0,0035	0,0961	0,0215	0,0188	0,0008	0,14	6,75	0,02	-6,61
SA3	0,0007	0,0455	0,0172	0,0047	0,0008	0,07	2,42	0,03	-2,35
SA4	0,0008	0,0526	0,0147	0,0063	0,0017	0,08	0,69	0,11	-0,61
SE5	0,0036	0,1716	0,0448	0,0410	0,0009	0,26	13,81	0,02	-13,53
SE6	0,0021	0,0717	0,0219	0,0125	0,0006	0,11	1,07	0,11	-0,96
SE7	0,0036	0,1641	0,0288	0,0708	0,0005	0,27	1,78	0,16	-1,49
SE8	0,0020	0,0535	0,0196	0,0126	0,0005	0,09	0,86	0,11	-0,76
SE9	0,0023	0,1304	0,0248	0,0428	0,0008	0,20	6,66	0,03	-6,46
SE10	0,0018	0,0922	0,0297	0,0216	0,0010	0,15	1,82	0,09	-1,66
SE11	0,0017	0,1128	0,0369	0,0328	0,0012	0,18	21,26	0,01	-21,05
SE12	0,0014	0,0842	0,0226	0,0245	0,0007	0,13	6,89	0,02	-6,76
PO13	0,0018	0,0974	0,0194	0,0165	0,0004	0,13	7,33	0,02	-7,19
PO14	0,0002	0,0210	0,0136	0,0027	0,0006	0,04	0,23	0,17	-0,20
PO15	0,0003	0,0348	0,0123	0,0065	0,0006	0,05	7,44	0,01	-7,39
PO16	0,0012	0,1082	0,0059	0,0051	0,0008	0,12	10,22	0,02	-10,00
PO17	0,0006	0,0793	0,0053	0,0061	0,0011	0,09	3,59	0,03	-3,49
PO18	0,0014	0,1825	0,0171	0,0050	0,0011	0,21	22,62	0,01	-22,41
PO19	0,0006	0,0764	0,0159	0,0018	0,0010	0,10	11,61	0,01	-11,52
PO20	0,0005	0,0326	0,0136	0,0027	0,0008	0,05	2,10	0,02	-2,05

Tabela 5: Concentração média ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ , em peso seco) dos metais simultaneamente extraídos, MSE (somatório das concentrações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn), SVA e relações entre SVA e MSE nos sedimentos superficiais dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim em Setembro de 2004 (n=2).

Sítios	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	MSE	SVA	MSE/SVA	MSE-SVA
SA1	0,0028	0,0040	0,1242	0,0241	0,1688	0,32	13,68	0,32	-13,36
SA2	0,0063	0,0272	0,4727	0,0352	0,1543	0,70	2,26	0,70	-1,56
SA3	0,0020	0,0077	0,0423	0,0115	0,0664	0,13	0,79	0,13	-0,66
SA4	0,0016	0,0091	0,0412	0,0130	0,0649	0,13	0,82	0,13	-0,69
SE5	0,0019	0,0093	0,0471	0,0184	0,0976	0,17	14,03	0,17	-13,85
SE6	0,0017	0,0086	0,0567	0,0171	0,1011	0,18	4,05	0,18	-3,87
SE7	0,0016	0,0044	0,0373	0,0054	0,1653	0,21	1,42	0,21	-1,20
SE8	0,0027	0,0274	0,0972	0,0436	0,2349	0,40	1,90	0,41	-1,49
SE9	0,0012	0,0091	0,0384	0,0139	0,0763	0,14	3,42	0,14	-3,28
SE10	0,0014	0,0276	0,0435	0,0234	0,2786	0,37	1,83	0,37	-1,46
SE11	0,0017	0,0057	0,0478	0,0172	0,1094	0,18	8,24	0,18	-8,05
SE12	0,0015	0,0121	0,0378	0,0169	0,0929	0,16	2,44	0,16	-2,28
PO13	0,0015	0,0098	0,0333	0,0146	0,1386	0,20	0,43	0,20	-0,24
PO14	0,0013	0,0132	0,0307	0,0173	0,1298	0,19	7,21	0,19	-7,01
PO15	0,0019	0,0057	0,0431	0,0114	0,2921	0,35	39,94	0,35	-39,59
PO16	0,0013	0,0051	0,0180	0,0015	0,1394	0,16	1,46	0,16	-1,30
PO17	0,0012	0,0037	0,0140	0,0119	0,2784	0,31	8,19	0,31	-7,89
PO18	0,0008	0,0032	0,0128	0,0019	0,2113	0,23	5,78	0,23	-5,55
PO19	0,0010	0,0059	0,0183	0,0052	0,1332	0,16	2,20	0,16	-2,04
PO20	0,0010	0,0026	0,0153	0,0047	0,1151	0,14	5,28	0,14	-5,14

Os MSE foram obtidos pelo somatório das concentrações individuais dos metais cádmio ( $Cd_{MSE}$ ), cobre ( $Cu_{MSE}$ ), níquel ( $Ni_{MSE}$ ), chumbo ( $Pb_{MSE}$ ) e zinco ( $Zn_{MSE}$ ). Os valores variaram entre 0,038 e 0,294  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , com maiores concentrações nos sítios SA1, SE5, SE7, SE9, SE11 e PO16 no período seco. No período chuvoso, os valores variaram entre 0,129 e 0,696  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , com maiores concentrações nos sítios SA1, SA2, SE8, SE10, PO15 e PO17.

Em todos os sítios e nos dois períodos, os valores das concentrações dos MSE foram baixos e muito menores do que o SVA, como consequência, as relações MSE/SVA foram menores do que 1 e as diferenças MSE - SVA < 0. Quando as relações são menores que 1 ou as diferenças menores que 0, tem sido assumido que as concentrações de metais na água intersticial devem ser pequenas e não tóxicas. Contudo, não deve ocorrer efeito adverso para a biota (Di Toro et al. 1992).

Os valores de SVA, muito superiores aos MSE, provavelmente foram favorecidos pela rápida acumulação no sedimento da matéria orgânica originária dos efluentes domésticos descartados na região. Isso sugere que os sedimentos apresentam uma substancial capacidade de remoção de cátions metálicos, através da formação de sulfetos insolúveis, reduzindo com isso, a concentração dos metais na água intersticial a valores baixos e não tóxicos.

Meyer; Gersberg (1997) em estudos realizados nos sedimentos do Estuário Tijuana (Estados Unidos) encontraram concentrações de SVA superiores aos MSE em todos os sítios amostrados e, portanto, a razão e diferença entre o SVA e os MSE foram menores que 0 e 1, respectivamente. Os autores concluíram que a concentração elevada do SVA no estuário é devida à grande carga orgânica descartada oriunda dos despejos domésticos e industriais.

Sedimentos superficiais do rio Tuen Mun (China), situado em região que tem recebido grande carga antrópica na última década, apresentaram concentração do MSE inferior ao SVA em todos os sítios estudados (Peng et al. 2004).

Estudos conduzidos por Fisher et al. (2004) no sistema estuarino do rio Patopso-Porto Baltimores (Estados Unidos), ambos tributários da baía Chesapeake, verificam que as razões MSE/SVA foram também menores que 1 para a maioria dos sedimentos amostrados e concluíram que, possivelmente, o SVA é a fase controladora de metais naqueles sedimentos.

No Brasil, Silvério; Mozeto (2001), avaliaram os sedimentos de represas do sistema Tietê (Reservatórios Billings, Rasgão, Barra Bonita, Bariri Promissão e Pedro Beicht), através da relação entre os MSE e o SVA. Os Reservatórios Billings, Rasgão e Barra Bonita apresentam valores de  $[MSE] - [SVA] < 0$ , mostrando que os metais são controlados pelos sulfetos nos sedimentos destes reservatórios. Nos sedimentos de Promissão e Pedro Beicht ocorreu o contrário  $[MSE] - [SVA] > 0$ , devido à existência de concentrações de SVA significativamente mais baixas. Neste caso, além do sulfeto, pode haver outra fase controladora de metal no sedimento, como, por exemplo, carbono orgânico. Além disso, sedimentos que possuem um excesso de MSE em relação ao SVA não necessariamente exibem toxicidade. Isto porque outras fases do sedimento, diferente do sulfeto, podem ser responsáveis pela partição e disponibilidade dos metais à biota, onde incluem carbonatos, óxidos de ferro e manganês e compostos orgânicos. (Di Toro et al., 1990; Berry et al., 1996).

Estudos realizados por Yu et al. (2001) em sedimentos superficiais do Estuário rio Eil-Ren (Taiwan), que vem recebendo grande carga orgânica, mostraram que as concentrações de MSE foram superiores a do SVA. Os autores constataram que nesses sedimentos os metais eram mais fortemente ligados à matéria orgânica e ao carbonato do que ao SVA.

Lacey et al. (2001) avaliando os sedimentos superficiais no Lago Champlain (Estados Unidos) verificam que na maioria dos sítios de amostragem havia um excesso de MSE em relação ao SVA. A partir desses resultados, outras fases ligantes presentes nos sedimentos poderiam estar aprisionando os metais, dentre as quais, possivelmente, o carbono orgânico teria uma maior contribuição.

Segundo Andersen et al. (1998), concentração de SVA relativamente baixa pode aprisionar uma quantidade considerável de metais e

conseqüentemente, controlar sua biodisponibilidade. Apesar de encontrarem valores de MSE superiores ao SVA nos sedimentos do rio Copenhagen (Estados Unidos), não foram observadas toxicidade para organismos bentônicos nos testes ecotoxicológicos.

Nas Figuras 6 a e b estão apresentadas as variações sazonais do SVA e das relações MSE/SVA. Na maioria dos sítios, o SVA foi maior no período seco e, conseqüentemente, as razões MSE/SVA foram maiores no período chuvoso. No período chuvoso houve uma maior oxigenação da água, resultando na perda do SVA por oxidação.

No entanto, conforme dados da literatura (Leonard et al., 1993; Van der Berg et al., 1998), no período seco, a temperatura e o conteúdo orgânico é mais elevado, isso favorece o processo de metabolização pelas bactérias redutoras de sulfato e, portanto, a redução de sulfato a sulfeto, conseqüentemente, o SVA no período seco tende a ser maior do que no período chuvoso.

Estudos conduzidos por Van der Hoop et al. (1997), empregando sedimentos superficiais dos rios Kromme Rijn e Waterwijk (Países Baixos), mostraram que houve diferença nos valores do SVA nos dois períodos amostrados para o rio Waterwijk. O SVA foi maior no período seco e que isso foi favorecido pela maior redução do sulfato a sulfeto. No rio Kromme Rijn, as concentrações do SVA foram praticamente constantes. Isso foi justificado pela dinâmica do rio e comparado aos resultados obtidos no estudo anterior, observou-se uma menor concentração de SVA.

Leonard et al. (1993) verificaram que nos sedimentos dos lagos Caribou, Fish e Pike (Estados Unidos), os maiores valores de SVA ocorreram no período seco e que se observou boa correlação entre a temperatura da água e a produção primária e atividade microbiana.

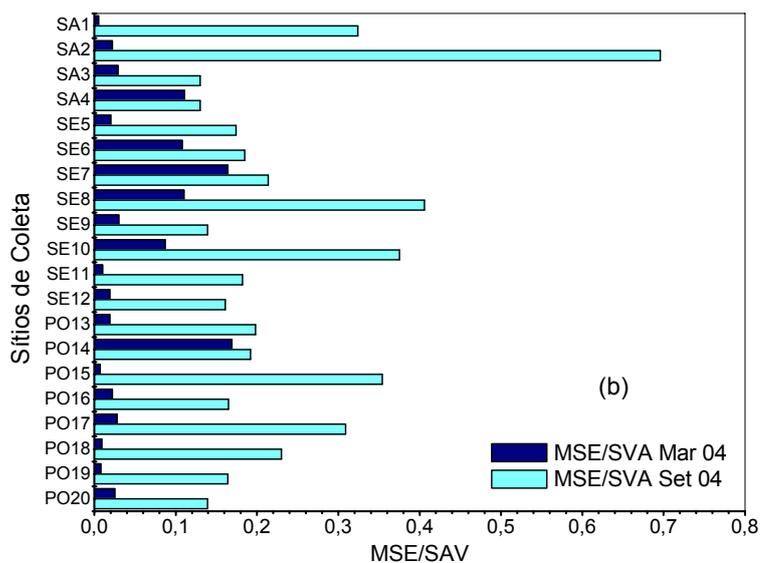
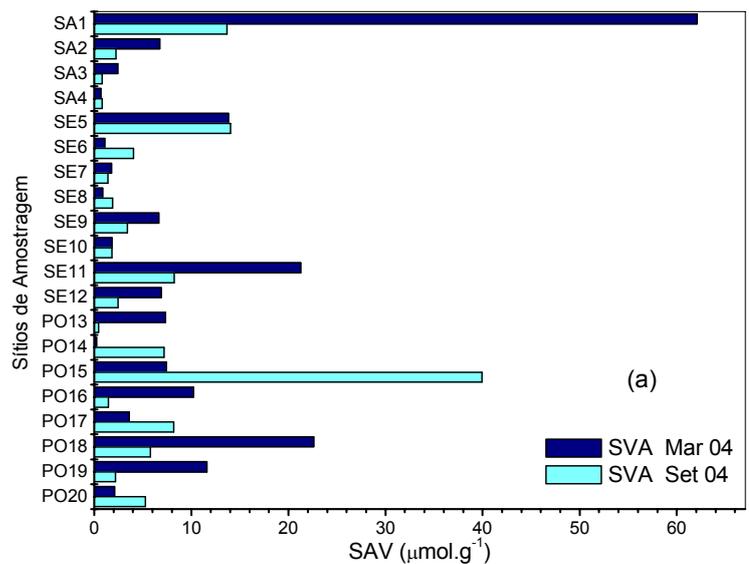


Figura 6: Variação Sazonal de SVA (a) e da relação MSE/SVA (b) nos sedimentos superficiais dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim.

Os coeficientes de correlação entre SVA, MSE, Cd<sub>MSE</sub>, Cu<sub>MSE</sub>, Ni<sub>MSE</sub>, Pb<sub>MSE</sub>, Zn<sub>MSE</sub> e C<sub>org</sub> estão apresentados nas Tabelas 6 a 8. De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar uma melhor correlação entre o SVA e C<sub>org</sub> nos sítios do rio Poxim ( $r= 0,59$ ) do que aquela entre os valores obtidos para os sítios dos rios do Sal e Sergipe ( $r= -0,16$  e  $r= 0,29$ , respectivamente). Portanto, a matéria orgânica parece ser um dos principais fatores controladores do conteúdo do SVA nos sedimentos do rio Poxim em relação aos outros dois rios.

Zheng et al. (2004) verificaram que nos sedimentos do Lago Donghu (China), houve uma boa correlação entre a matéria orgânica e o SVA nos sítios hipertróficos ( $r= 0,9091$  e  $0,5218$ ) e menor relação no mesotrófico ( $r= 0,4579$ ). Os autores concluíram que, o conteúdo orgânico, possivelmente, foi um dos principais fatores controladores do SVA nos sedimentos hipertróficos.

Estudos conduzidos por Fang et al. (in press), em sedimentos do Estuário do rio Pearl (China), mostraram que não houve correlação entre o carbono orgânico e o SVA e, dessa forma, admitiram que a matéria orgânica não foi o fator controlador do conteúdo de SVA devido à menor concentração do carbono orgânico nos sedimentos.

Neste trabalho, uma significativa relação linear foi também observada entre Cd<sub>MSE</sub>, Cu<sub>MSE</sub>, Ni<sub>MSE</sub>, Pb<sub>MSE</sub> e o SVA nos sedimentos do rio do Sal, entre Ni<sub>MSE</sub>, Zn<sub>MSE</sub> e SVA no rio Sergipe e entre Cd<sub>MSE</sub>, Cu<sub>MSE</sub> e Zn<sub>MSE</sub> e SVA no rio Poxim, evidenciando uma forte associação entre os metais e o sulfeto naqueles sedimentos. A fraca correlação obtida entre o SVA e Zn<sub>MSE</sub> (no rio do Sal), Cd<sub>MSE</sub>, Cu<sub>MSE</sub> e Pb<sub>MSE</sub> (no rio Sergipe), Ni<sub>MSE</sub> e Pb<sub>MSE</sub> (no rio Poxim) sugerem que, nesse caso, o sulfeto, muito provavelmente, não deve ser uma forma importante na ligação desses metais no sedimento.

Wen; Allen (1999) observaram que nos sedimentos do Rio Len An (China), houve uma boa relação entre os metais e os óxidos de ferro e manganês e que esta fase foi mais importante na ligação dos metais nos sedimentos que o SVA.

Tabela 6: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do estuário dos rios do Sal (Nível de Confiança a 95%, N= 5 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C org
SVA	1,00							
MSE	0,97	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	0,44	0,63	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,98	1,00	0,60	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	0,99	0,99	0,54	0,99	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	0,77	0,90	0,91	0,88	0,84	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,25	0,18	-0,29	0,20	0,14	-0,04	1,00	
C org	-0,16	0,06	0,80	0,02	-0,03	0,48	-0,63	1,00

Tabela 7: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do estuário do rio Sergipe (Nível de Confiança a 95%, N= 8 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C org
SVA	1,00							
MSE	0,39	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	-0,01	0,81	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,38	1,00	0,82	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	0,73	0,71	0,49	0,73	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	0,16	0,91	0,74	0,88	0,40	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,77	0,21	-0,24	0,21	0,67	-0,03	1,00	
C org	0,29	0,30	0,28	0,35	0,40	0,08	-0,04	1,00

Tabela 8: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do estuário do rio Poxim (Nível de Confiança a 95%, N= 8 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C org
SVA	1,00							
MSE	0,88	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	0,54	0,82	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,89	0,99	0,75	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	0,31	0,27	0,34	0,16	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	0,02	0,34	0,73	0,23	0,31	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,46	0,38	-0,12	0,48	-0,31	-0,56	1,00	
C org	0,59	0,61	0,47	0,56	0,39	0,42	0,08	1,00

## Tratamento Estatístico dos dados

O método de Análise de Componentes Principais (ACP), método quimiométrico amplamente conhecido e usado em análise exploratória de dados multivariados, foi aplicado em separado ao conjunto de valores médios dos parâmetros, com o objetivo de se perceber um possível agrupamento entre cada sítio nos dois períodos amostrados.

O método consiste na aplicação da análise estatística multivariada aos resultados obtidos, considerando cada sítio como um objetivo e os parâmetros medidos como variáveis. Primeiramente, é construída uma matriz de correlação dos dados, a fim de encontrar novas variáveis que, em menor número que as originais, podem explicar as variáveis dos dados e, simultaneamente, reduzir a dimensionalidade do problema. Pela extração dos autovalores e autovetores da matriz de correlação é possível conhecer o número de fatores significantes, a percentagem de variância de cada um deles e a participação de cada parâmetro medido nas novas variáveis. As novas variáveis são construídas por meio da combinação linear das variáveis originais. O gráfico dos objetos no novo conjunto de coordenadas pode fornecer uma imagem do agrupamento de cada sítio coletado.

Para isso, neste trabalho, a matriz dos dados foi constituída de 40 objetos e 7 variáveis. Os objetos foram os sítios amostrados no período seco (20 sítios) e chuvoso (20 sítios) e as variáveis foram SVA, MSE,  $Cu_{MSE}$ ,  $Cd_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$ . No intuito de assegurar que as influências relativas às diferentes variáveis sobre o modelo sejam independentes das unidades dessas variáveis, as colunas da matriz de dados foram autoescalonadas. Escalonar uma variável ou coluna é construir a partir dela uma nova variável, cujos valores são obtidos subtraindo-se de cada valor a média e dividindo-se o resultado pelo desvio padrão. Conseqüentemente a nova variável terá média nula e variância unitária.

A ACP reduziu o número de variáveis iniciais de sete para apenas duas novas variáveis ( $t_1$  e  $t_2$ ) guardando aproximadamente 68% de todas as informações contidas nas variáveis iniciais. A visualização empregando duas variáveis permitiu observar agrupamentos de uma maneira muito mais clara.

O resultado da ACP dos dados de todos os parâmetros analisados nos períodos seco e chuvoso dos sedimentos dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim está apresentado na Tabela 9 e Figura 7.

A componente  $t_1$  foi responsável por 47,56% da variância explicada e foi constituída principalmente por MSE,  $Cu_{MSE}$ ,  $Cd_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$  e  $Pb_{MSE}$ . As contribuições desses parâmetros foram positivas, ou seja, quanto maior o valor da variável inicial maior é o deslocamento do objeto (sítio) no sentido positivo de  $t_1$ . A componente  $t_2$  foi formada principalmente por SVA e  $Zn_{MSE}$  e explica 20,44% da variância e contribuí para deslocamento no sentido positivo de  $t_2$ .

A localização dos sítios nos dois períodos e sua separação no plano de coordenadas formadas pelas componentes  $t_1$  e  $t_2$  é apresentada na Figura 7. A ACP separou os sítios em três grupos grandes: SA3, SA4, PO14, PO15, PO16, PO17 e PO20 (grupo 1), SE6, SE8, PO12 e PO13 (grupo 2), SA2, SE9, Se10, SE11 e PO18 (grupo 3) e três grupos pequenos SA1 (grupo 4), SE5 (grupo 5) e SE7 (grupo 6).

Pode-se notar na Figura 7 que os grupos pequenos situam-se na parte mais positiva de  $t_1$ , o que evidencia valores mais altos nas concentrações das variáveis que constituem  $t_1$ . Há, ainda, a separação em  $t_1$  entre os sítios dos grupos grandes I, II e III. O grupo I foi dos grupos grandes o que apresentou os menores valores de  $t_1$  e o grupo III foi o que apresentou os maiores valores. Os grupos pequenos foram diferenciados por  $t_2$ . O grupo IV situou-se na parte positiva de  $t_2$ , o grupo VI na negativa e o grupo V apresentou valores próximos a zero. Isto indica que o grupo I apresentou as maiores concentrações de SVA e  $Zn_{MSE}$  e o grupo V as menores concentrações.

A Figura 7 mostra que não houve diferenciação entre as variáveis nos períodos seco e chuvoso, evidenciado pela aproximação dos pontos na figura, com exceção dos sítios SA1, SA2 e PO15. Isso se deve, principalmente, pela maior concentração de SVA no período seco do sítio SA1 e no período chuvoso do sítio PO15. Para o sítio SA2 houve essa diferença pela maior concentração dos constituintes de  $t_1$  no período

chuvoso. Portanto, houve uma diferença entre as variáveis nos dois períodos para estes três sítios.

A Análise de Componentes Principais mostrou diferença entre as variáveis nos dois períodos de coleta para os sítios SA1, SA2 e PO15. Sendo assim, para verificar se essa diferença era significativa, o teste estatístico ANOVA (one way) foi aplicado separadamente nas variáveis nos períodos seco e chuvoso. Observou-se diferença significativa entre os resultados dos dois períodos para os MSE,  $Cu_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$  e nenhuma diferença para o SVA,  $Cd_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$  e  $Pb_{MSE}$  (ver **Anexo C**).

Bartolomeu et al. (2004) aplicou a ACP para avaliar os efeitos da localização dos sítios e períodos de amostragens de sedimentos superficiais do lago Trasenemo (Itália). A ACP reduziu as 10 variáveis iniciais em 3 novas variáveis ( $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ ) que juntas acumulam 69,7% da variância. A segunda componente ( $t_2$ ) separou os períodos em quatro grupos: primavera, verão, outono e inverno. A primeira e terceira componentes ( $t_1$  e  $t_3$ ) separaram o sítio que se encontrava numa região mais afastada dos despejos domésticos e industriais dos demais sítios, que são localizados muito próximo dos lançamentos. Portanto, aplicando-se a ACP, permitiu observar que houve uma separação entre os sítios e os períodos de amostragens de sedimentos do lago, nos planos formados pelas componentes principais.

Estudos conduzidos por Grabowski et al. (2001) nos sedimentos superficiais do rio Mississipi (Estados Unidos), demonstraram que o SVA, em todos os sítios de amostragem, foi menor no período chuvoso do que no seco. O teste ANOVA (two way) foi aplicado em separado nas variáveis para os dois períodos amostrados. Segundo os autores, pôde-se observar diferença significativa entre os resultados dos dois períodos para o SVA e não houve diferença para os MSE.

Tabela 9: Pesos dos parâmetros medidos nas duas componentes principais  $t_1$  e  $t_2$ .

Variáveis	$t_1(47,56\%)$	$t_2(20,44\%)$
SVA	0,39	<b>0,67</b>
MSE	<b>0,51</b>	0,05
Cu <sub>MSE</sub>	<b>0,89</b>	-0,32
Cd <sub>MSE</sub>	<b>0,86</b>	0,22
Ni <sub>MSE</sub>	<b>0,87</b>	0,06
Pb <sub>MSE</sub>	<b>0,80</b>	-0,42
Zn <sub>MSE</sub>	0,11	<b>0,80</b>

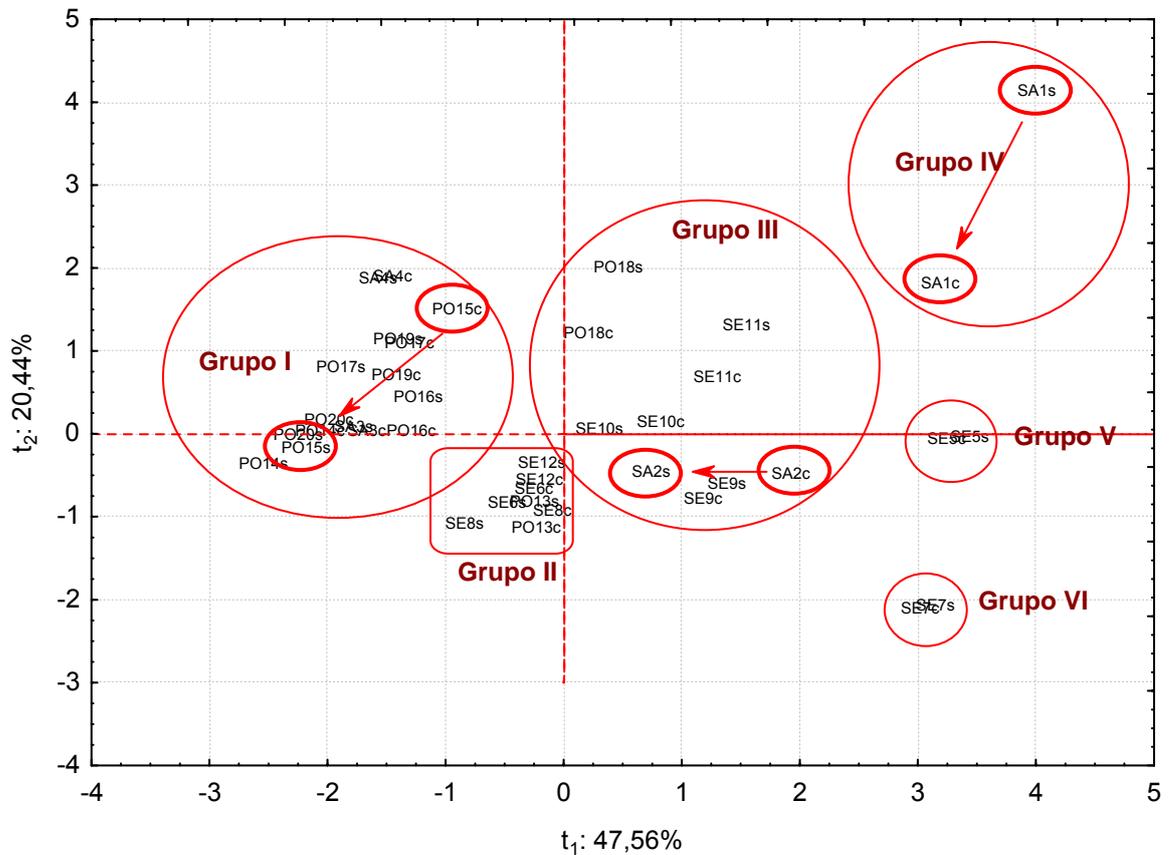


Figura 7: Localização dos sítios de amostragem nos períodos seco e chuvoso e sua separação no plano formado pelas componentes  $t_1$  e  $t_2$ .

s =seco e c = chuvoso.

### 5.1.2. Metais Pesados

A digestão total (ataque “forte”) consiste na solubilização total do sedimento após o ataque ácido e a informação que se obtém é da quantidade total do metal presente na amostra (Bevilaqua, 1996). A digestão parcial solubiliza apenas formas mais específicas do metal, excluindo o metal do retículo mineral (Chapman, 1992). Neste estudo, as determinações das concentrações totais foram feitas usando os ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico e, para a extração parcial dos metais usando apenas ácidos nítrico e clorídrico.

Nas Tabela 10, 11 e 12 são apresentados os resultados das concentrações totais dos metais para as amostras certificadas dos sedimentos de Lago LKSD-1, marinho NCS DC e de rio NCS DC. Na Tabela 13 são mostrados os resultados das concentrações dos metais parciais para a amostra certificada de sedimento de Lago LKSD-1. Como pode ser observado existe uma boa concordância entre os valores medidos e os certificados, garantindo a eficiência do método de digestão usado e, conseqüentemente, e adequada exatidão dos resultados.

Tabela 10: Resultado da análise do material de referência, sedimento de lago LKSD-1 (CCNRP/Canadá). Concentrações totais de metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - peso seco.

Metal	Valor Obtido (n=3)	Valor Certificado	Recuperação %	Erro %
Cd <sub>T</sub>	-	n.d.	-	-
Cu <sub>T</sub>	43 ± 3	44	97,8	-2,2
Cr <sub>T</sub>	30 ± 11	31	96,8	-3,2
Mn <sub>T</sub>	742 ± 32	700	106,0	+6,0
Ni <sub>T</sub>	15 ± 2	16	93,7	-6,3
Pb <sub>T</sub>	85 ± 1	82	103,6	+3,6
Zn <sub>T</sub>	298 ± 5	331	90,0	-10,0
Al <sub>T</sub> (%)	-	n.d.	-	-
Fe <sub>T</sub> (%)	2,6 ± 0,4	2,8	92,8	-7,2

n.d.= valor não disponível

Tabela 11: Resultado da análise do material de referência, sedimento marinho NCS DC (CNAL/China). Concentrações totais de metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - peso seco.

Metal	Valor Obtido (n=3)	Valor Certificado	Recuperação %	Erro %
Cd <sub>T</sub>	0,23±0,03	(0,25)	92,0	-8,0
Cu <sub>T</sub>	354 ± 9	357 ± 20	99,2	-0,8
Cr <sub>T</sub>	89 ± 13	90 ± 8	98,9	-1,1
Mn <sub>T</sub>	4258 ± 282	4327 ± 220	98,4	-1,6
Ni <sub>T</sub>	177 ± 10	167 ± 12	106,0	+6,0
Pb <sub>T</sub>	38 ± 1	37 ± 4	102,7	+2,7
Zn <sub>T</sub>	143 ± 13	137 ± 15	104,4	+4,4
Al <sub>T</sub> (%)	6,12 ± 0,23	6,04 ± 0,12	101,3	+1,3
Fe <sub>T</sub> (%)	0,24 ± 0,05	(0,23)	104,3	+4,3

() valor não certificado

Tabela 12: Resultado da análise do material de referência, sedimento de rio NCS DC (CNAL/China). Concentrações totais de metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - peso seco.

Metal	Valor Obtido (n=3)	Valor Certificado	Recuperação %	Erro %
Cd <sub>T</sub>	2,48 ± 0,13	2,45 ± 0,30	101,2	+1,2
Cu <sub>T</sub>	54 ± 2	53 ± 6	101,8	+1,8
Cr <sub>T</sub>	56 ± 7	59 ± 6	94,9	-5,1
Mn <sub>T</sub>	985 ± 38	957 ± 34	102,9	+2,9
Ni <sub>T</sub>	33 ± 4	(32)	103,1	+3,1
Pb <sub>T</sub>	75 ± 1	79 ± 12	94,9	+5,1
Zn <sub>T</sub>	236 ± 17	(251)	94,0	-6,0
Al <sub>T</sub> (%)	7,45 ± 15	7,31	101,9	+1,9
Fe <sub>T</sub> (%)	3,79 ± 0,15	3,94 ± 0,13	96,2	-5,8

() valor não certificado

Tabela 13: Resultado da análise do material de referência, sedimento LKSD-1 (CCNRP/Canadá). Concentrações extraíveis de metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  - peso seco.

Metal	Valor Obtido (n=3)	Valor Certificado	Recuperação %	Erro %
Cd <sub>T</sub>	1,08 ± 0,03	1,2	90,0	-10,0
Cu <sub>T</sub>	44,6 ± 1	44	101,4	+1,4
Cr <sub>T</sub>	-	n.d.	-	-
Mn <sub>T</sub>	12,4± 3	12	103,3	+3,3
Ni <sub>T</sub>	405 ± 21	410	98,8	-1,2
Pb <sub>T</sub>	81 ± 2	83	97,6	-2,4
Zn <sub>T</sub>	329± 12	335	98,2	-1,8
Al <sub>T</sub> (%)	-	n.d.	-	-
Fe <sub>T</sub> (%)	1,85 ± 0,03	1,8	102,7	+2,7

n.d.= valor não disponível

No processo de digestão foram preparadas três soluções brancas de modo similar às amostras e seus valores foram negligenciáveis para todos os elementos determinados (Al: 0,002 , Cd: 0,0008, Cu: 0,0020, Cr: 0,0010, Fe: 0,0020 , Mn: 0,0020, Ni: 0,0010, Pb: 0,0010 e Zn: 0,0020 mg L<sup>-1</sup>).

Neste estudo, as concentrações totais dos metais Cd<sub>T</sub>, Cr<sub>T</sub>, Cu<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, Ni<sub>T</sub>, Pb<sub>T</sub>, Zn<sub>T</sub>, Al<sub>T</sub> e Fe<sub>T</sub> e de C<sub>org</sub> foram determinadas nos sedimentos superficiais dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim no entorno de Aracaju. A concentração média de duas digestões do sedimento para cada parâmetro é mostrada na Tabela 14. Na tabela, pode-se observar a ocorrência, em geral, de menores concentrações dos metais, com poucas exceções, nos sedimentos do estuário do rio Poxim quando comparadas com aquelas obtidas para os rios do Sal e Sergipe. Além disso, as concentrações totais dos metais apresentaram uma grande faixa de valores.

As concentrações foram comparadas com as de metais presentes nos folhelhos geológicos (rocha argiloso folheada). Estas concentrações são utilizadas como média mundial (sedimentos não contaminados) e foram descritas por Turekian; Wedpohl (1961). Estes valores foram tomados como de referência global para muitos trabalhos relatados na literatura (Hakanson, 1980; Zhou et al., 2004; Baptista Neto et al.2000).

Na Tabela 15, são mostrados os valores médios das concentrações dos metais para regiões estuarinas brasileiras tais como: Lagoa dos Patos (Braisch et al. 1988), Ilha Vitória (Jesus et al., 2004) e rio Cachoeira (Baptista Neto et al.2000) e de outras regiões do mundo, como: Estuário Tees (Jones; Turki 1997), Estuário Wese (Shoer et al. 1982), Estuário do rio Pearl (Zhou et al. 2004), rio Odiel (Bermejo et al. 2003), Estuário Ganges (Subramanian et al. 1988) e Estuário Thames (Attril; Thomas 1995).

Os coeficientes de correlação entre os teores totais dos metais Cd<sub>T</sub>, Cr<sub>T</sub>, Cu<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, Ni<sub>T</sub>, Pb<sub>T</sub>, Zn<sub>T</sub>, Al<sub>T</sub> e Fe<sub>T</sub> e de C<sub>org</sub> nos sedimentos superficiais estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim estão apresentados na Tabela 16.

Para auxiliar na identificação de regiões com possível enriquecimento de metais, optou-se por fazer a normalização dos resultados com o alumínio,

mesmo dispondo de um número reduzido de sítios, mas com o intuito de utilizá-la como ferramenta. Isso foi feito uma vez que há ausência de informações sobre os níveis de “*background*” para a região em estudo e em função da dificuldade para sua determinação utilizando os “*cores*” (ver página 72), em virtude da elevada dinâmica de sedimentação do estuário.

Os constituintes do sedimento que têm sido mais usados como normalizadores são ferro e alumínio. Quanto ao alumínio, este é utilizado com mais frequência devido à elevada concentração natural, à proporção metal alumínio ser relativamente constante na crosta terrestre e ainda à contribuição antrópica ter nenhum ou pouco efeito significativo sobre suas concentrações (Daskalakis; O’Connor, 1995; Náf et al.,1996). Assim, o alumínio foi o elemento escolhido para a normalização e como pode ser observado na Figura 8 houve boa correlação entre os teores totais dos sete metais ( $Cd_T$ ,  $Cu_T$ ,  $Cr_T$ ,  $Mn_T$ ,  $Ni_T$ ,  $Pb_T$  e  $Zn_T$ ) com o teor de alumínio e com o de ferro. Ainda na mesma figura estão apresentadas as relações lineares entre as concentrações dos metais e a de alumínio, a linha de regressão e o limite de predição para 95% de confiança. Se a concentração do metal em relação à do alumínio estiver na região do limite de predição, significa que está no limite natural esperado para a região. Caso contrário, se o metal exceder o limite de predição, possivelmente, a sua concentração estará acima do valor natural, ou seja, pode existir um enriquecimento do sedimento por metal de origem antropogênica.

Tabela 14: Concentrações totais dos metais e carbono orgânico nos sedimentos superficiais dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim (n=2). Coleta realizada em março de 2004.

Sítios	Cd <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Cu <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Cr <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Mn <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Ni <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Pb <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Zn <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Al <sub>T</sub> %	Fe <sub>T</sub> %	C <sub>org</sub> %
SA1	<b>0,32</b>	13,60	33,60	89,38	12,12	17,27	43,82	3,52	1,76	1,24
SA2	<b>0,46</b>	32,70	74,68	251,36	28,21	<b>31,12</b>	89,71	3,78	1,89	3,49
SA3	<b>0,29</b>	14,12	19,10	54,98	5,58	15,75	23,38	2,76	1,38	1,19
SA4	<b>0,34</b>	11,60	22,73	133,08	7,34	<b>20,56</b>	31,10	3,14	1,57	0,82
SE5	<b>0,41</b>	29,83	39,66	228,98	26,79	<b>23,67</b>	68,99	3,74	1,87	2,52
SE6	0,24	12,86	21,92	134,33	9,41	<b>20,34</b>	39,68	2,76	1,38	0,78
SE7	<b>0,43</b>	15,54	15,78	134,06	7,86	<b>20,24</b>	42,70	2,88	1,44	0,69
SE8	0,25	11,67	13,13	104,66	15,95	13,71	36,23	2,86	1,43	0,64
SE9	0,26	15,34	22,48	157,79	12,50	<b>24,06</b>	31,97	3,41	1,70	0,79
SE10	0,24	10,80	10,45	93,77	5,80	11,54	25,41	2,38	1,19	0,34
SE11	0,24	7,52	18,97	93,78	9,00	13,00	23,43	2,65	1,32	0,50
SE12	0,24	19,09	46,90	224,25	22,35	<b>23,51</b>	44,05	3,59	1,79	2,06
PO13	0,21	7,90	17,94	104,94	7,84	<b>20,61</b>	29,54	3,02	1,51	0,54
PO14	0,07	5,54	4,00	7,22	0,81	9,35	7,38	0,38	0,19	0,03
PO15	0,10	5,02	6,69	16,85	1,15	8,31	12,10	0,83	0,42	0,55
PO16	0,24	7,00	4,25	13,60	0,36	8,50	7,42	0,80	0,40	0,16
PO17	<b>0,44</b>	8,31	4,87	18,41	0,30	13,57	12,22	0,71	0,35	0,35
PO18	<b>0,56</b>	16,45	7,72	34,95	4,18	13,05	37,61	2,38	1,19	0,82
PO19	0,18	12,39	8,99	20,48	8,90	8,34	29,95	1,96	0,98	0,14
PO20	0,07	4,92	3,52	19,52	1,90	8,14	12,64	2,03	1,02	0,41
<b>BG</b>	<b>0,30</b>	<b>45,00</b>	<b>90,00</b>	<b>850</b>	<b>68,00</b>	<b>20,00</b>	<b>95,00</b>	<b>nd</b>	<b>4,67</b>	<b>nd</b>

**BG**: Valores médios da concentração de metais em sedimentos de folhelhos médios (μg g<sup>-1</sup>). Os valores em negrito são iguais, superiores ou muito próximos dos folhelhos mundiais (Turekian; Wedpohl, 1961). **nd**: não disponível

Tabela 15: Concentrações totais dos metais em sedimentos da área de estudo e de diferentes regiões estuarinas do mundo (mínimo-máximo).

Localização	Cd <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Cu <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Cr <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Mn <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Ni <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Pb <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Zn <sub>T</sub> μg g <sup>-1</sup>	Al <sub>T</sub> %	Fe <sub>T</sub> %
Neste Estudo	0,07-0,46	4,92-32,70	3,52-74,68	7,22-251,36	0,30-28,21	8,14-31,12	7,42-89,71	0,71-3,78	0,19-1,89
Lagoa dos Patos, Brasil <sup>a</sup>	0,1-20	0,8-20	8-337	nd	nd	8-267	20-241	nd	nd
Sistema estuarino da Ilha Vitória, Brasil <sup>b</sup>	nd	5-660	35-280	61-3325	6-245	5-292	27-812	4,1-12,2	1,6-15,0
Rio Cachoeira, Brasil <sup>c</sup>	nd	25-85	12,5-145	212,5-500	31-312	64-174	163-699	nd	1,5-3,1
Outras Áreas do mundo									
Estuário Tees Inglaterra <sup>d</sup>	na	25-262	36-577	nd	21-49	37-680	65-777	nd	nd
Estuário Weser, Alemanha <sup>e</sup>	nd	23-28	nd	307-1402	22-24	25-142	59-377	nd	nd
Estuário do rio Pearl, China <sup>f</sup>	nd	11,2-75,7	58,1-117,8	nd	18,1-72,7	49,3-78,9	28,4-237,16	nd	nd
Rio Odiel, Espanha <sup>g</sup>	0,2-8,6	52,0-2843,4	7,9-234,6	54,1-5481,9	15,2-63,5	511,8-5776,9	1264,4-4276,3	nd	nd
Estuário Ganges, Índia <sup>h</sup>	nd	4-53	21-100	254-800	8-54	12-115	12-611	nd	1,2-4,6
Estuário Thames, Reino Unido <sup>i</sup>	nd	24-123	36-87	nd	21-55	63-465	115-405	nd	nd
<b>BG</b>	<b>0,30</b>	<b>45,00</b>	<b>90,00</b>	<b>850,0</b>	<b>68,00</b>	<b>20,00</b>	<b>95,00</b>	<b>nd</b>	<b>4,67</b>

<sup>a</sup>Braisch et al. (1988)<sup>b</sup>Jesus et al., (2004)<sup>c</sup>Baptista Neto et al.(2000)<sup>d</sup>Jones; Turki (1997)<sup>e</sup>Shoer et al. (1982)<sup>f</sup>Zhou et al. (2004)<sup>g</sup>Bermejo et al. (2003)<sup>h</sup>Subramanian et al (1988)<sup>i</sup>Attril; Thomas (1995)**BG**: Turekian; Wedpohl (1961) nd: não disponível

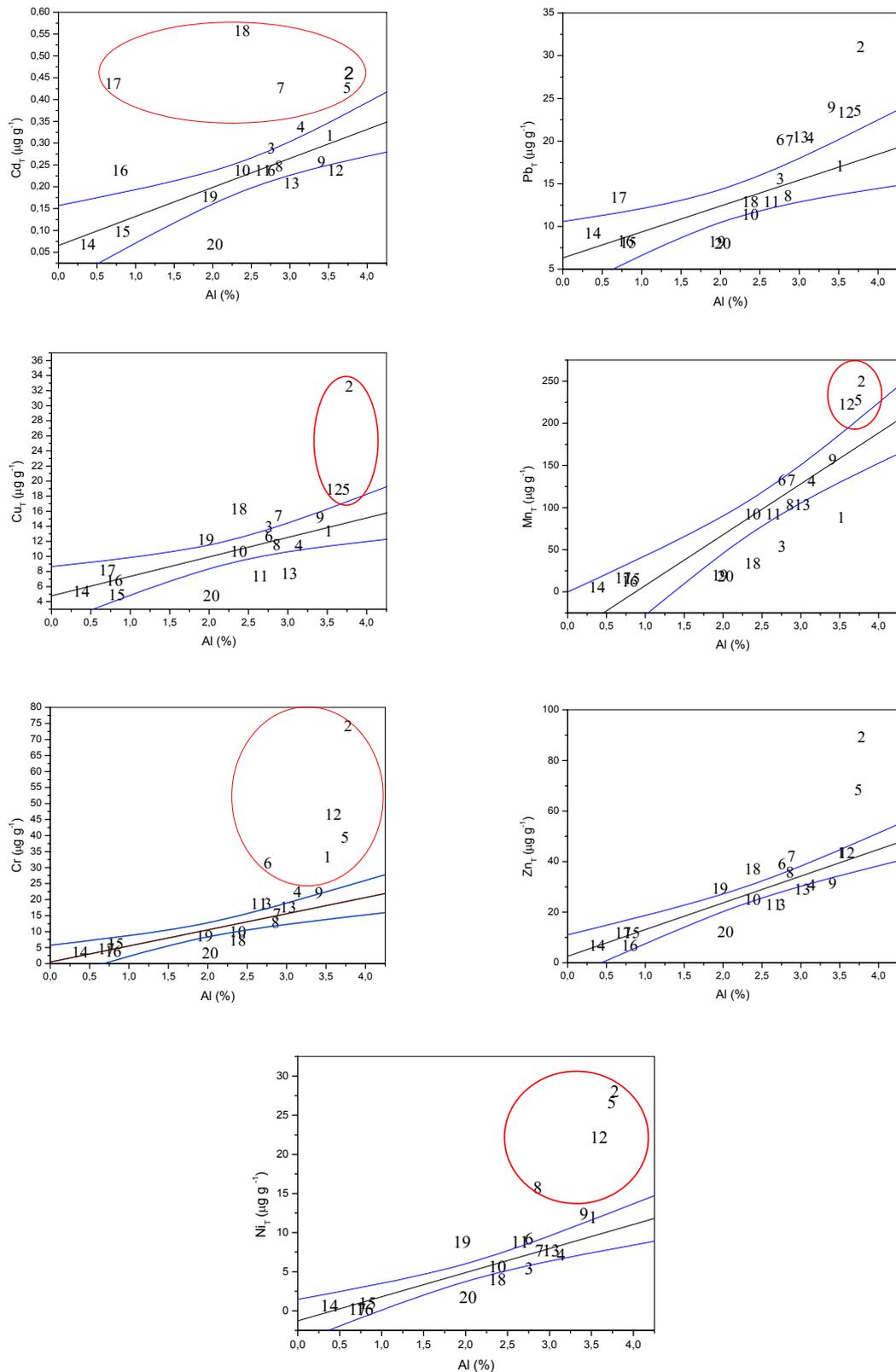


Figura 8: Relações entre as concentrações de Cd<sub>T</sub>, Cr<sub>T</sub>, Cu<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, Ni<sub>T</sub>, Pb<sub>T</sub>, Zn<sub>T</sub> com as de Al<sub>T</sub>. Os números representam os sítios de amostragem sem as iniciais do nome do rio.

Tabela 16: Matriz de Correlação entre os teores totais dos metais e  $C_{org}$  dos sedimentos dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim (Nível de Confiança a 95%,  $N=20$  e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	$Cd_T$	$Cu_T$	$Cr_T$	$Mn_T$	$Ni_T$	$Pb_T$	$Zn_T$	$Al_T$	$Fe_T$	$C_{org}$
$Cd_T$	1,00									
$Cu_T$	0,64	1,00								
$Cr_T$	0,39	0,85	1,00							
$Mn_T$	0,39	0,82	0,88	1,00						
$Ni_T$	0,35	0,88	0,89	0,91	1,00					
$Pb_T$	0,51	0,79	0,86	0,92	0,79	1,00				
$Zn_T$	0,58	0,94	0,89	0,85	0,91	0,82	1,00			
$Al_T$	0,40	0,70	0,74	0,84	0,80	0,80	0,79	1,00		
$Fe_T$	0,40	0,70	0,74	0,84	0,80	0,80	0,79	1,00	1,00	
$C_{org}$	0,48	0,92	0,94	0,83	0,88	0,80	0,89	0,68	0,68	1,00

#### Cobre, Chumbo e Zinco

As concentrações de cobre variaram entre 4,92 e 32,70  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores ocorreram nos sítios SA2 e SE5 e as menores concentrações nos sítios PO14, PO15 e PO20. O chumbo variou entre 8,14 e 31,12  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A concentração mais elevada foi encontrada no sítio SA2 e as concentrações menores nos sítios PO15, PO16, PO19 e PO20. As concentrações de zinco variaram entre 7,42 e 89,71  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores apareceram nos sítios SA2, SE5 e SE12 e menores nos sítios PO14 e PO16 (Tabela 14).

Os maiores valores em concentração dos metais ocorreram nos sítios localizados nas regiões de maior aporte antropogênico, SA2, SE5, SE12. Estes sítios apresentaram concentrações elevadas de carbono orgânico, tais valores são indicadores da elevada carga de esgoto (rico em matéria orgânica) que aquela região vem recebendo. Foi observada uma forte correlação entre os metais com o carbono orgânico ( $r=0,92$  para  $Cu_T$ ,  $r=0,80$  para  $Pb_T$  e  $r=0,89$  para  $Zn_T$ ). Fortes relações entre  $Cu_T$  e  $Pb_T$  ( $r=0,79$ ),  $Cu_T$  e  $Zn_T$  ( $r=0,94$ ), e  $Pb_T$  e  $Zn_T$  ( $r=0,82$ ) foram também observadas, sugerindo com

isso, ser comum ou similares à origem e mecanismo de enriquecimento desses metais (Tabela 16).

Cabelo-Garcia; Prego (2004) verificaram que no rio Ferrol (Espanha), as maiores concentrações de Cu, Pb e Zn foram em regiões próximas a despejos municipais e industriais e associou essas atividades como as possíveis origens desses metais. Baptista Neto et al. (2000) verificaram que Zn e Pb eram elementos marcadores de atividades antropogênicas como descartes de esgotos domésticos e resíduos de óleos combustíveis, respectivamente.

A concentração do cobre, no presente estudo, foi maior do que as relatadas por Shoer et al. (1982) no Estuário Weser (Alemanha) e da Lagoa dos Patos (Brasil) descrita por Braisch et al. (1988). O mesmo não ocorreu com Pb e Zn cujas concentrações foram sempre inferiores as regiões estuarinas citadas na Tabela 15.

Em relação aos valores de referência global, conforme Turekian; Wedpohl (1961), os valores encontrados para cobre e zinco, em todos os sítios, foram inferiores a  $45 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $95,00 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Neste estudo, os valores encontrados para chumbo foram superiores aos de referência global ( $20 \mu\text{g g}^{-1}$ ) para os sítios SA2, SA4, SE5, SE6, SE7, SE9, SE12, SE13.

Na Figura 8, verificou-se que para cobre, os sítios SA2, SE5 e SE12 excederam acima da linha de predição. As concentrações do chumbo excederam o limite em SA2, SA4, SE5, SE6, SE7, SE9, SE12 e SE13 e do zinco em SA2 e SE5. De acordo com isso, os sedimentos daquelas regiões, possivelmente, apresentaram uma concentração acima do valor natural para aqueles elementos.

#### Cromo e Níquel

As concentrações de cromo e níquel variaram entre 3,52 e  $74,68 \mu\text{g g}^{-1}$  e 0,30 e  $28,21 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos sítios SA2, SE5 e SE12 e menores nos sítios PO14, PO16 e PO17 para cromo e para níquel nos sítios PO14, PO16, PO17 e PO20

(Tabela 14). O Ni tem como fonte natural os sulfetos ferrosos provenientes das rochas ígneas e sedimentares (Wedepohl, 1971). O Cr é considerado um metal com baixa mobilidade biogeoquímica, e isto pode reduzir seu potencial de toxicidade. Entretanto, ultimamente, questões vêm sendo levantadas a respeito da biodisponibilidade através da ingestão de sedimentos (Chong; Wong, 2000).

As concentrações do cromo e níquel, encontrado no presente estudo, foram menores do que as regiões estuarinas citadas na Tabela 15. Em relação aos valores de referência global, em todos os sítios, as concentrações de Cr e Ni não ultrapassaram a  $90,00 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $68,00 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente.

Níquel e cromo apresentaram uma forte correlação com carbono orgânico ( $r=0,94$  para  $\text{Cr}_T$  e  $r=0,88$  para  $\text{Ni}_T$ ), sugerindo que os valores mais elevados e observados nos sítios SA2, SE5 e SE12, podem estar associados ao aporte de esgotos domésticos. Forte relação entre  $\text{Cr}_T$  e  $\text{Ni}_T$  ( $r=0,79$ ) foi observada, sugerindo com isso, ser comum ou similares à origem e mecanismo de enriquecimento desses metais (Tabela 16).

Observando a Figura 8, verificou-se que as concentrações do cromo excederam acima da linha de predição nos sítios SA1, SA2, SE5, SE6 e SE12 e do níquel em SA2, SE5, SE8 e SE12. Possivelmente, nesses sítios, as concentrações daqueles metais devem ter excedido o limite natural da região.

### Cádmio

As concentrações de Cd variaram entre  $0,07$  e  $0,46 \mu\text{g g}^{-1}$ . As maiores concentrações foram encontradas nos sítios SA2, SE7, PO17 e PO18 e as concentrações menores nos sítios PO14, PO15 e PO20. Dentre os metais, o Cd foi o que apresentou a menor concentração (Tabela 14). Entretanto, mesmo em concentrações baixas este metal mostra uma toxicidade muito elevada para organismos aquáticos e terrestres (Kennish, 1992). Este elemento tende a precipitar em sedimentos anóxicos com conteúdo elevado

de matéria orgânica e, conseqüentemente, bioacumulam em toda a cadeia trófica. (Griscom et al., 2000, Chong; Wong, 2000; Lee et al., 2000).

A concentração do cádmio, encontrado no presente estudo, foi menor do que as regiões estuarinas citadas na Tabela 15. Em relação ao valor de referência global, verificou-se que as concentrações obtidas neste estudo foram superiores a  $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$  nos sítios SA1, SA2, SA4, SE5, SE7, PO17 e PO18.

As maiores concentrações de cádmio ocorreram em sítios não diretamente influenciados pelo despejo de esgoto, exceto o sítio SE2. O cádmio apresentou uma fraca correlação com o carbono orgânico ( $r=0,48$ ), evidenciando a possibilidade de existir uma outra fonte de aporte para o estuário, diferente dos despejos domésticos (Tabela 16).

Na Figura 8, verificou-se que as concentrações do cádmio excederam a linha de predição nos sítios SA2, SE5, SE7, PO17 e PO18. Mostrando a possibilidade da ocorrência de valores acima do valor natural naqueles sítios.

#### Manganês, Alumínio e Ferro

As concentrações de manganês, alumínio e ferro variaram entre 7,22 e  $251,36 \mu\text{g g}^{-1}$ , 0,38 e 3,78% e 0,19 e 1,89%, respectivamente. Os maiores valores ocorreram nos sítios SA2, SE5, SE12 e o menor no sítio PO14 (Tabela 14).

Os maiores valores de concentração dos metais ocorreram nos sítios localizados nas regiões de maior influência antropogênica, SA2, SE5, SE12. Nestes sítios ocorreram também as maiores concentrações de carbono orgânico. Observou-se que, em geral, as maiores concentrações de Al, Fe e Mn ocorreram nos sedimentos dos rios Sergipe e Sal e as menores concentrações nos sedimentos do estuário do rio Poxim, sugerindo assim, que este rio tem uma geomorfologia diferente dos demais rios, visto que a concentração de alumínio foi menor no rio Poxim que nos rios Sal e Sergipe.

Steven et al. (1990) observaram que em regiões estuarinas da Flórida, os sedimentos com maior conteúdo de alumínio apresentam maior

grau de enriquecimento. De acordo com os autores, normalmente isto ocorre porque os sedimentos com maior concentração de alumínio apresentam granulometria mais fina e, por isso, maior área superficial. Portanto, mais eficientes para adsorção de metais.

A concentração de manganês, alumínio e ferro, no presente estudo, foram menores do que as regiões estuarinas citadas na Tabela 15. Em relação ao valor de referência global, segundo Turekian; Wedepohl (1961), verificou-se que as concentrações obtidas nos sítios estudados foram inferiores a  $850,00 \mu\text{g g}^{-1}$  para Mn e 4,67% para Fe. Como não havia valor de referência para Al não foi possível fazer a comparação.

Na Figura 8 verificou-se que as concentrações de manganês excederam a linha de predição nos sítios SA2, SE5 e SE12, indicando que os sedimentos dessas regiões, possivelmente, apresentaram uma concentração acima do valor natural daquele elemento.

A análise dos coeficientes de correlação revelou que houve boa correlação de Fe e de Mn com os outros metais (Tabela 16). Estes resultados podem sugerir que os compostos de Fe e Mn são carreadores efetivos de metais. Bodur; Ergin (1994) verificaram que compostos de Fe-Mn (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfetos) capturam metais traço da solução e aprisionam nos sedimentos podendo levar ao seu enriquecimento. Esta observação foi também suportada por Calvert; Price (1997), Feely et al. (1993) e Salommos; Förstner (1984).

O manganês apresentou uma forte correlação com Níquel e Chumbo ( $r=0,91$  para  $\text{Ni}_T$  e  $r=0,92$  para  $\text{Pb}_T$ ), sugerindo com isso, ser comum ou similares à origem e mecanismo de enriquecimento desses metais e que os valores mais elevados e observados nos sítios SA2, SE5 e SE12, podem estar associados ao aporte de esgotos.

Os resultados da normalização em relação ao alumínio foram utilizados apenas para poder afirmar que os metais, nos sedimentos da região em estudo, que excederam o limite de predição, provavelmente, estão acima do valor natural.

A concentração total dos metais apenas fornece a informação sobre seu nível de estocagem, ou taxa de acumulação desses metais. Deve-se

considerar que a acumulação de um metal não trás informação quanto à transferência para a biota, sendo necessário estimar a sua biodisponibilidade (Bevilacqua, 1996)

#### Tratamento Estatístico dos dados

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada ao conjunto de valores médios dos parâmetros, com o objetivo de se perceber um possível agrupamento entre os sítios amostrados.

A matriz dos dados foi constituída de 20 objetos e 10 variáveis. Os objetos foram os sítios amostrados e as variáveis foram  $Cd_T$ ,  $Cu_T$ ,  $Cr_T$ ,  $Mn_T$ ,  $Ni_T$ ,  $Pb_T$ ,  $Zn_T$ ,  $Al_T$ ,  $Fe_T$  e  $C_{org}$ . No intuito de assegurar que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis, as colunas da matriz de dados foram autoescaloadas para que a nova variável tivesse média nula e variância unitária.

A ACP reduziu o número de variáveis iniciais de sete para apenas duas novas variáveis ( $t_1$  e  $t_2$ ) guardando aproximadamente 88% de todas as informações contidas nas variáveis iniciais.

O resultado da ACP dos dados de todos os parâmetros determinados dos sedimentos dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim é apresentado na Tabela 17 e Figura 9.

Observando a Tabela 17 nota-se que a componente  $t_1$  foi responsável por 79,28% da variância explicada e foi constituída principalmente por  $Cu_T$ ,  $Cr_T$ ,  $Mn_T$ ,  $Ni_T$ ,  $Pb_T$ ,  $Zn_T$ ,  $Al_T$ ,  $Fe_T$  e  $C_{org}$ . As contribuições desses parâmetros foram todas negativas, ou seja, quanto maior o valor da variável inicial maior será o deslocamento do objeto (sítio) no sentido negativo de  $t_1$ . A componente  $t_2$  é formada principalmente por  $Cd_T$  e explica apenas 8,68% da variância e contribuí para deslocamento no sentido positivo de  $t_2$ .

A Figura 9 mostra a localização dos sítios e sua separação no plano de coordenadas formadas pelas componentes  $t_1$  e  $t_2$ . A ACP separou os sítios em quatro grupos: SA2, SE5 e Se12 (Grupo I), PO17 e PO18 (Grupo

II), SA1, SA3, SA4, SE7, SE8, SE9, SE10, SE11, PO13 e PO19 (Grupo III) e PO14, PO15, PO16 e PO20 (Grupo IV).

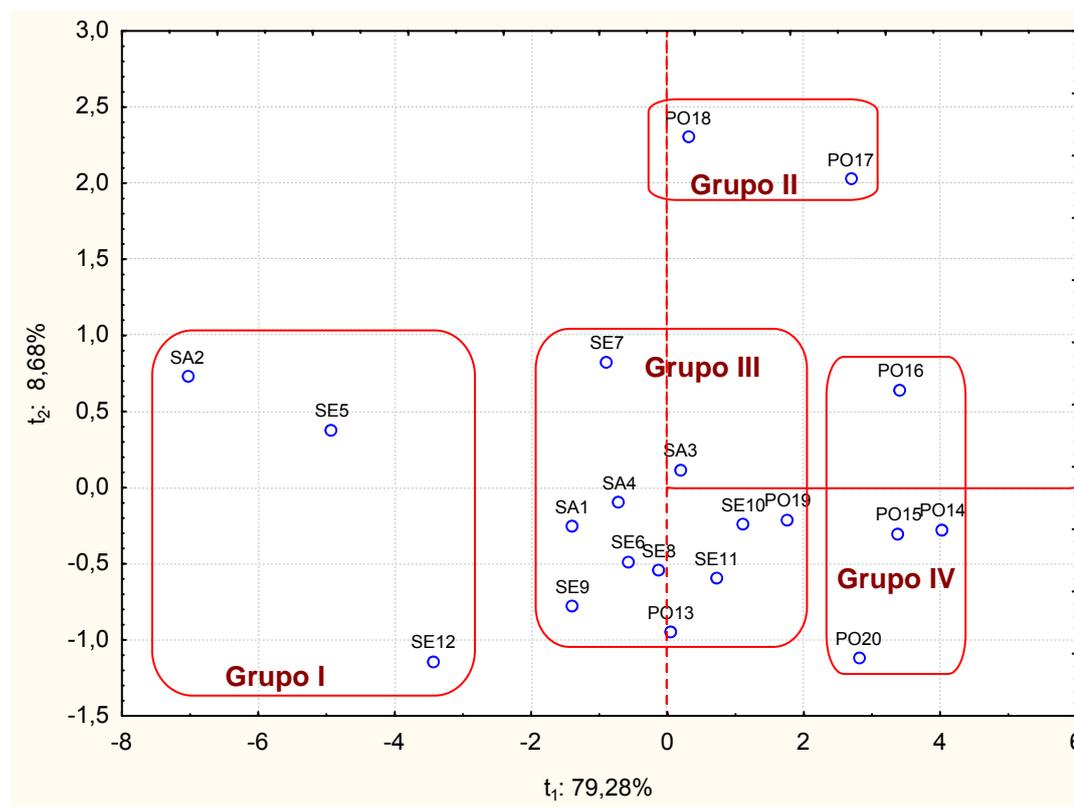
O grupo I foi discriminado dos outros grupos devido à sua maior concentração de metais. Os sítios que constituem esse grupo já foram mencionados como principais receptores dos despejos domésticos que são lançados nos estuários. Os grupos II e III apresentaram concentração intermediária dos metais. O Grupo II foi constituído por sítios do rio Poxim e o Grupo III por, principalmente, sítios dos rios do Sal e Sergipe.

O grupo IV diferenciou-se dos demais grupos devido à sua menor concentração dos metais. Este grupo foi constituído por sítios do rio Poxim que se encontram numa região de menor influência antropogênica.

Estes resultados mostram que os rios Sal e Sergipe apresentaram uma distribuição semelhante dos metais e que o rio Poxim tem uma geomorfologia diferente, visto que os sítios desse rio, em geral, apresentaram as menores concentrações de alumínio que os sítios dos rios Sal e Sergipe. O Grupo II difere no Grupo III pela maior concentração de  $Cd_T$  encontrada nos sítios do Grupo II. Estes sítios encontram-se em regiões diretamente influenciadas pelos despejos industriais do DIA e possivelmente, essas atividades podem ser as prováveis fontes da maior concentração do metal.

Tabela 17: Pesos dos parâmetros medidos nas duas componentes principais  $t_1$  e  $t_2$ .

Variáveis	$t_1$ (79,28%)	$t_2$ (8,68%)
CdT	-0,55	<b>0,78</b>
CuT	<b>-0,93</b>	0,24
CrT	<b>-0,93</b>	-0,08
MnT	<b>-0,94</b>	-0,17
NiT	<b>-0,94</b>	-0,15
PbT	<b>-0,91</b>	-0,02
ZnT	<b>-0,96</b>	0,12
AlT	<b>-0,88</b>	-0,25
FeT	<b>-0,88</b>	-0,25
C <sub>org</sub>	<b>-0,92</b>	0,08

Figura 9: Localização dos sítios de amostragem e sua separação no plano formado pelas componentes  $t_1$  e  $t_2$ .

## Possibilidade de toxicidade

Na ausência de informações ecotoxicológicas, o Guia de Qualidade de Sedimentos (GQS), desenvolvido por Long; Morgan (1990) vem sendo usado como uma ferramenta de referência para avaliar dados de sedimentos superficiais, em relação à possíveis efeitos adversos sobre a vida aquática (Birch; Taylor, 2002). O GQS tem também servido de base para o estabelecimento de critérios para avaliação de diferentes materiais dragados, para efeito de disposição no mar (London Convention, 1992). Portanto, na ausência de valores de referência estabelecidos na legislação pertinente e de estudos ecotoxicológicos, usou-se o GQS para avaliar os metais medidos no sedimento dos estuários, em relação à possibilidade de apresentarem efeito danoso à vida aquática.

O GQS estabelece um intervalo de concentrações para nove metais traços onde efeitos tóxicos podem ocorrer. Para concentrações iguais ou inferiores ao Er-L, raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos, concentrações maiores que o Er-L e menores que o Er-M, representam um intervalo onde efeitos biológicos adversos podem ocorrer ocasionalmente e para concentrações iguais ou superiores ao Er-M, os efeitos adversos devem ocorrer com frequência.

Apesar de desenvolvidos para América do Norte, os valores do GQS vem sendo usados na interpretação de resultados de sedimentos de várias regiões do mundo como Porto de Jackson, na Austrália (Birch; Taylor 2002) Porto de Montevideu no Uruguai (Muniz et al., 2004) e costa do Mar Caspian (Mora et al., 2004).

Para permitir uma interpretação dos resultados usando o GQS, as determinações dos metais nas amostras de sedimentos dos estuários estudados foram feitas após extração com a mistura dos ácidos nítrico e clorídrico. A extração com os ácidos nítrico e clorídrico dão resultados compatíveis com os do GQS (EPA, 1999c; NOAA, 1999).

Na Tabela 18 são apresentados os valores das concentrações para cada metal e para efeito de comparação foram incluídos os valores do Er-L e Er-M relacionados no GQS. Para todos os metais, os valores medidos estão

abaixo do Er-L e Er-M, sendo que neste caso, raramente devem ocorrer efeitos biológicos adversos para a vida aquática.

As concentrações obtidas para níquel foram muito próximas do Er-L de  $20,90 \mu\text{g g}^{-1}$  nos sítios SA2 ( $15,58 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e SE5 ( $14,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

No entanto, foi verificado pela EPA (1999a, b) que para o níquel a percentagem de incidência de efeitos adversos foi de 16%, quando as amostras excederam o Er-L, enquanto que para os outros metais essa incidência foi de 20-50%. Desse modo, a probabilidade de que o Er-L para esse metal prediga exatamente efeitos adversos é menor do que para os outros metais.

A aplicação do GQS não deve ser entendida como uma garantia de que as amostras dos estuários foram não tóxicas, pois não há garantia que haverá ausência de toxicidade quando as concentrações são menores do que os valores do Er-L. Similarmente, não há garantia de que amostras que excedem o Er-M sejam tóxicas (Burton, 2002; Mccauley et al., 2000). Assim, os SQGs são ferramentas auxiliares e são melhor aplicadas quando acompanhadas por testes de toxicidade e/ou testes de comunidade bentônica e/ou testes de bioacumulação, ou seja, devem ser usadas juntamente com outras ferramentas dentro de uma estrutura integrada para avaliar a qualidade do sedimento (Mccauley et al., 2000; Long; Mcdonald, 1998).

Tabela 18: Concentrações extraíveis dos metais nos sedimentos superficiais dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim (n=2). Coleta realizada em março de 2004.

Sítios	Cu μg g <sup>-1</sup>	Pb μg g <sup>-1</sup>	Cd μg g <sup>-1</sup>	Ni μg g <sup>-1</sup>	Cr μg g <sup>-1</sup>	Mn μg g <sup>-1</sup>	Zn μg g <sup>-1</sup>	Al %	Fe %
SA1	11,45	10,79	0,10	8,54	9,28	1,77	41,30	0,97	0,70
SA2	26,83	20,70	0,08	15,58	39,88	3,60	51,69	2,21	1,26
SA3	6,55	6,78	0,04	4,55	10,78	1,46	17,33	0,58	0,52
SA4	8,31	8,14	0,06	5,58	14,25	2,19	23,45	0,75	0,72
SE5	19,07	17,64	0,11	14,86	23,52	3,62	53,35	2,18	1,26
SE6	7,33	7,98	0,08	5,48	8,97	2,56	34,01	0,76	0,72
SE7	7,69	8,06	0,12	4,68	6,37	2,63	21,31	0,65	0,53
SE8	7,45	5,83	0,06	4,35	5,77	1,75	22,52	0,67	0,51
SE9	11,02	14,25	0,09	6,93	11,46	3,15	25,25	0,75	0,76
SE10	6,27	8,01	0,10	3,61	3,48	1,32	22,12	0,48	0,36
SE11	5,69	7,36	0,08	4,68	7,44	1,52	19,63	0,67	0,43
SE12	7,88	14,57	0,08	10,15	19,83	3,86	30,27	1,31	1,04
PO13	2,06	7,58	0,08	4,04	5,83	1,72	15,01	0,55	0,53
PO14	2,04	2,86	0,02	0,81	3,65	0,07	6,41	0,04	0,03
PO15	4,91	4,45	0,016	1,16	4,55	0,18	8,67	0,21	0,09
PO16	5,26	5,03	0,188	0,31	3,26	0,19	6,35	0,23	0,11
PO17	5,27	5,04	0,165	0,26	4,37	0,11	10,52	0,38	0,09
PO18	14,66	10,90	0,153	2,56	4,38	0,50	14,90	0,36	0,41
PO19	5,00	5,05	0,075	1,08	2,93	0,14	27,44	0,29	0,29
PO20	4,01	4,87	0,018	1,60	2,16	0,12	11,34	0,49	0,36
<b>Er-L</b>	<b>34,00</b>	<b>46,70</b>	<b>1,20</b>	<b>20,90</b>	<b>81,00</b>	*	<b>150</b>	*	*
<b>Er-M</b>	<b>270</b>	<b>218</b>	<b>9,6</b>	<b>51,60</b>	<b>370</b>	*	<b>410</b>	*	*

**Er-L e Er-M:** valores do Guia de Qualidade de sedimentos, GQSs, (Long e Morgan, 1990) \* não avaliado pelo GQSs

5.2. Distribuição de Sulfeto Volatilizado em meio Ácido (SVA), Metais Simultaneamente Extraídos (MSE) e Metais Totais nos “cores” de sedimentos.

### 5.2.1. Distribuição Vertical do SVA

A distribuição vertical dos MSE e SVA nos três “cores” de sedimento é apresentada na Tabela 19 e Figura 10. Os MSE variaram entre 0,32 e 0,48  $\mu\text{mol g}^{-1}$  no “core” SA1 (rio do Sal), entre 0,18 e 0,59  $\mu\text{mol g}^{-1}$  no SE8 (rio Sergipe) e entre 0,13 e 0,56  $\mu\text{mol g}^{-1}$  no PO19 (rio Poxim). Em todos os três “cores” as concentrações dos MSE foram baixas e muito menores que a do SVA, como conseqüência as relações (MSE/SVA) foram muito menores que 1 e as diferenças (MSE – SVA) menores que 0. Tem sido assumido que não deve ocorrer toxicidade aguda para bentos quando existe suficiente SVA nos sedimentos, ou seja,  $\text{MSE/SVA} < 1$  ou  $\text{MSE} - \text{SVA} < 0$  (Di Toro et al., 1991; 1992).

No “core” SA1, o SVA variou entre 13,68 e 23,68  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , foi maior na superfície, atingiu um máximo em 5 cm e depois permaneceu aproximadamente constante. Em SE8, o SVA variou entre 1,87 e 13,58  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , com concentração muito baixa na superfície, um máximo em 5 – 10 cm, decresceu gradualmente até a profundidade de 25 cm e depois permaneceu aproximadamente constante. Nesse dois “cores”, os perfis de distribuição do SVA foram semelhantes - apresentaram uma pequena inclinação e um pico poucos centímetros abaixo da interface água-sedimento. Estes perfis são característicos de processos deposicionais não estacionários, com instabilidades durante a deposição, como por exemplo, mudanças no tamanho das partículas, na permeabilidade, porosidade etc. (Matisoff; Holdren, 1995; Van der Berg et al., 2001). No “core” SA1, as concentrações de SVA foram mais elevadas, essa diferença pode ser atribuída ao maior conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos, decorrente do lançamento do efluente da estação de tratamento de esgoto naquela região. As menores concentrações na camada de topo são devidas à transferência de  $\text{O}_2$  da

água subjacente para os sedimentos superficiais, levando a redução da concentração do SVA por oxidação (Song; Muller, 1999).

No “core” PO19 o SVA variou entre 2,20 e 18,02  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . O conteúdo de SVA foi muito baixo na superfície e apresentou um aumento ao longo do perfil, com máximos em 15 e 35 cm. O perfil mostrou um aumento mais ou menos constante do SVA com a profundidade. De acordo com Van der Berg et al. (2001) esse perfil é indicativo de um processo de deposição em estado-estacionário, com limitação pelo  $\text{SO}_4^{2-}$ . Gerritse (1999) argumenta que a baixa velocidade de deposição, leva a formação de quantidades maiores de sulfeto, nas camadas mais anóxicas, porque mais sulfato está sendo reduzido por unidade de profundidade.

Segundo Aller (1978) três tipos de perfis de distribuição de SVA foram observados. Dentre estes, o primeiro perfil (denominado de “clássico”) ocorre quando a concentração do SVA tem um valor máximo entre 4 e 6 cm e diminui com a profundidade a valores constantes e quase não detectáveis. O segundo perfil ocorre quando o SVA é maior na superfície, diminui gradualmente a longo do perfil e pode apresentar máximos em várias profundidades que, possivelmente, são resultados da bioturvação de organismos bentônicos. O terceiro e último perfil ocorre quando o SVA é menor no topo e aumenta com a profundidade. Esse perfil tem sido o mais relatado em estudos de distribuição vertical da concentração de SVA em sedimentos (Howard; Evans, 1993; Leonard et al., 1993; Mackey; Mackay, 1996; Besser et al., 1996; Van der Berg et al., 1998).

Zheng et al. (2004) realizaram estudos em três “cores” de sedimento do Lago Donghu (China), dois situados numa área hipertrófica e o terceiro numa região mesotrófica. Nos dois “cores” hipertróficos, o SVA foi maior na superfície (0-6cm), decrescendo com a profundidade. Esse formato de perfil de distribuição foi atribuído ao grande fluxo de matéria orgânica para os sedimentos, oriundo dos descartes domésticos e industriais que são lançados no lago. Como a geração de SVA ocorre mediante a redução de sulfato a sulfeto por bactérias redutoras de sulfato, e esses organismos necessitam de carbono para sua metabolização (Oenema et al., 1990),

possivelmente, a redução de grande quantidade de matéria orgânica tornou o sedimento anóxico. Nesses sedimentos, a matéria orgânica na camada superficial foi alta, entre 65 e 45 mg g<sup>-1</sup>. Conseqüentemente, tornou difícil a oxidação do SVA pela bioturvação ou pela transferência de O<sub>2</sub> das águas subjacentes para os sedimentos superficiais. Assim, o sulfeto gerado tende a se acumular na camada inicial do sedimento em áreas hipertróficas. No ambiente mesotrófico, em geral, o SVA foi menor na camada superficial do sedimento e aumentou nas camadas mais profundas com máximos entre 10 e 20 cm de profundidade. Portanto, os dois tipos de perfis da distribuição do SVA nos sedimentos do Lago Donghu foram diretamente dependentes do seu conteúdo orgânico.

No presente estudo, o “core” SA1 apresentou perfil semelhante aos dos “cores” hipertróficos com maiores concentrações de matéria orgânica e conseqüentemente maior SVA quando comparado aos demais “cores”. O perfil do “core” PO19 mostrou-se semelhante ao mesotrófico, o SVA foi menor no sedimento do topo e aumentou com a profundidade.

A concentração do SVA no sedimento é resultado do equilíbrio entre a geração de SVA e a perda devido à oxidação ou à difusão. Conseqüentemente, a formação do sulfato é função da porosidade, densidade do sedimento, intensidade de mistura, suprimento de matéria orgânica, velocidade de redução de sulfato e concentração SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> na interface água-sedimento (Berner, 1980; Oehm et al., 1997).

A distribuição do C<sub>org</sub> nos “cores” dos sedimentos está apresentada na Tabela 19 e Figura 11. A concentração do C<sub>org</sub> variou nos “cores” SA1, SE8 e PO19 entre 27,61 e 36,26 mg g<sup>-1</sup>, 10,46 e 27,08 mg g<sup>-1</sup> e 8,62 e 26,27 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. No “core” SA1, o C<sub>org</sub> apresentou um perfil semelhante ao do SVA com pico em 5 cm de profundidade (32,26 mg g<sup>-1</sup>). Dois máximos foram encontrados no “core” PO19, em 5 cm (22,74 mg g<sup>-1</sup>) e 15 cm (17,41 mg g<sup>-1</sup>), apresentando também um perfil semelhante ao do SVA. Já no “core” SE8 não se seguiu essa tendência, pois não houve semelhança entre o perfil do C<sub>org</sub> e o do SVA. Os coeficientes de correlação entre o SVA e o C<sub>org</sub> confirmam a tendência no perfil da distribuição dos

“cores”. Houve uma ligeira correlação no “core” SA1 ( $r= 0,36$ ), uma boa correlação no PO19 ( $r= 0,60$ ) e uma correlação inversa no SE8 ( $r= -0,57$ ).

Zheng et al. (2004) verificaram uma boa correlação entre a matéria orgânica e o SVA nos dois “cores” hipertróficos ( $r= 0,9091$  e  $0,5218$ ) e menor correlação no mesotrófico ( $r= 0,4579$ ).

Portanto, a matéria orgânica parece ser um dos principais fatores controladores do conteúdo do SVA nos sedimentos dos “cores” SA1 e PO19. O “core” SE8 foi coletado numa região de maior influência marinha (estuário do rio Sergipe, Figura 3), sendo naquela região, provavelmente, a redução do  $SO_4^{2-}$  mais importante para formação do SVA do que o suprimento de matéria orgânica para o sedimento.

As elevadas concentrações de  $SO_4^{2-}$  (20 – 30 mM) em sedimentos marinhos, quando comparadas com aquelas dos sedimentos de água doce (0,2 mM), podem ser responsáveis por grande parte dos processos de oxidação anóxidas naqueles sedimentos (Balzer, 1989).

Tabela 19: Concentração de Sulfeto Ácido Volátil (SVA), Metais Simultaneamente Extraídos (MSE), Metais Totais e Carbono orgânico (C<sub>org</sub>) nos “cores” de sedimentos dos estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim. Coleta realizada em Set/04.

“Core”	Profundidade cm		SVA $\mu\text{mol g}^{-1}$	MSE $\mu\text{mol g}^{-1}$	Cd <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Ni <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Pb <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Zn <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Cr <sub>T</sub> $\mu\text{g g}^{-1}$	Al <sub>T</sub> %	Fe <sub>T</sub> %	C <sub>org</sub> $\text{mg g}^{-1}$
SA1	0-5	1A	13,68	0,32	0,36	22,57	18,45	17,10	54,87	61,83	32,68	2,67	1,81	29,85
	5-10	1B	23,68	0,70	0,40	34,07	23,20	30,08	73,82	92,57	36,08	3,07	1,65	32,26
	10-15	1C	16,14	0,38	0,39	29,60	26,68	25,59	72,38	137,85	36,52	2,91	1,90	27,61
	15-20	1D	15,83	0,47	0,42	39,98	21,49	34,01	78,00	110,52	35,43	3,49	1,87	31,09
	20-25	1E	16,89	0,40	0,36	36,50	20,74	36,49	72,63	102,73	48,50	4,15	1,23	36,26
	Média			17,24	0,45	0,39	32,54	22,11	28,65	70,34	101,10	37,84	3,26	1,69
	SD		3,39	0,13	0,02	6,02	2,75	6,86	7,99	24,73	5,49	0,52	0,25	2,87
SE8			4											
	0-5	8A	1,90	0,59	0,35	27,38	13,01	15,36	44,36	146,91	45,18	1,77	1,39	26,36
	5-10	8B	13,58	0,33	0,32	30,25	21,78	13,84	53,20	144,31	47,05	1,95	1,38	19,71
	10-15	8C	12,28	0,37	0,31	20,87	17,72	19,87	42,71	157,81	34,49	1,69	1,41	10,46
	15-20	8D	7,84	0,18	0,27	15,59	17,03	19,42	55,69	109,20	24,37	1,34	1,26	11,61
	20-25	8E	4,51	0,23	0,25	22,31	22,59	14,88	41,22	135,86	31,86	1,59	1,50	15,75
	25-30	8F	1,87	0,27	0,24	31,06	21,40	15,04	43,28	148,93	35,35	2,31	1,88	25,73
	30-35	8G	3,38	0,29	0,24	34,15	23,49	18,07	51,07	157,21	42,66	2,06	1,97	27,08
	35-40	8H	3,87	0,32	0,25	23,46	21,92	20,05	56,67	100,33	26,17	2,20	1,45	14,10
Média			4,29	0,26	0,25	25,31	21,29	17,49	49,59	130,31	32,08	1,90	1,61	18,85
	SD		1,98	0,05	0,01	6,60	2,24	2,16	6,32	22,12	6,59	0,37	0,27	6,32
PO19	0-5	19A	2,20	0,16	0,35	13,56	8,64	18,40	27,20	46,07	4,08	1,86	0,97	8,62
	5-10	19B	4,82	0,13	0,30	13,29	10,68	19,82	32,57	34,00	4,70	1,85	0,99	22,74
	10-15	19C	5,89	0,21	0,23	13,61	11,56	20,17	28,10	43,44	7,87	1,67	1,01	5,87
	15-20	19D	8,18	0,56	0,32	21,50	14,50	21,33	39,93	36,75	10,27	2,23	0,11	17,41
	20-25	19E	3,82	0,13	0,22	10,46	6,55	18,76	34,31	36,73	10,45	1,87	0,87	4,88
	25-30	19F	5,82	0,24	0,26	14,32	11,83	25,68	31,01	45,29	8,57	1,78	1,10	10,59
	30-35	19G	18,02	0,40	0,26	19,94	14,20	24,36	37,36	45,58	18,43	1,91	0,99	19,30
	35-40	19H	12,52	0,30	0,28	23,92	12,97	22,21	33,44	44,78	15,25	1,95	1,23	26,27
	Média			9,67	0,33	0,27	18,03	12,01	22,47	35,21	41,83	12,59	1,95	0,86
	SD		5,08	0,15	0,03	4,93	2,89	2,41	3,11	4,16	3,67	0,15	0,39	7,36

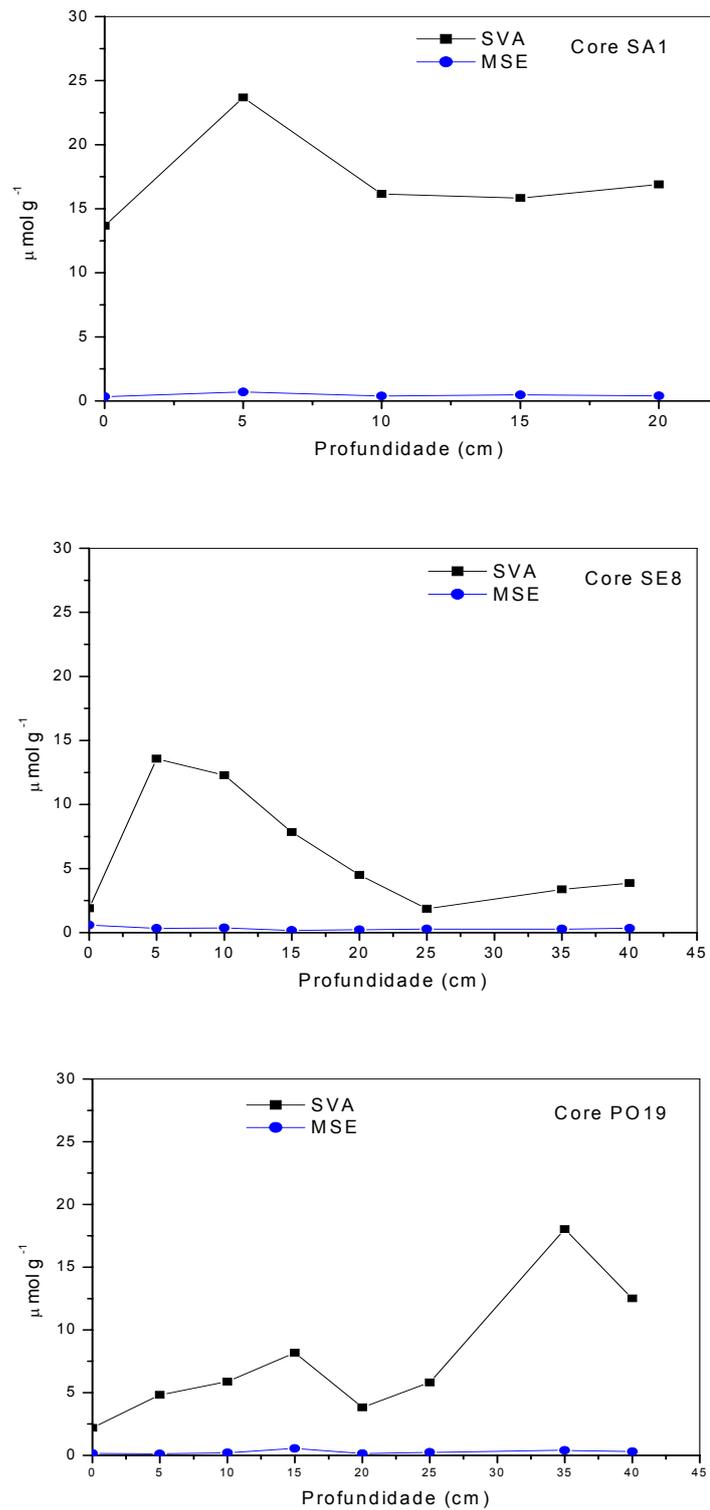


Figura 10: Distribuição Vertical das concentrações de SVA e MSE nos “cores” dos sedimentos

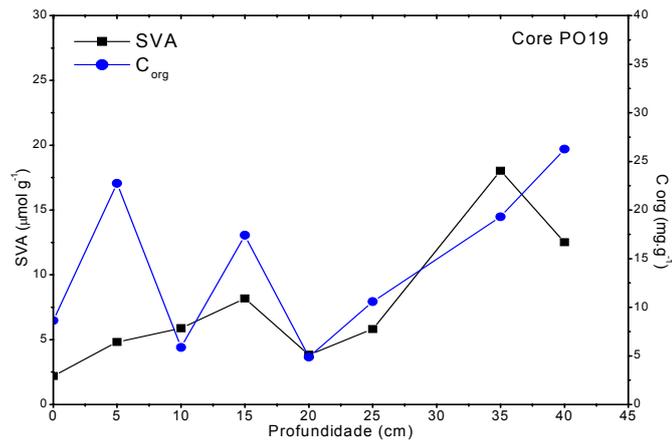
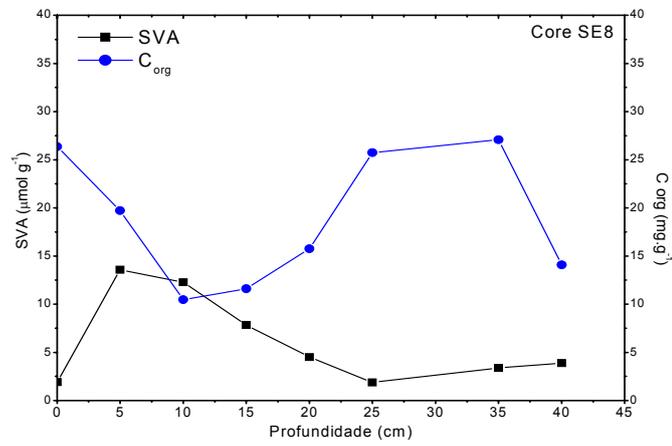
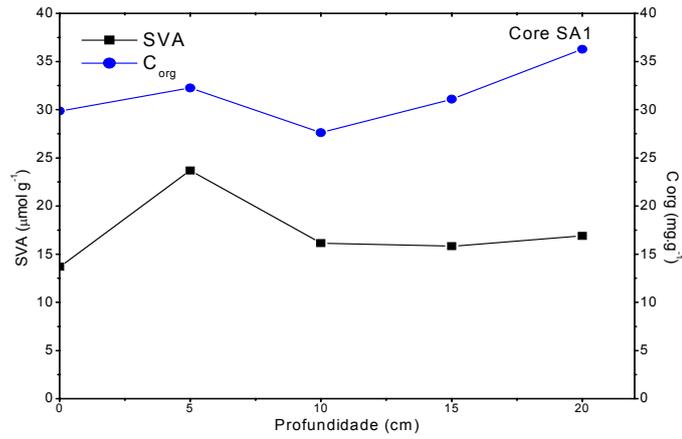


Figura 11: Distribuição Vertical das concentrações de SVA e C<sub>org</sub> nos “cores” dos sedimentos

Tabela 20: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do “core” SA1 (Nível de Confiança a 95%, N= 5 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C <sub>org</sub>
SVA	1,00							
MSE	0,95	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	0,82	0,85	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,95	0,91	0,76	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	-0,24	-0,07	0,22	-0,41	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	0,67	0,75	0,93	0,53	0,53	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,96	0,97	0,75	0,97	-0,30	0,58	1,00	
C <sub>org</sub>	0,36	0,30	0,66	0,47	-0,02	0,45	0,27	1,00

Tabela 21: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do “core” SE8 (Nível de Confiança a 95%, N= 8 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C <sub>org</sub>
SVA	1,00							
MSE	-0,15	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	0,36	0,71	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,05	0,76	0,77	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	0,33	0,75	0,98	0,75	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	-0,03	0,74	0,87	0,91	0,85	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,00	0,75	0,49	0,68	0,47	0,49	1,00	
C <sub>org</sub>	-0,57	0,40	0,36	0,28	0,36	0,59	0,07	1,00

Tabela 22: Matriz de Correlação das características dos sedimentos do “core” PO19 (Nível de Confiança a 95%, N= 8 e  $p < 0,05$ ).

Variáveis	SVA	MSE	Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	C <sub>org</sub>
SVA	1,00							
MSE	0,60	1,00						
Cd <sub>MSE</sub>	0,67	0,97	1,00					
Cu <sub>MSE</sub>	0,73	0,92	0,93	1,00				
Ni <sub>MSE</sub>	0,75	0,95	0,96	0,94	1,00			
Pb <sub>MSE</sub>	0,52	0,97	0,93	0,89	0,89	1,00		
Zn <sub>MSE</sub>	0,56	1,00	0,96	0,90	0,93	0,97	1,00	
C <sub>org</sub>	0,60	0,37	0,54	0,41	0,45	0,40	0,34	1,00

### 5.2.2. Distribuição Vertical das concentrações de metais e MSE

As concentrações totais dos metais e os MSE nos “cores” SA1, SE8 e PO19 são apresentados na Tabela 19 e nas Figuras 12,13 e 14.

No “core” SA1, os perfis de  $Cu_T$ ,  $Pb_T$  e  $Zn_T$  são semelhantes e indicam um aumento das concentrações com a profundidade.  $Cd_T$  mostrou pouca variação, com concentrações similares nas diferentes profundidades  $Ni_T$  teve um enriquecimento até 10 cm de profundidade e reduziu sua concentração tornando-a similar às das camadas superiores (Figura 12).

O “core” SE8 mostrou perfis semelhantes para  $Ni_T$ ,  $Pb_T$  e  $Zn_T$ , com existência, em geral, de padrão de enriquecimento de metais com a profundidade. A concentração do  $Cd_T$  diminuiu ao longo do perfil e a do  $Cu_T$  mostrou um perfil diferente dos outros metais, com máximos em 10 e 40 cm de profundidade (Figura 13).

No “core” PO19 houve, em geral, um padrão de enriquecimento com a profundidade para os metais  $Cu_T$ ,  $Ni_T$ ,  $Pb_T$  e  $Zn_T$ , apresentando um pico em 15 cm. O  $Cd_T$  apesar de ter apresentado um pico em 15 cm, não apresentou um enriquecimento com a profundidade (Figura 14).

Para cada metal, a distribuição vertical dos MSE mostraram, geralmente, a mesma tendência da distribuição do metal total, indicando uma forte relação entre os MSE e as concentrações totais nos sedimentos.

Em ambientes aquáticos relativamente estáveis esperava-se um enriquecimento de metais na camada superficial do sedimento, como resultado do aporte relacionado às atividades industriais e desenvolvimento urbano (Li et al., 2000).

As regiões estuarinas em estudo, principalmente a do rio do Sal e Poxim, estão situadas em áreas que apresentaram nos últimos anos um significativo crescimento urbano industrial. Apesar disso, nos “cores” estudados, não se percebeu um enriquecimento de metais na camada da superfície, pelo fato dos sedimentos refletirem um processo não estável de sedimentação, em função da dinâmica deposicional dos ambientes

estuarinos. Fatos semelhantes têm sido observados em sedimentos do estuário do rio Pearl na China (Fang et al., in press).

Uma significativa correlação linear foi observada entre os  $Cd_{MSE}$ ,  $Cu_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$ ,  $Zn_{MSE}$  e o SVA no “core” SA1 e entre  $Cd_{MSE}$ ,  $Cu_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$ ,  $Zn_{MSE}$  e o SVA no “core” PO19 (Ver tabela 20 a 23), evidenciando uma forte associação entre os metais e o sulfeto naqueles sedimentos. A correlação entre  $Ni_{MSE}$  e SVA foi fraca no “core” SA1 (Tabela 20), neste caso, o sulfeto, muito provavelmente, não deve ser uma forma importante na ligação do metal no sedimento.

No “core” SE8, diferentemente dos outros dois, não foi observada uma correlação entre o SVA e os MSE, indicando que nestes sedimentos, o sulfeto parece não ser a principal fase de ligação para os MSE. A análise dos componentes principais (Figura 16) mostrou que a principal diferença entre os sedimentos do “core” SE8 e os sedimentos dos “cores” SA1 e PO19 são as elevadas concentrações de manganês. É possível, portanto, que no “core” SE8 a fase mais importante da ligação dos MSE esteja associada ao manganês. O manganês e o ferro são considerados carreadores de elementos traço para os sedimentos, por meio de mecanismos tais como precipitação (hidróxidos, sulfetos, carbonatos) e adsorção, principalmente na formação dos óxidos e hidróxidos (Salommos; Förstner 1984; Feely et al., 1993; Calvert; Price, 1997). Muito do manganês reativo entra nos sedimentos como óxidos de Mn (IV), que freqüentemente é reduzido, em sedimentos anóxidos, antes da redução do sulfato. Isso resulta na formação de um reservatório de Mn(II), normalmente associado a fase dos carbonatos, como rodocrosita - calcita ou dolomita tipo Ca – Mn. Desse modo, muito do manganês reduzido pode não estar disponível para a formação do sulfeto mineral (Bottcher, 1998; Mucci, 1988; Morse; Lutter, 1999).

Yu et al. (2001) estudando a distribuição espacial do SVA, dos MSE e outras fases de ligação dos metais em “cores” de sedimentos do rio EII-Ren (Taiwan), verificaram a existência, além do SVA, de outras fases de ligação para os MSE, ou seja, a concentração dos MSE não corresponde apenas aos metais ligados ao SVA. Comparando a

distribuição espacial da relação MSE/SVA com varias fases de ligação, em sedimentos extremamente anóxicos (potencial redox entre -115 a -208 mV), concluíram que as fases orgânica e dos carbonatos foram, depois do SVA, as principais fases de ligação para os MSE. Observaram também, que em sedimentos ligeiramente anóxicos (potencial redox entre -50 a -130 mV), os óxidos de ferro foram a principal fase adicional para o zinco e a matéria orgânica para o cobre. Em todos os casos o SVA pareceu ter a prioridade da ligação para os MSE.

Observando as Tabelas 20, 21 e 22 nota-se que as correlações entre  $Cd_{MSE}$ ,  $Cu_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$ ,  $Zn_{MSE}$  e os MSE foram boas nos três “cores”, com exceção do  $Ni_{MSE}$  no “core” SA1 que apresentou uma fraca correlação com os MSE (Tabela 20).

A relação entre a concentração de cada Metal Simultaneamente Extraído ( $M_{MSE}$ ) com seu Metal Total ( $M_T$ ) em cada “core” estão apresentadas na Figura 15. Essas relações ( $M_{MSE}/M_T$ ) permitem avaliar as possíveis associações entre metais com o SVA, ou seja, indicam se o SVA é a principal fase controladora da biodisponibilidade de metais ou se esse controle é feito por outras fases do sedimento.

As concentrações dos MSE determinadas pela extração com HCl a frio representou uma porcentagem relativamente grande das concentrações totais da maioria dos metais. No “core” SA1, o  $Cd_{MSE}$  representou 72% a 96% do  $Cd_T$  e foi o metal que melhor se associou ao SVA. O  $Zn_{MSE}$  representou 26% a 49% do  $Zn_T$ ,  $Ni_{MSE}$  representou 9% a 39% do  $Ni_T$  e  $Pb_{MSE}$  representou 10% a 29% do  $Pb_T$ . Por outro lado, o  $Cu_{MSE}$  representou apenas 1% a 2% do  $Cu_T$  e teve a menor relação  $Cu_{MSE}/Cu_T$ , ou seja, foi dentre os metais o que menos se associou ao SVA. Neste “core”, não houve uma grande diferença na relação  $M_{MSE}/M_T$  para  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$ , ou seja, estes metais apresentaram padrões similares da relação ao longo dos seus perfis.

No “core” SE8, o  $Cd_{MSE}$  correspondeu 51% a 97% do  $Cd_T$  e foi também o metal que melhor se associou ao SVA, seguido do  $Pb_{MSE}$  que correspondeu 17% a 59% do  $Pb_T$ ,  $Zn_{MSE}$  que correspondeu 13% a 32%

do  $Zn_T$  e  $Ni_{MSE}$  que correspondeu 12% a 44% do  $Ni_T$ . O  $Cu_{MSE}$  correspondeu apenas 1% a 5% do  $Cu_T$  e foi o metal que menos se associou ao SVA. A relação  $M_{MSE}/M_T$  para  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$  não apresentou grande variação, ou seja, estes metais apresentaram padrão semelhante da relação ao longo da profundidade.

No “core” PO19, o  $Cd_{MSE}$  compreendeu 33% a 69% do  $Cd_T$  e apresentou a melhor relação entre  $Cd_{MSE}/Cd_T$ , seguido do  $Zn_{MSE}$  que compreendeu 22% a 73% do  $Zn_T$ ,  $Ni_{MSE}$  que compreendeu 6% a 26% do  $Ni_T$ ,  $Pb_{MSE}$  que compreendeu 4% a 31% do  $Pb_T$  e  $Cu_{MSE}$  que compreendeu 1% a 3% do  $Cu_T$  e teve a menor associação com o SVA dentre os metais dos MSE. Neste “core”, não houve uma grande diferença na relação  $M_{MSE}/M_T$  para  $Cd_{MSE}$ ,  $Ni_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$ , ou seja, estes metais apresentaram padrões similares da relação ao longo dos seus perfis.

A maior relação do  $Cd_{MSE}/Cd_T$ , possivelmente pode indicar que o metal foi extraído não só da fase ligada ao SVA, mais sim de outras fases geralmente não biodisponíveis. No procedimento de extração do SVA foi usado  $HCl$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  que é um reagente mais reativo que os usados no Procedimento de Extração Seqüencial (PES), onde incluem  $MgCl_2$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (fase dos extraíveis),  $NaOAc$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (fase ligada a carbonatos) e  $NH_2OH$   $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  com  $HOAc$  (fase ligada a óxidos de Fe e Mn). Geralmente, os metais ligados às duas primeiras fases podem ser completamente extraídos no procedimento do SVA (Ngiam; Lim, 2001). Em alguns casos (Brumbaugh et al., 1994), os MSE contêm parte ou todos os metais das três primeiras frações do PES.

A menor relação do  $Cu_{MSE}/Cu_T$  foi, muito provavelmente, devido aos compostos deste metal não serem suficientemente solúveis no  $HCl$  nas condições de extração do SVA (Cooper; Morse, 1998). Campbell et al. (1988), Cooper; Morse, (1998) e Ngiam; Lim, (2001) mostraram que o  $Cu^{2+}$  é mais fortemente associado com a fase orgânica do que com o SVA, dentre as fases geoquímicas dos sedimentos, e que o mesmo pode ter uma menor contribuição na ligação do  $Cu^{2+}$  ao sedimento. Segundo os

autores, estes resultados sugerem que os metais pesados têm associações diferentes com o SVA e/ou solubilidade diferente durante a extração de HCl.

Peng et al. (2004) em estudos realizados no rio Tuen Mun (Hong Kong) verificaram que  $Cd_{MSE}$  compreendeu 81% do  $Cd_T$ ,  $Pb_{MSE}$  compreendeu 76% do  $Pb_T$  e  $Zn_{MSE}$  compreendeu 67% do  $Zn_T$ . Enquanto que  $Ni_{MSE}$  compreendeu somente 35% do  $Ni_T$  e  $Cu_{MSE}$  compreendeu apenas 1,1 % do  $Cu_T$ . Verificaram ainda que houve uma correlação significativa entre  $Cd_{MSE}$ ,  $Pb_{MSE}$  e  $Zn_{MSE}$  e a concentração do metal na fase sulfeto/orgânico do PES. Isto indica que os metais se associaram melhor ao SVA e este pôde controlar a biodisponibilidade desses elementos. O  $Cu_{MSE}$  e  $Ni_{MSE}$  foram pouco solubilizados no HCl e foram melhor associado com a fase orgânica do que com o SVA, esta fase pôde, melhor que o sulfeto, controlar a biodisponibilidade desses metais.

Fang et al. (in press) recentemente mostraram que o procedimento para a determinação de SVA pode não somente extrair os metais ligados ao sulfeto, mais também de outras fases do monossulfeto que podem ser biodisponibilizadas. Isto foi verificado através da comparação entre as concentrações dos MSE e os metais determinados no PES dos sedimentos do estuário do rio Pearl (Sul da China). A distribuição dos metais no PES inclui as fases extraíveis, ligadas a carbonatos, óxidos de Fe e Mn e sulfetos/orgânicos. A extração do SVA não teve seletividade suficiente na extração, já que os MSE refletiram fases dos sedimentos que são consideradas não biodisponíveis. Estudos semelhantes realizados por Brumbaugh et al. (1994) em sedimentos do rio Clark Fork e do Reservatório Milltown (EUA) mostraram que as frações orgânicas e óxidos provavelmente contêm alguns ou todos os metais ligados ao SVA. Os autores recomendam o uso do PES como uma ferramenta adicional no método do SVA para avaliar a biodisponibilidade e a toxicidade de metais nos sedimentos.

Morse; Rickard (2004) fizeram várias críticas em relação ao procedimento adotado na determinação do teor de SVA, pois este pode

ser dependente do extrator (por exemplo, concentração), tempo de extração, medida final usado pelo pesquisador, etc. Berner (1967) definiu o SVA como o sulfeto gerado dos sedimentos quando adicionados ao mesmo HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> a quente. Di Toro et al. (1992) utilizaram HCl 0,5 molL<sup>-1</sup> a frio e outros pesquisadores usaram HCl 6 mol L<sup>-1</sup> (Allen et al. 1993). Embora ambas possam ser utilizadas, para menores concentrações ácidas a extração pode não ser eficiente, no entanto, para maiores concentrações a extração poderá atingir metais ligados em outras fases do sedimento, geralmente, não biodisponíveis.

Os fatores geoquímicos, explanados anteriormente, têm um papel importante na biodisponibilidade de metais, mais outros fatores como a forma de exposição dos invertebrados bentônicos aos sedimentos contaminados, devem ser também considerados importantes (Chen; Mayer, 1999; Lawrence et al., 1999; Peng et al., 2004). Esses organismos acumulam metais, principalmente, com a ingestão direta de sedimentos, pela solubilização dos sulfetos metálicos através dos fluidos intestinais, ligeiramente acidificados, provocando a biodisponibilidade desses elementos. Portanto, para avaliar a toxicidade dos metais nos sedimentos é preciso determinar a concentração desses elementos nos sedimentos e tecidos daqueles invertebrados e fazer testes de toxicidades usando espécies da região como bioindicadores (Lee et al., 2000; Chapman et al., 2002; Fang; Wang, 2003).

Tabela 23: Concentração ( $\mu\text{mol g}^{-1}$  em peso seco) de metais simultaneamente extraídos, MSE, SVA e relações entre SVA e MSE nos “cores” dos Estuários dos rios do Sal, Sergipe e Poxim. Coleta realizada em Set/04.

“Core”	Profundidade cm		Cd <sub>MSE</sub>	Cu <sub>MSE</sub>	Ni <sub>MSE</sub>	Pb <sub>MSE</sub>	Zn <sub>MSE</sub>	MSE	SVA	MSE/SVA	MSE-SVA
SA1	0-5	1A	0,0025	0,0074	0,0448	0,0124	0,3148	0,38	16,14	0,02	-15,76
	5-10	1B	0,0030	0,0076	0,1008	0,0234	0,3399	0,47	15,83	0,03	-15,35
	10-15	1C	0,0031	0,0082	0,0736	0,0227	0,2938	0,40	16,89	0,02	-16,49
	15-20	1D	0,0029	0,0077	0,0731	0,0195	0,3162	0,423	16,29	0,02	-15,87
	20-25	1E	0,0003	0,0004	0,0228	0,0050	0,0189	0,04	0,44	0,00	0,47
		Média		0,0025	0,0074	0,0448	0,0124	0,3148	0,38	16,14	0,02
	SD		0,0030	0,0076	0,1008	0,0234	0,3399	0,47	15,83	0,03	-15,36
SE8	0-5	8A	0,0149	0,0972	0,0436	0,2349	0,3933	1,90	0,31	-1,31	0,02
	5-10	8B	0,0090	0,0920	0,0340	0,1899	0,3277	13,58	0,02	-13,26	0,01
	10-15	8C	0,0163	0,0814	0,0389	0,2268	0,3659	12,28	0,03	-11,91	0,02
	15-20	8D	0,0034	0,0439	0,0164	0,1136	0,1785	7,84	0,02	-7,66	0,00
	20-25	8E	0,0065	0,0518	0,0252	0,1412	0,2264	4,51	0,05	-4,28	0,01
	25-30	8F	0,0109	0,0620	0,0364	0,1613	0,2727	1,87	0,15	-1,59	0,01
	30-35	8G	0,0097	0,0608	0,0341	0,1790	0,2854	3,38	0,08	-3,10	0,01
	35-40	8H	0,0077	0,0445	0,0214	0,2486	0,3237	3,87	0,08	-3,55	0,01
		Média		0,0077	0,0526	0,0267	0,1687	0,2573	4,29	0,08	-4,05
	SD		0,0026	0,0077	0,0075	0,0454	0,0502	1,97	0,04	2,01	0,00
PO19	0-5	19A	0,0059	0,0183	0,0052	0,1332	0,1637	2,20	0,07	-2,04	0,01
	5-10	19B	0,0027	0,0104	0,0037	0,1075	0,1252	4,82	0,03	-4,70	0,00
	10-15	19C	0,0041	0,0299	0,0051	0,1736	0,2138	5,89	0,04	-5,67	0,00
	15-20	19D	0,0108	0,0648	0,0320	0,4507	0,5602	8,18	0,07	-7,62	0,01
	20-25	19E	0,0042	0,0141	0,0068	0,1088	0,1345	3,82	0,04	-3,70	0,00
	25-30	19F	0,0059	0,0241	0,0119	0,2011	0,2442	5,82	0,04	-5,57	0,01
	30-35	19G	0,0105	0,0585	0,0178	0,3117	0,4000	18,02	0,02	-17,62	0,01
	35-40	19H	0,0083	0,0477	0,0158	0,2227	0,2960	12,52	0,02	-12,22	0,01
		Média		0,0079	0,0418	0,0169	0,2590	0,3270	9,67	0,04	-9,34
	SD		0,0026	0,0196	0,0085	0,1155	0,1446	5,08	0,02	5,02	0,00

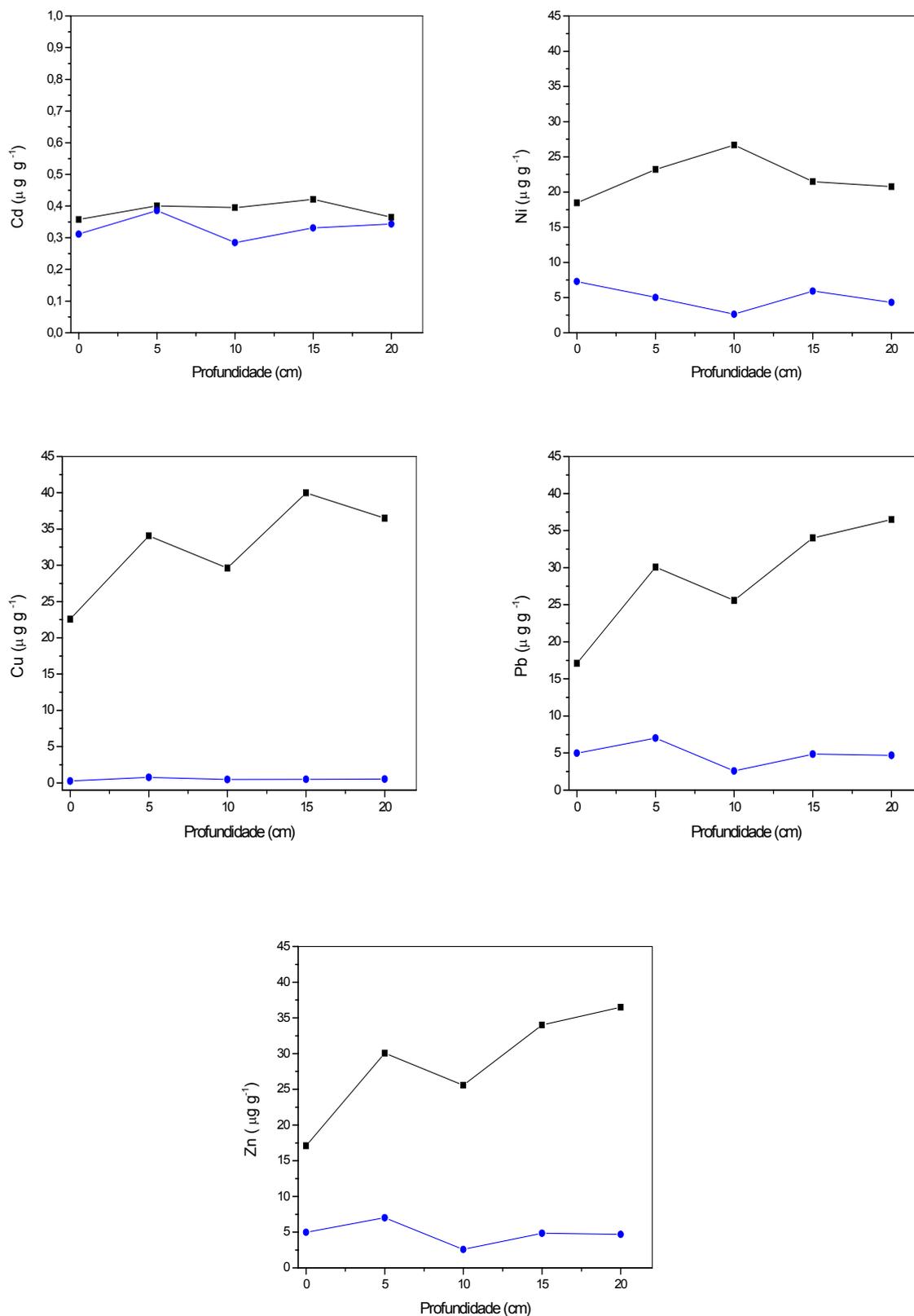


Figura 12: Concentração Total e MSE de Cd, Cu, Nie Pb nos sedimentos do “core” SA1 (■, metal total; ●, MSE).

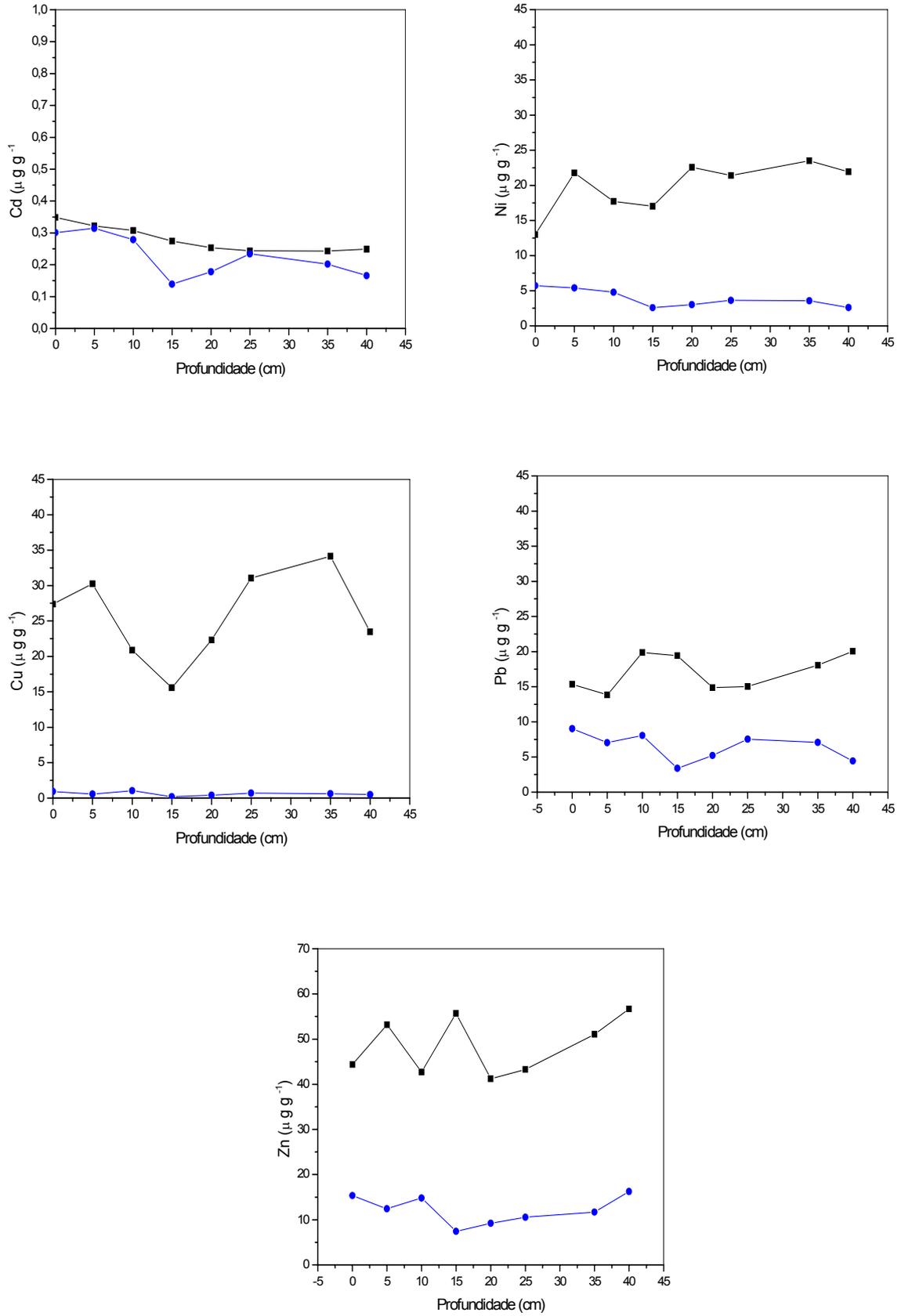


Figura 13: Concentração Total e MSE de Cd, Cu, Ni e Pb nos sedimentos do “core” SE8 (■, metal total; ●, MSE).

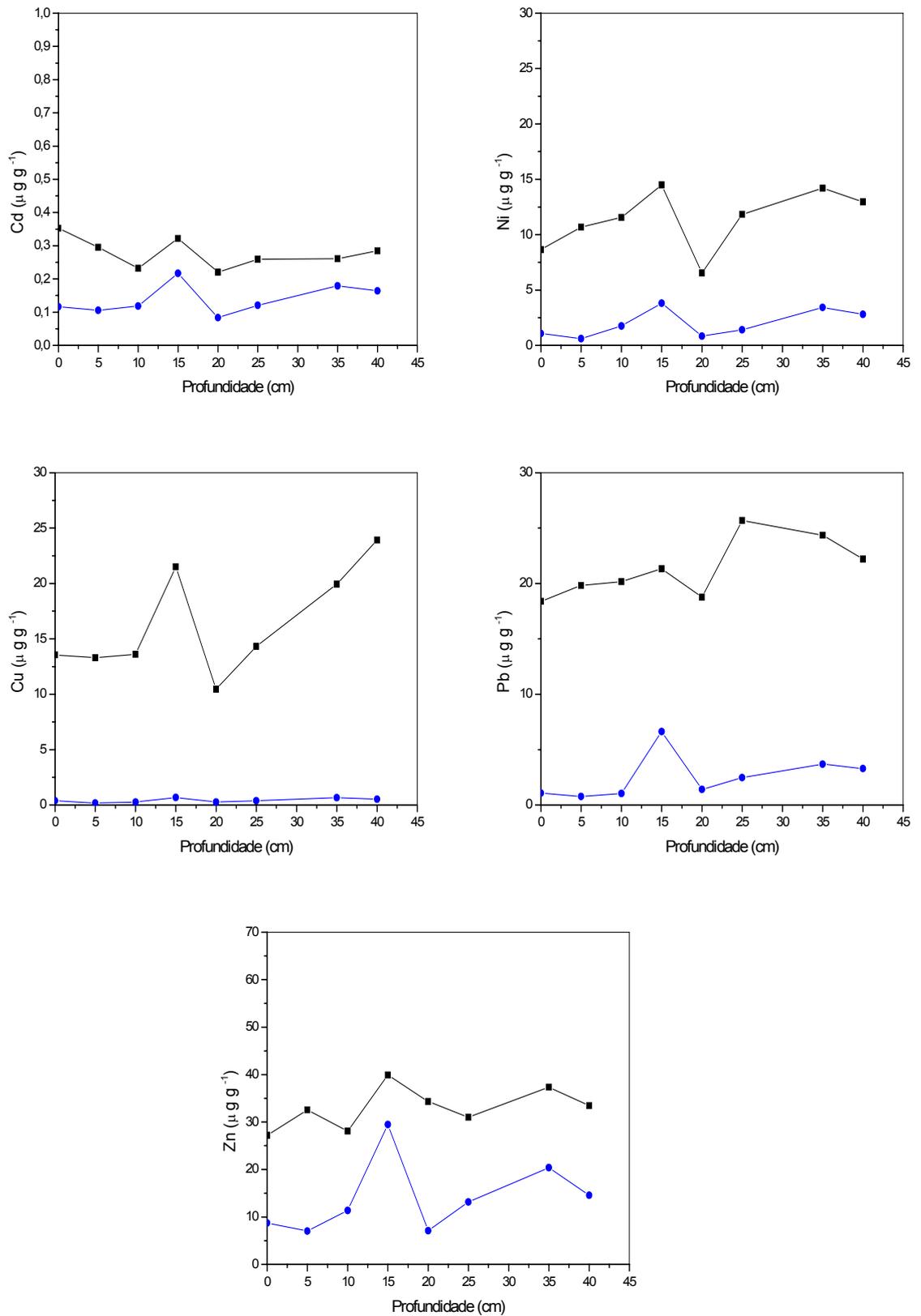


Figura 14: Concentração Total e MSE de Cd, Cu, Ni e Pb nos sedimentos do “core” PO19 (■, metal total; ●, MSE).

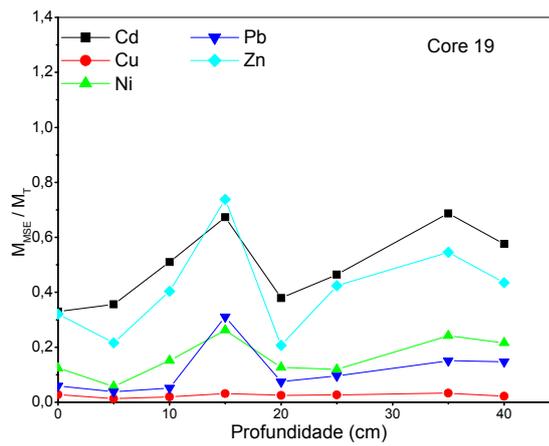
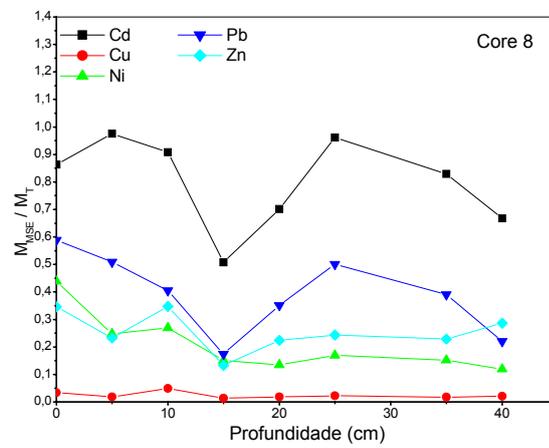
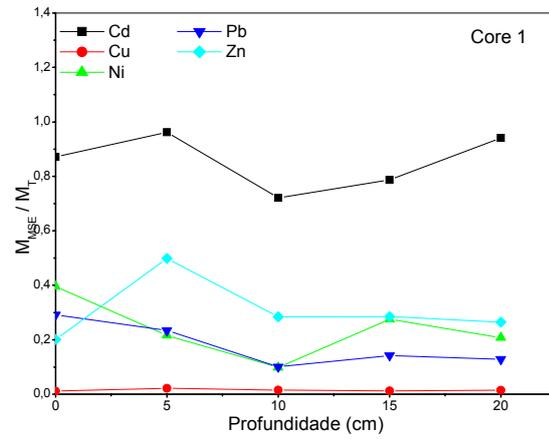


Figura 15: Razão MSE / Metal Total ( $M_{MSE}/M_T$ ) nos sedimentos dos “cores” (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn).

### 5.2.3. Comparação entre os “cores” usando Análise de Componentes Principais

O método de Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicado em separado ao conjunto de valores médios dos parâmetros, com o objetivo de se perceber um possível agrupamento entre as frações dos “cores”.

A matriz dos dados foi constituída de 21 objetos e 17 variáveis. Os objetos foram as frações de cada “core” (5 frações do “core” SA1, 8 do SE8 e 8 do PO19) e as variáveis foram SVA, MSE, Cu<sub>MSE</sub>, Cd<sub>MSE</sub>, Ni<sub>MSE</sub>, Pb<sub>MSE</sub>, Zn<sub>MSE</sub>, Cu<sub>T</sub>, Cd<sub>T</sub>, Ni<sub>T</sub>, Pb<sub>T</sub>, Zn<sub>T</sub>, Mn<sub>T</sub>, Cr<sub>T</sub>, Al<sub>T</sub>, Fe<sub>T</sub> e C<sub>org</sub>. No intuito de assegurar que as influências relativas das diferentes variáveis sobre o modelo fossem independentes das unidades dessas variáveis, as colunas da matriz de dados foram autoescaladas para que a nova variável tivesse média nula e variância unitária.

A ACP reduziu o número de variáveis iniciais de dezessete para apenas duas novas variáveis ( $t_1$  e  $t_2$ ) guardando aproximadamente 70% de todas as informações contidas nas variáveis iniciais.

O resultado da ACP dos dados de todos os parâmetros analisados nos três “cores” de sedimentos dos Estuários do rio do Sal, Sergipe e Poxim é apresentado na Figura 16 e Tabela 24.

Observando a tabela 24 nota-se que praticamente todas as variáveis contribuem para a primeira componente principal ( $t_1$ ). As contribuições desses parâmetros foram todas negativas, ou seja, quanto maior o valor da variável inicial maior o deslocamento do objeto (fração do “core”) no sentido negativo de  $t_1$ . Contribuem mais fortemente para a segunda componente principal ( $t_2$ ) Mn<sub>T</sub> e Pb<sub>T</sub>. O Mn<sub>T</sub> contribuí para deslocamento no sentido positivo de  $t_2$ , enquanto Pb<sub>T</sub> contribuí no sentido negativo.

A Figura 16 mostra a localização das frações dos três “cores” de sedimentos e sua separação no plano de coordenadas formadas pelas componentes  $t_1$  e  $t_2$ . A componente  $t_2$  separou as frações do “core” SE8 (parte positiva de  $t_2$ ) das frações dos “cores” SA1 e PO19 (parte negativa de  $t_2$ ). Essa separação se deve, principalmente, pela maior concentração de

Mn<sub>T</sub> e a menor concentração de Pb<sub>T</sub> do “core” SE8 em relação aos outros dois “core”.

A componente t<sub>1</sub> separou o “core” SA1 do PO19. Essa separação se deve pela maior quantidade de, praticamente, todas as variáveis medidas do “core” SA1 em relação ao PO19 (Tabela 24). As frações do “core” SA1 estão na parte negativa de t<sub>1</sub> e apresentaram os maiores valores em média de todas as variáveis. O “core” SA1 está localizado numa região diretamente influenciada por despejos industriais, domésticos e de uma estação de tratamento de esgoto (ETE). O “core” PO19 está na parte positiva de t<sub>1</sub> e está localizado numa região de menor influência antropogênica, quando comparado ao SA1.

Tabela 24: Pesos dos parâmetros medidos nas duas componentes principais t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub>.

Variável	t <sub>1</sub> (54,15%)	t <sub>2</sub> (16,55%)
SVA	-0,65	-0,52
MSE	-0,79	-0,17
Cu <sub>MSE</sub>	-0,96	-0,01
Cd <sub>MSE</sub>	-0,57	0,35
Ni <sub>MSE</sub>	-0,81	0,19
Pb <sub>MSE</sub>	-0,69	0,56
Zn <sub>MSE</sub>	-0,66	-0,47
Cu <sub>T</sub>	-0,70	-0,41
Cd <sub>T</sub>	-0,92	0,07
Ni <sub>T</sub>	-0,77	0,24
Pb <sub>T</sub>	-0,44	-0,80
Zn <sub>T</sub>	-0,84	-0,19
Mn <sub>T</sub>	-0,60	0,70
Cr <sub>T</sub>	-0,84	0,42
Al <sub>T</sub>	-0,72	-0,51
Fe <sub>T</sub>	-0,55	0,37
C <sub>org</sub>	-0,80	-0,16

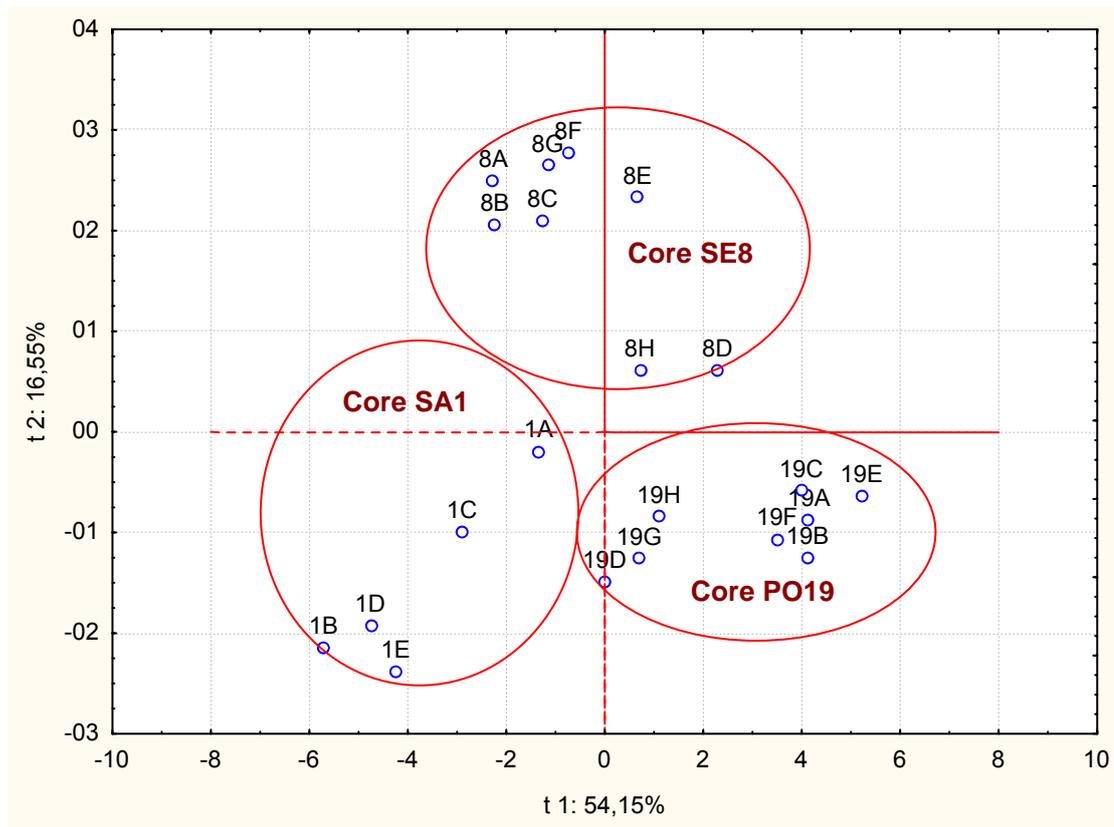


Figura 16: Localização das frações dos “cores” de sedimento no plano formado pelas duas componentes principais ( $t_1$  e  $t_2$ )

## 6. CONCLUSÕES

O sulfeto Volatilizado em Meio Ácido (SVA) variou entre 0,239 e 62,098  $\mu\text{mol g}^{-1}$  nos sedimentos superficiais da região estuarina dos rios do Sal, Sergipe e Poxim, e não mostraram diferença significativa entre os períodos seco e chuvoso. A correlação entre o carbono orgânico e o SVA foi média para os sedimentos do rio Poxim e fraca para os sedimentos dos rios do Sal e Sergipe, sugerindo que a matéria orgânica pode ser um dos principais fatores controladores do conteúdo do SVA nos sedimentos da região estuarina do Poxim.

As concentrações dos metais totais nos sedimentos superficiais apresentaram uma grande variação de valores. Observou-se a ocorrência, em geral, de menores concentrações no estuário do rio Poxim. As maiores concentrações ocorreram nos sítios (SA2, SE5 e SE12) localizados nas regiões diretamente influenciadas por aporte antropogênico, principalmente esgoto doméstico.

A normalização dos resultados com o alumínio foi utilizada como ferramenta auxiliar na identificação de regiões com possível enriquecimento de metais. Os sítios SA2, SE5 e SE12 apresentaram concentrações de cobre, cromo, chumbo níquel e manganês maiores do que o provável limite natural da região. A Análise de Componentes Principais (ACP) mostrou que os sedimentos do rio do Sal e Sergipe apresentaram características semelhantes e diferentes dos sedimentos do rio Poxim.

Nos “cores” dos sedimentos analisados (“core” SA1- rio do Sal, “core” SE8- rio Sergipe e “core” PO15- rio Poxim), as concentrações do SVA foram elevadas e muito maiores que as concentrações dos MSE. Os perfis de

distribuição vertical do SVA nos “cores” SA1 e SE8 foram semelhantes – apresentam uma pequena inclinação e um máximo em poucos centímetros abaixo da interface água-sedimento. Estes perfis são característicos de processos deposicionais não estacionários, com instabilidade durante a deposição. O perfil de distribuição do “core” PO19 mostrou uma elevada inclinação, com um aumento mais ou menos constante do SVA com a profundidade. Esse perfil é indicativo de um processo de deposição em estado estacionário, com limitação pelo  $\text{SO}_4^{2-}$ .

As correlações entre os MSE e SVA mostraram que nos “cores” SA1 e PO19 houve uma forte associação entre os metais e o sulfeto dos sedimentos, indicando que nesses “cores” o sulfeto deve ser a forma mais importante da ligação dos metais no sedimento. No “core” SE8 não foi observado uma correlação entre o SVA e os MSE. Nesse caso, o sulfeto não deve ser a principal fase da ligação para os MSE.

Em todos os sedimentos analisados, as relações MSE/SVA foram muito menores que 1 e as concentrações dos metais estiveram abaixo do intervalo de *Efeito Adverso Baixo* (Er-L) estabelecido pelo GQS. Desse modo, os sedimentos, muito provavelmente, não devem exercer efeito adverso para a biota aquática.

Os resultados revelaram, em caráter inédito, visto que a região estuarina estudada tem uma grande importância no contexto sócio-econômico da cidade de Aracaju, regiões com possível enriquecimento de metais, sítios SA2, SE5 e SE12, que apresentaram concentrações de cobre, cromo, chumbo níquel e manganês maiores do que o provável limite natural da região. Estes sítios se encontram próximo aos pontos de lançamentos dos despejos que chegam aos estuários.

Recomenda-se para futuros estudos, a realização de testes de toxicidade e bioacumulação de metais em espécies da região estudada (espécies nativas), permitindo assim, juntamente com a determinação do conteúdo de metais nos sedimentos, avaliar de forma integrada, a qualidade dos sedimentos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abel, P.D. **Water Pollution Biology**, Chichester, Ellis Horwood, 1989.

Allen, H.E.; Fu, G.; Deng, B. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology Chemistry**, v.12, p.1441-1453, 1993.

Aller, R. C. **The Influence of Macrobenthos on Chemical Diagenesis of Marine Sediment. Doctoral Dissertation**, Yale University, New Haven, CT, 1977.

Al-Mohanna, S. Y.; Subrahmanyam, M. N. V. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. **Environment International**, v.27, n.4, p.321-326, 2001.

An, Y.-J.; Kampbell, D. H. Total, dissolved, and bioavailable metals at Lake Texona marinas. **Environmental Pollution**, v.122, p.253-259, 2003.

Andersen, H. V.; Kjølholt, J.; Poll, C.; Dahl, S. Ø.; Stuer-Lauridsen, J.; Pedersen, F.; Bjørnstad, E. Environmental risk assessment of surface water and sediments in Copenhagen harbour. **Water Science and Technology**, v.37, p.263-272, 1998.

Ankley, G.T.; Berry, W.J; Di Toro, D.M.; Hansen, D.J.; Hoke, R.A.; Mount, D.R.; Reiley, M.C; Swartz, RC.; Zarba, C.S. Use of equilibrium partitioning to establish sediment quality criteria for nonionic chemicals: a reply to Iannuzzi et al. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.1019-1024, 1996a.

Ankley, G.T.; Di Toro, D.M.; Hansen, D.J.; Berry; W.J. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. **Environmental Toxicology and Chemistry**. p.15; p.2056-2066, 1996b.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 17<sup>a</sup> ed., Estados Unidos: American Public Health Association, 1995.

Attril, M.J.; Thomas, R. Heavy metal concentrations in sediment from the Thames estuary U.K. **Marine Pollution Bulletin**, v.34, n.10, p.742-744, 1995.

Baird, C. **Química Ambiental**. Trad. De Maria Angeles Lobo Receio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. 622p.

Braisch, P. R. N.; Niercheski, L. F. H. ; Lacerda, L. D. **Trace Distribution in sediments of the Patos Lagoon estuary, Brazil**. In Seeliger U. Lacerda L. D., Patchineelam S.R., editors, Metals in cost environments of Latin America. Berlin, Springer-Verlag, 1988.

Balls, P.W.; Miller, B.S.; Pirie, J.M.; Proctor, W. Trace metal in Scottish Estuarine and coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v.34, n.1, p.42-50, 1997.

Balzer, W. **Chemische reaktionen und transportprozesse in oberflahennahen sedimenten borealer und polarer Meeresgebiete**. Habilitationsschrift Universitat Kiel 312S, 1989.

Baptista Neto, J. A.; Smith, B. J.; McAllister, J. J. Heavy metal contrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental Pollution**, v.109, p.1-9, 2000.

Bermejo, J.C.S.; Beltrán, R.; Ariza, J.L.G. Spatiol variations of heavy metals contamination in sediments from Oldiel river (Southwest Spain). **Environment International**, v.29, n.1, p.69-77, 2003.

Berner, R.A. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. **Am. J. Science**, v. 265, p. 773-785, 1967.

Berner, R.A. **Early diagenesis: a theoretical approach**. Priceton University Press, Princeton, NJ, USA. 1980.

Berry, W.J.; Hansen, D.J.; Mahony, J.D.; Robson, D.L.; Di Toro, D.M.; Shipley, B.P.; Rogers, B.; Corbin, J.M.; Boothman, W.S. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.2067-2079, 1996.

Besser, J.M.; Ingersoll, C.G.; Giesy, J.P. Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on the bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, n.3, p.286-293, 1996.

Bevilacqua, J.E. Estudo sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê-SP. São Paulo, 1996. 171p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Birch, G. F.; Taylor, S. E. Assesment of possible sediment toxicity of contaminated sediments in Port Jackson, Sydney, Australia. **Hydrobiology**, v.472, p.19-27, 2002.

Birch, G. ; Taylor, S. E. Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. **The Science of The Total Environment**, v.227, n.2-3, p.123-138, 1999.

Birch, G. F.; Taylor, S. E.; Mathai, C. Small-scale spatial and Temporal Variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and same new concepts. **Environmental Polution**, v.113, p.357-372, 2001.

Borgmann, U.; Nowierski, M.; Grapentine, L. C.; Dixon, D. G. Assessing the cause of impacts on benthic organisms near Rouyn-Noranda, Quebec. **Environmental Pollution**, v.129, n.1, p.39-48, 2004.

Bodur; M. N.; Ergin, M. Geochemical characteristic of the recent sediment from the Sea of Marmara. **Chemical Geology**, v.115, p.73-101, 1994.

Böttcher M. E. Manganese(II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid solutions from aqueous solutions. **Marine Chemistry**, v.62, p.287-297, 1998.

Brochu, C.; Moore, S.; Polletier, E. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and devibenzofurans in sediments and biota of Saguenay Fjord and the St. Lawrence estuary. **Marine Pollution. Bulletin**, v.30, n.8, p.515-523, 1995.

Bryan G. W.; Langston, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v.76, n.2, p.89-131, 1992.

Brumbaugh, W.G.; Ingersoll, C.G.; Kemble, N.E.; May, T.W.; Zajicek, J.L. Chemical characterization of sediments and porewater from the upper Clark Fork River and Milltown reservoir, Montana. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.13, p.1971-1983, 1994.

Burgess, R. M.; Ho, K. T.; Tagliabue, M. D.; Kuhn, A.; Comeleo, R.; Comeleo, P.; Modica, G.; Morrison, G. E. Toxicity characterization of an industrial and a municipal effluent discharging to the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v.30, n.8, p.524-535, 1995.

Burton, G. A. Jr. Sediment Quality Criteria in use around the world. **Limnology**, v.3, p.65-75, 2002.

Call, D.J.; Cox, D.E.; Geiger, D.L.; Genisot, K.I.; Markee, T.P.; Brooke, L.T.; Polkinghorne, C.N.; Vande Venter, F.A.; Gorsuch, J.W.; Robillard, K.A.; An assesment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 2. Sediment exposures. **Environmtal Toxicology & Chemistry**, v.8, p.1805-1815, 2001.

Campbell, A. C.; Gieskes, J. M.; Lupton, J. E.; Lonsdale, P. F. Manganese geochemistry in the Guaymas Basin, Gulf of California. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.52, n.2, p. 345-357, 1988.

Calvert, S.E.; Price, N.B. Geochemical variation in ferro-magnesian nodules and associated sediments from the Pacific ocean. **Marine Chemistry**, v.22, p.43-74, 1977.

Chapman, D. 1992. **Water Quality Assessments**. Chapman & Hall, London: 121 – 167.

Chapman, P.M.; Wang, F.Y.; Germano, J.D.; Batley, G. Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p.359-366, 2002.

Chambers, P.A.; Allard, M.; Walker, S.L.; Marsalek, J.; Lawrence, J.; Servos, M.; Busnarda, J.; Munger, K.S.; Jefferson, C.; Kent, R.A.; Wong, M.P.; Adare, K. Impacts of municipal wastewater effluents on Canadian waters: a review. **Water Quality Research Journal Canada**. v.32, p.659-713, 1997.

Chen, Z.; Mayer, L.M. Assessment of sedimentary Cu availability: a comparison of biomimetic and AVS approaches. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.650-652, 1999.

Chiffolleau, J. F; Cossa, D; Auger, D; Truquet, I. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. **Marine Chemistry**, v.47, n.2, p.145-158, 1994.

Chong, K; Wong, W.X. Bioavailability of sediment-bound Ca, Cr and Zn to the green mussel *Perna viridis* and the Manila Clam *Ruditapes philippinarum*. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** v. 255, p.255-275, 2000.

Cobelo-Garcia, A.; Prego, R. Influence of point sources on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: the Ferrol Ria (NW Spain). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.60, p.695-703, 2004.

Cobelo-García, A.; Prego R.; Labandeira, A. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. **Water Research**, v.38, n.7, p.1753-1764, 2004.

Cooper, D. C.; Morse, J.W. Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic sediments. **Environmental Science & Technology**, v.32, p.1076-1078, 1998.

Daskalakis, K.; O'Conner, T. Normalization and elemental sediment contamination in the coast United States. **Environment Science and Technology**, v.29, p.470-477, 1995.

Davis, A. P.; Shokouhian, M.; Ni, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. **Chemosphere**, v.44, n.5, p.997-1009, 2001.

De Bartolomeo; A. Poletti, L.; Sanchini, G.; Sebastiani, B.; Morozzi G. Relationship among parameters of lake polluted`sediments evaluated by multivariate statistical analysis, **Chemosphere**, v.55, p.1323-1329, 2004.

De Souza, C. M. M.; Pestana, M. H. D.; Lacerda, L. D. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three estuaries along the coast of Rio de Janeiro (Brazil). **The Science of The Total Environment**, v.58, n.1, p.263-72, 1986.

Di Toro, D. M.; Mohony J. D.; Hansen D. J.; Scott K. J.; Hicks M.B.; Mayr S. M.; Redmond M. S. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. **Environmental Science &Technology**, v.9, n.12, p.1489-1504, 1990.

Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J. ; Carlson, A. R.; Ankley, G. T. Acid-Volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and niquel in sediments. **Environmental Science &Technology**, v.26, n.1, p.96-101, 1992.

Drever, J. I. **The geochemistry of natural waters**. 3.ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 1997. 436p.

Duursma, E. K. In. **Environmental geochemistry in the tropic**. Wasserman, J.L, Silva-Filho, E. V; Vilas-Boas, R. eds., Heidelberg, Springer-velarg, 1998. 273p.

Fan, W.; Wang, W.-X. Extraction of metals from contaminated sediments: a comparison of different methods. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.22, p.2659–2666, 2003.

Fang, T.; Lia, X; Gan Zhang. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, in press.

Feely, R.A.; Massoth, G.J.; Paulson, A.J.; Gendron, G.F. Possible evidence for the enrichment of trace element in the hydrous manganese oxide phasdes of suspend matter from urbanized embayment. **Estuarine Coast Shelf Science**, v. 17, p.693-708, 1983.

Fiedler, H. D.L. Método Común de Extracciones Sequenciales de Metales en sedimentos: estudio sobre la Preparación de un Material de Referencia Certificado. Barcelona. 1995. 185 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Barcelona.

Fisher, D. J.; McGee, B. L.; Wright, D. A.; Yonkos, L. T.; Ziegler, G. P.; Turley, V. The Effects of Sieving and Spatial Variability of Estuarine Sediment Toxicity Samples on Sediment Chemistry. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v.47, p.448-455, 2004.

Förstner, U. **Chemical Methods for Assessing Bioavailable metals in Sludges and soils.** Londres, Elsevier, 1985. 954p.

Förstner, U.; Wittmann, G. T. H. **Metal Pollution in the aquatic environmental.** Springer-Verlag, 1983. 486p.

Forstner U.; Salomons W. Trace-Metal Analysis on Polluted Sediments .1. Assessment of Sources and Intensities. **Environmental Technology Letters**, v.1, n.11, p.494-505, 1980.

Gagné, F.; Blaise, C.; Aoyama, I.; Luo, R.; Gagnon, C.; Couillard, Y.; Campbell, P.G.C.; Salazar, M. Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume for two species of freshwater mussels. **Environmental Toxicology**, v.17, n.3, p.144-159, 2002.

Gagnon, C.; Saulnier, I. Distribution and fate of metals in the dispersion plume of a major municipal effluent. **Environmental Pollution**, v.124, n.1, p.47-55, 2003.

Gerritse, R. G. Sulphur, organic carbon and iron relationships in estuarine and freshwater sediments: effects sedimentation rates. **Appl. Geochemistry**, v.14, p.41-52, 1999.

Grabowiski, L. A.; Houppis, J. L. J.; Woods, W. I.; Johnson, K. A. Seasonal bioavailability of sediment-associated heavy metal along the Mississippi River floodplain. **Chemosphere**, v.45, p.643-651, 2001.

Griscom, S. B.; Fisher, N. S.; Luoma, S. N. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels. **Environmental Science and Technology**. v.34, p.91-99, 2000.

Hakanson, L. **An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach.** Water Research, v.14, p.975-1001, 1980.

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.; Pesh, C.E. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration

of metals and acid-volatile sulfide normalizations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.2080-2094, 1996.

Haritonidis, S.; Malea, P. Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece. **Environmental Pollution**, v.104, n.3, p.365-372, 1999.

Horowitz, A. J. **A Primer sediment trace element chemistry**, 2.ed. Chelsea MT: Lewis Publishers, 1991.

Horowitz, A. J.; Elrick, K. A. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. **Applied Geochemistry**, v.2, n.4, p.437-451, 1987.

Howard, D.E.; Evans, R.D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: Seasonal and spatial changes in sediment AVS. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.12, p.1051-1057, 1993.

Huai-Yang, Z.; Xiao-Tong, P.; Jian-Ming, P. Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. **Continental Shelf Research**, v.24, n.16, p.1857-1875, 2004.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo demográfico**. CD – Rom. 2000.

Ip, C. C. M.; Li, X. D.; Zhang, G.; Farmer, J. G.; Wai, O. W. H.; Li, Y. S. Over one hundred years of trace metal. **Environmental Pollution**, vol. 132, n. 1, p. 157-172, 2004.

Izquierdo, C.; Usero, J.; Gracia, I. Speciation of heavy metal from salt marshes on the Southern Atlantic Coast of Spain. **Marine Pollution Bulletin**, v.34, n.7, p.123-128, 1997.

Kraepiel, A. M. L.; Chiffoleau, J. K.; Martin, J. M.; Morel, F. M. M. Geochemistry of trace metals in the Gironde Estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.61, n.7, p.1421-1436, 1997.

Kennish, M. J. **Ecology of estuaries: antropogenic effects**. Marine Science Series. USA, CEC Press, 1992.

Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E. distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v.27, n.3, p.378-386, 2004.

JICA. Japan International Cooperation Agency. **The study on water resources development in the state of Sergipe in the Federative Republic of Brazil** – Main Report. 406p. 2000.

Jones, B.; Turki, A. Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees estuary, Northeast England. **Marine Pollution Bulletin**, v.34, n.10, p.768-779, 1997.

Lacey, E. M.; King, J. W.; Quinn, J. G.; Mecray, E. L.; Appleby, P.G.; Hunt, A. S. Sediment Quality In Burlington Harbor, Lake Champlain, U.S.A. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.126, p.97-120, 2001.

Lasorsa, B. Casas, A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, v. 52, p. 211--220,1996.

Lawrence, A.L.; Mcaloon, K.M.; Mason, R.P.; Mayer, L.M. Intestinal solubilization of particle-associated organic and inorganic mercury as a measure of bioavailability to benthic invertebrates. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.1871-1876, 1999.

Lee, B.G.; Griscom, S.B.; Lee, J.S.; Choi, H.J.; Koh, C.H.; Luoma, S.N.; Fisher, N.S. Influence of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. **Science**, v.287, p.282-284, 2000.

Lee, K.; Nagler, J.J.; Fournier, M.; Lebeuf, M.; Cyr, D. Toxicological characterization of sediments from Baie des Anglais the St. Lawrence Estuary. **Chemosphere**, v.39, n.6, p.1019-1035, 1999.

Leite, M. A. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, placton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana-SP. São Carlos, 2002. 215 f. Tese (Dotourado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo.

Lemos, M. J. L. Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo. São Paulo, 2001. 248p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Enérgica e Nucleares, Universidade de São Paulo.

Leonard E. N.; Ankley G. T.; Hoke R. A. Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the Environmental Monitoring and Assessment Program relative to proposed sediment quality criteria for metals. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.2221-2232, 1996.

Leonard E. N.; Mattson V. R.; Benoit D. A.; Hoke R. A.; Ankley G. T. Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesoda lakes. **Hydrobiologia**, v.271, p.87-95,1993.

Li, X.D.; Wai, O.W.H.; Li, Y.S.; Coles, B.J.; Ramsey, M.H.; Thornton, I. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River Estuary, South China. **Appl. Geochem.**, v.15, 567-581, 2000.

Liber K.; Call, D. J.; Markee T. P.; Schmude K. L.; Balcer M. D.; Whiteman F. W.; Ankley G. T. Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: a spiked-sediment field experiment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.15, p.2113-2125, 1996.

Liu, W. X.; Li, X. D.; Shen, Z. G.; Wang, D. C.; Wai, O. W. H.; Li, Y. S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, v.121, n.3, p.377-388, 2003.

London Convention. **Waste Assessment Framework for London Convention 1972**. London Convention document 15/16. 1992.

Long, E.R.; Morgan, L. G. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program**. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington, 1990. 346p.

Long, E. R.; MacDonald, D. D. Perspective: Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. **Human and Ecological Risk Assessment**, v.4, n.5, p.1019-1039, 1998.

Long, E. R.; MacDonald, D. D.; Smith, S. L.; Calder, F. D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v.19, n. 1, p.81-97, 1995.

Makley, A. P.; Mackay, S. Spatial distribution of acid-volatile sulfide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Austrália. **Environmental Pollution**, vol 93, n. 2, p. 205-209, 1996.

Manahan, S.E. **Environmental Chemistry**, 6ª edição. New York: Lewis publises, 1999. 811p.

Markert, B. In: **Ecotoxicology**, Shurmann, G.; Markert, B. eds. John Wiley e Sons Inc. and Spektrum Alcademischer verlag, 1998, 166p.

Matisoff, G.; Holdren, G.R. **A model for sulfur accumulation in soft water lake sediments**. Water Resour. Res., v.31, p.1751-1760, 1995.

Mccauley, D. J.; Degraeve, G. M.; Linton, T. K. Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs, **Environmental Science & Policy**, v.3 (supplement), p.133-144, 2000.

Meyer, S. F.; Gersberg, R. M. Heavy Metals and Acid-Volatile Sulfides in Sediments of the Tijuana Estuary. **Bulletin Environmental Contamination Toxicology**, v.59, p.113-119, 1997.

Ministère de l'Environnement du Québec, Environment Canada. **Toxic Potential Assessment of Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents in Quebec: Final Report**. St. Lawrence Vision 2000, Phase III—Industrial and Urban component, 2001.

Miranda, L. B.; Castro, B. M.; Kjerfve, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. 1ª edição, São Paulo: EdUSP, 2002. 424p.

Moore, J. N.; Brook, E. J.; John, C. Grain size partitioning of metals in contaminated coarse grained floodplain sediment, Clark Fork River, Montana. **Environmental geology and Water Research**, v. 14, 107-115, 1989.

Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Wyse, E.; Azemard, S.; Cassi, R. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.48, p.61-77, 2004.

Morse, J. W.; Rickard, D. R. Chemical Dynamics of sedimentary Acid Volatile Sulfide. **Environmental Science & Technology**. Supplement. 131- 36A, 2004.

Morse, J. W.; Luther, G. W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.63,n.19-20, p.3373-3378, 1999.

Mucci A. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater – conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.52,n.7, p.1859-1868, 1988.

Mucha, A.P.; Teresa, T.; Vasconcelos, S.D.; Bordalo, A.A. Vertical distribution of the macrobenthic community and its relationships to trace metals and natural sediment characteristics in the lower Douro estuary, Portugal. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.59, p.663-673, 2004.

Mudroch, A.; Azwe, J. M. **Manual of Aquatic Sediment Sampling**. Lewis, Boca Raton, FL, 1995

Muniz, P; Danulat, E.; Yannicelli, B.; Garcia-Alonso, J.; Medina, G.; Bicego, M.C. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montivedeo Harbour (Uruguay). **Environment International**, v.29, p.1019-1028, 2004.

Näf, C.; Alxeman, J.; Broman, D. **Organic contaminants in sediment of the Baltic Sea; Distribution behaviour and fate**. In Development and Progress in sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques and Strategies. Eds. Munawar, M., Dave, G. 1996, p. 15-25.

Ngiam, L-S; Lim, P-E. Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. **The Science of The Total Environment**, v. 275, n. 1-3, p. 53-61, 2001.

NOAA National Oceanic And Atmospheric Administration. **Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program**, 1999. Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/SQGs.htm>>. Acesso em: 20 março 2003, 10:00:10.

Nolting, R.F. Jong, J. T. M. Sample and analytical methods for the determination of trace metals in surface Seawater. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 57, p. 189-196, 1994.

Novotny, V. **Diffusie Source of pollution by toxic metal and impact on receiving waters. In: Heavy metal, problem and solutions.** Eds. Salomons, W. e Förstner, U. e Mader, P. Springer, 1995. p. 33-52.

Novotny, V. ; Witte, J. W. Ascertaining aquatic ecological risks of urban storm water discharges. **Water Research**, v. 31, n. 10, p. 2573-2585, Outubro, 1997.

Oenema, O. Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, Southwest Netherlands. **Biogeochemistry**, v.9, p.75-98, 1990.

OMOE Ontario Ministry of the Environment. **Thirty-seven Municipal Water Pollution Control Plants: Pilot Monitoring Study.** Vol. 1: Interim Report and Vol. II: Appendix A. Prepared by Canviro Consultants for the Water Resources Branch of the Ontario. Ministry of the Environment, 1988.

Oehm, N.J.; Luben, T.J.; Ostrofsky, M.J. Spatial distribution of acid-volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake, PA. **Hydrobiology**, v. 345, p. 79-85, 1997.

Owen, R.B. ; Sandhu, N. Heavy Metal Accumulation and Anthropogenic Impacts on Tolo Harbour, Hong Kong. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 174-180, 2000.

Parkerton, T.F.; Reiley, M.C.; Ankley, G.T.; Mount, D.R. An assessment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 2. Sediment exposures. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 8, p. 1805-1815, 2001.

Peng,S.-H.; Wang, W.-X.; Li, X., Yen,Y.-F. Metal partitioning in river sediments measured by sequential extraction and biomimetic approaches, **Chemosphere**, v.57, p.839-851, 2004.

Passos, E.A.; Barbieri, E.; Garcia, C.A.B.; Alves, J.P.H. SSAÚDE AMBIENTAL: CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA DAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO DO RIO DO SAL, SERGIPE E POXIM. **O mundo da Saúde**, v.29, n.2, p.225-237, 2005.

Presley, B. J.; Kolodny, Y.; Nissenbaum, A.; Kaplan, I. R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia—II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1073-1090, 1972.

Ram, A.; Rokade, M. A.; Borole, D. V.; Zingde, M. D. Mercury in sediments of Ulhas estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 7, p. 846-857, 2003.

Ramessur, R. Statistical comparison and correlation of zinc and lead in estuarine sediments along the western coast of Mauritius. **Environment International**, v.30, n.8, p.1039-1044, 2004.

Riba, I.; Casado-Martínez, M. C.; Blasco, J.; DelValls, T. A. Bioavailability of heavy metals bound to sediments affected by a mining spill using *Solea senegalensis* and *Scrobicularia plana*, **Marine Environmental Research**, v. 58, n. 2-5, p. 395-399, 2004.

Rutherford, L.A.; Doe, K.G.; Wade, S.J.; Hennigar, P.A. **Aquatic toxicity and environmental impacts of chlorinated wastewater effluent discharges from four sewage treatment facilities in the Atlantic region**. In: Van Coillie, R., Roy, Y., Bois, Y., Campbell, 1994.

Salomons, W. ; Förstner, U. **Metals in the hidrocycle**. Springer-Verlager ,1984. 439p.

Shoer, I.; Nagel, U.; Eggrsluess, D. **Metal contents in sediments from the Elbe, Weser and Enis estuarues and from the German Bight (Southeastern North Sea): rain size effects**. Mitteilugen d. Geologisch-paläotologischen Institut der Universität Hamburg 52, p.687-702, 1982.

Silva, M. R. C. Estudo de Sedimentos da bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com ênfase na Determinação de Metais. 2002. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade São Paulo, São Carlos, 2002.

Simpson, S. L.; Maher, E. J.; Jolley, D. F. Processes controlling metal transport and retention as metal-contaminated groundwaters through estuarine sediments, **Chemosphere**, v. 56, p. 821–83, 2004.

Silvério, P. F.; Mozeto, A.A. **Bases Técnico-Científicas para o Desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) de Metais Pesados: Experimentos de Campo e Laboratório**. WORKSHOP DE AVALIAÇÃO – Projeto QualiSed, p. 21-27, 2001.

Song, Y.S.; Müller, G. **Sediment-water interactions in anoxic freshwater sediments-mobility of heavy metals and nutrients**. Springer, Berlin. 1999.  
Stumm, W.; Morgan, J. **Aquatic Chemistry**, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1981.

Subramanian, V.; Itta, P. K.; Griekan, R. V. Heavy metal in the Ganges Estuary. **Marine pollution**, v.19, n.6, p.290-293, 1988.

Tam, N.F.Y. ; Yao, M.W.Y. Normalization and heavy metal contamination mangrove sediments. **The Science of the Total Environmental**, v. 216, n. 1-2, p. 33-39, Maio, 1998.

Taylor, D. Distribution of heavy metals in the sediment of an unpolluted estuarine environment. **The Science of The Total Environment**, v. 6, n.3, p. 259-264, Novembro, 1976.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements. **Anal. Chem.** v.51, p.844-851, 1979.

Turekian, K.K.; Wedepohl; K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Bulletin of the Geological Society of America**, v.72, p.175-192, 1961.

Turner, A. Trace Metal Contamination in Sediments from U.K. Estuaries: An Empirical Evaluation of the Role of Hydrous Iron and Manganese Oxides. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 50, n. 3, p. 355-371, 2000.

US-EPA Environmental Protection Agency. **The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States**. V.1-3. EPA 823-R-97-006. Science and Technology Office, Washington, DC, 1997.

US-EPA United States Environmental Protection Agency. **National Recommended Water Quality Criteria – Correction**. EPA-822-2-99-001. April 1999. Washington, DC. 1999a

US-EPA United States Environmental Protection Agency. **Integrate approach to assessing the bioavailability and toxicity of metals in surface waters and sediments. Presented to the EPA Science Advisory Board**. U.S. Environmental Protection Agency. Government Printing Office. Washington, DC. 1999b

US-EPA United States Environmental Protection Agency. **METHOD 200.8, REVISION 5.5: Determination of Trace Elements In Waters And Wastes By Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry**. EPA-821-R-99-017,1999c.

US-EPA United States Environmental Protection Agency. **Equilibrium partitioning sediment guidelines (ESGs) for protection of benthic**

**organisms: metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc).** Office of Science and Technology. Office of Research and Development. Washington/CD 20460. EPA-822-R-00-005, 2000.

US-EPA Environmental Protection Agency. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual.** EPA 823-B-01-002, Office of water, Washington, DC, 2001.

Van den Berg, G.A.; Buykx, S.E.J.; Vanden Hoop, M.A.G.T.; Van der Heijdt, L.M.; Zwolsman, J.J.G. Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: Lake Ketel, The Netherlands. **Appl. Geochem.**, v. 16, p. 781-791, 2001.

Van den Berg, G.A.; Loch, J.P.G.; Van der Heijdt, L.M.; Zwolsman, J.J.G. Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherlands. **Environmental Toxicology & Chemistry.** v. 17, p. 758-763, 1998.

Van den Hoop M. A. G. T; Den Hollander H. A; Kerdijk H. N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. **Chemosphere**, v.35, p.2307-2316, 1997.

Vandecasteele, B.; De Vos, B.; Tack, F. M. G. Temporal-spatial trends in heavy metal contents in sediment-derived soils along the Sea Scheldt River (Belgium). **Environmental Pollution**, v. 122, n. 1, p. 7-18, 2003.

Villaescusa-Celaya, J. A.; Gutiérrez-Galindo, E. A.; Flores-Muñoz, G. Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). **Environmental Pollution**, v. 108, n. 3, p. 453-462, 2000.

Wang, F.; Tessier, A.; Hare, L. Oxygen measurements in the burrows of freshwater insects. **Freshwater Biol.**, v.46, p.317-327, 2001.

Walker, W. J.; McNutt, R. P.; Maslanka, C. K. The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: Sources and chemical characteristics. **Chemosphere**, v.38, n.2, p.363-377, 1999.

Warren, L.A.; Tessier, A.; Hare, L. Modelling cadmium accumulation by benthic invertebrates in situ: the relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations. **Limnol. Oceanogr.**, v. 43, p. 1442-1454, 1998.

Wedepohl, K.H. Geochemistry, New York, Holt, Rinehart and Winston, 1971.

Wen, X.; Allen, H.E. Mobilization of heavy metals from Le An River sediments. **Science Total Environmental**, v.227, p.101-108, 1999.

Williams, M. R. ; Millward, G. E. Dynamics of particulate trace metals in the tidal reaches of the Ouse and Trent, U.K. **Marine Pollution Bulletin**, v. 37, n. 3-7, p. 306-315, 1998.

Wolfe, D.A.; Bricker, S.B.; Long, E.R.; Scott, K.J.; Thursby, G.B. **Biological effects of toxic contaminants in sediments from Long Island Sound and environs. Technical Memorandum**. NOS ORCA 80. National Oceanic and Atmospheric Administration. Office of Ocean Resources Conservation and Assessment, Silver Spring, MD, 1994.

Yu, K.-C.; Li-Jyur, T.; Shih-Hsiung, C.; Shien-Tsong, H. Chemical Binding Of Heavy Metals In Anoxic River Sediments. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4086–4094, 2001.

Zwolsman, J. J. G.; Van Eck, G. T. M.; Burger, G. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals in Sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 43, n. 1, p. 55-79, 1996.

Zheng, L; Xu, XQ; Xie, P. Seasonal and vertical distributions of acid volatile sulfide and metal bioavailability in a shallow, subtropical lake in China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.72, n. 2, p. 326-334, 2004.

Zhou, H.Y; Peng, X.T.;Pan, J. M. Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. **Continental Shelf Research**, v.24, p.1857-1875, 2004.

**ANEXO A**  
(Lei Nº 2.371)

# **LEI Nº 2.371**

**De 30 de abril de 1982**

Estabelece a região da Grande Aracaju e dá outras providências correlatas.

O GOVERNADOR DO ESTADO DE SERGIPE:

Faço saber que a Assembléia Legislativa do Estado decretou e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º - Fica estabelecida a região da Grande Aracaju, constituída pelas áreas territoriais dos Municípios de Aracaju, Barra dos Coqueiros, Laranjeiras, Maruim, Nossa Senhora do Socorro, Santo Amaro das Brotas e São Cristóvão

Parágrafo Único - A região de que trata este artigo fica declarada área de interesse especial, de acordo com o disposto nos artigos 13 e 14 da Lei Federal nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979.

Art. 2º - A aprovação, pelos Municípios de loteamento e desmembramento na área estabelecida no artigo anterior deverá ser submetida ao exame e anuência prévia da Secretaria de Estado do Planejamento - SEPLAN.

Parágrafo Único - Na ocasião do exame previsto neste artigo necessariamente, serão consultadas a Companhia de Saneamento de Sergipe - DESO e a Empresa Distribuidora de Energia em Sergipe S/A - ENERGIPE, que informarão sobre a capacidade de atendimento aos futuros usuários.

Art. 3º - Esta Lei, entrará em vigor na data de sua publicação.

Art. 4º - Revogam-se as disposições em contrário.

Aracaju 30 de abril de 1982, 161º da Independência e 94º da República.

Augusto do Prado Franco

Governador do Estado

**ANEXO B**  
(Documentação Fotográfica)

## DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

### Rio do Sal



Foto 1



Foto 2



Foto 3



Foto 4

Foto 1: Ponto SA1 - Próximos a Ponte do João Alves.

Foto 2: Ponto SA2 - Antes da Estação de Tratamento de Esgoto (E.T.E.) da DESO.

Foto 3: Ponto SA3 - Próximos às instalações da E.T.E. da DESO.

Foto 4: Ponto SA4 - Próximos ao Córrego (depois do E.T.E.), Bairro São Braz.

DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

Rio Sergipe



Foto 5



Foto 6



Foto 7



Foto 8

Foto 5: Ponto SE5 - Encontro dos rios do Sal e Sergipe.

Foto 6: Ponto SE6 - Próximo a Fábrica de Fibras (canal).

Foto 7: Ponto SE7 - Próximo ao Mercado Central de Aracaju (margem direita).

Foto 8: Ponto SE9 - Próximo ao Mercado Central de Aracaju (margem esquerda) Barra dos Coqueiros.

## DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

### Rio Sergipe



Foto 9



Foto 10



Foto 11



Foto 12

Foto 9: Ponto SE9 - Próximo a Ponte do Imperador (margem direita).

Foto 10: Ponto SE10 - Próximo a Ponte do Imperador (margem esquerda) H. Dantas, Barra dos Coqueiros.

Foto 11: Ponto SE11 - Próximo ao IATE Clube.

Foto 12: Ponto SE12 - Entrada do Canal Tramanday.

## DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

### Rio Poxim



Foto 13



Foto 14



Foto 15



Foto 16

Foto 13: Ponto PO13 - Em frente ao Augustu's e Pq. da Sementeira.

Foto 14: Ponto PO14 - Boca do Rio (em frente a ENERGIPE, depois da Ponte).

Foto 15: Ponto PO15 - Em frente ao Conjunto Residencial Inácio Barbosa.

Foto 16: Ponto PO16 - Em frente ao Canal Santa Maria (tv. Mangabinha 4).

## DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

### Rio Poxim



Foto 17



Foto 18



Foto 19



Foto 20

Foto 17: Ponto PO17 - Ponte do Bairro São Conrado.

Foto 18: Ponto PO18 - Abaixo da Linha Férrea.

Foto 19: Ponto PO19 - Em frente ao Conjunto Santa Lúcia.

Foto 20: Ponto PO20 - Próximo a UFS (antes da Estação de Tratamento de Água da DESO).

## DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

### Coleta, Estocagem e Preservação das Amostras



Foto 21

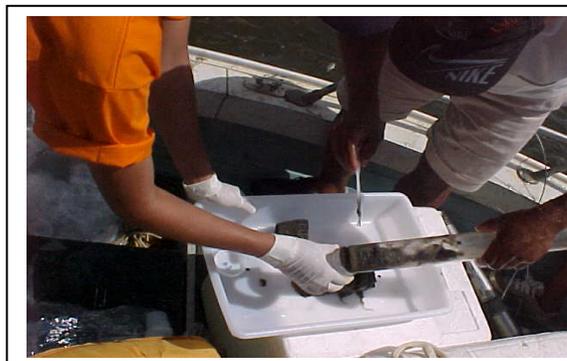


Foto 22



Foto 23

Foto 21: Coleta das amostras usando o amostrador tipo *core*.

Foto 22: Estocagem das amostras em coletor universal.

Foto 23 – Preservação das amostras em gelo.

**ANEXO C**  
(Teste Estatístico ANOVA one-way)

### Teste Estatístico ANOVA - one-way

Variável: **Cd<sub>MSE</sub>**

#### RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
Cd <sub>MSE</sub> S	20	0.00164	0.00108	2.424E-4
Cd <sub>MSE</sub> C	20	0.00182	0.00117	2.61836E-4

#### ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	3.24000000E-7	3.24000000E-7	0.25449	0.61685
Erro	38	4.83800000E-5	1.27315789E-6		

A média da população não é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **Cu<sub>MSE</sub>**

#### RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
Cu <sub>MSE</sub> S	20	0.09654	0.05471	0.01223
Cu <sub>MSE</sub> C	20	0.01007	0.00801	0.00179

#### ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	0.0747792562	0.0747792562	48.92150	2.50264E-8
Erro	38	0.0580851315	0.00152855609		

A média da população é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **Ni<sub>MSE</sub>**

#### RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
Ni <sub>MSE</sub> S	20	0.02142	0.01077	0.00241
Ni <sub>MSE</sub> C	20	0.06359	0.1	0.02236

## ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	0.0177788723	0.0177788723	3.51477	0.06853
Erro	38	0.192216478	0.00505832836		

A média da população não é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **Pb<sub>MSE</sub>**

## RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
Pb <sub>MSE</sub> S	20	0.0179	0.01769	0.00396
Pb <sub>MSE</sub> C	20	0.01541	0.0105	0.00235

## ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	6.17522500E-5	6.17522500E-5	0.29179	0.59223
Erro	38	0.00804194750	2.11630197E-4		

A média da população não é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **Zn<sub>MSE</sub>**

## RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
Zn <sub>MSE</sub> S	20	8.65E-4	3.23265E-4	7.22842E-5
Zn <sub>MSE</sub> C	20	0.15242	0.07128	0.01594

## ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	0.229689180	0.229689180	90.41709	1.35825E-11
Erro	38	0.0965325175	0.0025403294		

A média da população é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **MSE**

RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
MSE S	20	0.13835	0.0755	0.01688
MSE C	20	0.24333	0.13686	0.0306

ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	0.110208004	0.110208004	9.02183	0.00470
Erro	38	0.464196872	0.0122157072		

A média da população é significativamente diferente ao nível de 0.05.

Variável: **SVA**

RESUMO

Grupo	N	Média	SD	SE
SVA S	20	9.56395	13.95327	3.12005
SVA C	20	6.27015	8.8794	1.98549

ANOVA

Fonte de variação	DoF	Soma	Média	Valor F	Valor P
Modelo	1	108.491184	108.491184	0.79325	0.37873
Erro	38	5197.20989	136.768681		

A média da população não é significativamente diferente ao nível de 0.05.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)