
Potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo nas bacias dos rios Jundiaí e Capivari (sp): avaliação dos critérios sem - AVS

Karine Baldo de Gênova Campos^{1*}
Jefferson Mortatti¹
Graziela Meneghel de Moraes¹
Helder de Oliveira¹

¹Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)
Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo (SP), Brasil.

*kbcampos@cena.usp.br

Resumo

O presente trabalho avaliou a biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, utilizando o método de sulfetos volatilizáveis ácido após ataque a frio (AVS) e extração simultânea de metais (SEM), aplicando os critérios propostos por Di Toro (1992), Hansen (1996) e USEPA (2000), nos rios Jundiaí e Capivari localizados no estado de São Paulo, Brasil. Dentre os critérios utilizados, o SEM-AVS, normalizado pela matéria orgânica, mostrou-se o mais adequado para a avaliação de biodisponibilidade evidenciando uma não biodisponibilidade de metais nos sedimentos de fundo em perfil de profundidade coletados nos pontos próximos à nascente e à foz, e nos pontos intermediários das bacias de drenagem estudadas.

Palavras-chave: Biodisponibilidade, Elementos Potencialmente Tóxicos, Sedimentos, Rio Jundiaí, Rio Capivari.

Abstract

This study evaluated the bioavailability of potentially toxic elements, using the method of acid volatile sulfide for attack cold (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM), applying the criteria proposed by Di Toro (1992), Hansen (1996) and USEPA (2000), Jundiaí and Capivari in rivers in the state of São Paulo, Brazil. Among the criteria used, the SEM-AVS, normalized by organic matter, was more appropriate for bioavailability determination of metals evidencing a non-bioavailability of metals in bottom sediments in the depth profile collected near the source of the river points the and the rivers mouth, and at intermediate points of the drainage basins studied.

Keywords: Bioavailability, Potentially Toxic Elements, Sediments, Jundiaí River, Capivari River.

1. INTRODUÇÃO

Os sedimentos fluviais desempenham um papel fundamental na geoacumulação e biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos, sendo fonte importante dos acontecimentos históricos ambientais ocorridos na da bacia de drenagem. Considerado um compartimento ativo, não só por acumular material proveniente da coluna d'água, como também por reprocessar o material acumulado, existindo a possibilidade de tornar os elementos potencialmente tóxicos novamente disponíveis em solução, principalmente a partir de mudanças de pH, potencial redox, temperatura, entre outros (Mariani & Pompêo 2011, Van den Berg *et al* 1999, Wilson & Chang 2000, Yang *et al* 2012).

De acordo com Di Toro (1992), a fração biodisponível dos elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos é aquela que se encontra principalmente na água intersticial, com presença de partículas finas (menores que 63µm).

Os elementos potencialmente tóxicos se tornam não biodisponível quando são incorporados ao sedimento por processos de adsorção e complexação, principalmente em sedimentos de granulometria fina e com alto teor de matéria orgânica. Esta incorporação ocorre pelo fato de que a matéria orgânica presente nos sedimentos normalmente é oxidada por bactérias sulfato redutoras, que usam sulfato como receptores de elétrons. Essa redução leva à formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e monossulfetos secundários (Lacerda & Marins 2006).

Os sulfetos são formados quando parte significativa de matéria orgânica no sedimento aliada a degradação microbiana remove praticamente todo o oxigênio molecular abaixo da camada superficial, criando condições ideais para a redução do sulfato a sulfeto, visto que a maior parte de sulfetos estão complexados ao ferro (Fe²⁺) (Harbison 1986).

Em sedimentos anóxicos, os sulfetos atuam como uma das principais fases complexadoras de metais (Di Toro *et al* 1992), desta forma, quando um metal divalente (M⁺²) é inserido no meio aquático, ele provoca a dissolução do sulfeto de ferro (FeS) e passa a se associar com o sulfeto (ânion divalente) formando um complexo metálico pouco solúvel, controlando a biodisponibilidade de metais na fase sortiva sedimento-água (Allen *et al* 1993).

A avaliação da biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos pode ser realizada com emprego de valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS), que têm como base as concentrações molares dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e dos metais extraídos simultaneamente (SEM).

Inicialmente, critérios relacionados às concentrações molares de AVS e SEM para avaliação de biodisponibilidade de metais, foi descrito por Di Toro (1992), SEM/AVS > 1, que apresenta uma limitação em relação às baixas concentrações de AVS, próximas ao limite de determinação, o que torna o valor de SEM elevado. O método descrito por Hansen (1996), SEM-AVS > 1,7 corrige essa limitação, mas não é o mais indicado, pois não considera a possível complexação dos elementos pela matéria orgânica, justificadamente o que a USEPA (2000) propõe, SEM-AVS/C_{org} > 130, utilizando o carbono orgânico como agente normalizador.

Estudos que relacionam SEM-AVS e seus critérios de biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de fundo, são utilizados frequentemente em bacias de drenagem. Van den Berg (1998), avaliaram a biodisponibilidade de metais em sedimentos de fundo em perfil de profundidade do rio Meuse, localizado na Holanda, utilizando o critério SEM/AVS, concluíram que não é o mais adequado para a avaliação da toxicidade de metais em sedimentos quando as concentrações de sulfetos são baixas. Assim como Moraes (2011) que estudou sedimentos de fundo do alto da bacia do rio Tietê (SP), constando que o critério proposto pela USEPA seria o mais adequado para avaliação de biodisponibilidade dos metais em sedimentos de fundo, uma vez que pondera a complexação associada à matéria orgânica.

As bacias de drenagem dos rios Jundiá e Capivari comportam uma área de intensa atividade agrícola, industrial e populacional, onde a ocupação e a exploração de seus recursos naturais, principalmente relativos à água e o solo tem comprometido seus corpos hídricos. Essas bacias são extremamente importantes tanto nos aspectos sócio-econômicos da região quanto nos aspectos ambientais, ao desaguarem no rio Tietê, estes lançamentos contribuem com a diminuição do índice de qualidade de um rio já deteriorado, devido à carga poluidora recebida da Grande São Paulo.

Portanto, este trabalho objetiva avaliar o potencial de biodisponibilidade dos principais elementos potencialmente tóxicos (Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb) nos sedimentos de fundo em perfil de profundidade, das bacias

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de Estudo

As bacias hidrográficas dos rios Jundiá e Capivari, estão localizadas no Estado de São Paulo, abrangem uma área total de 2.734,95 km², com precipitação média anual nos últimos dez anos de, 1449 e 1239 mm, para o rio Jundiá e Capivari, respectivamente (Brunini 2013). Tendo como clima predominante o Cwa, segundo Köpen, com inverno seco e verão quente.

A bacia do rio Jundiá, com suas nascentes a 1.000 metros de altitude na serra da Pedra Vermelha (Mairiporã, SP), apresenta desnível topográfico total em torno de 530 metros, desaguando na margem direita do rio Tietê no município de Salto. Sua extensão de 123 km abrange uma das regiões mais industrializadas do Estado de São Paulo, evidenciando alta concentração urbana, problemas com a disponibilidade hídrica e falta de coleta e tratamento de efluentes. O tipo de solo predominante na bacia é o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), que compreende grande parte do meio da bacia até à sua foz (PVA-52), na nascente do rio há presença marcante do Cambissolo (CX-1). Tem como seus principais afluentes o rio Jundiá Mirim e o Ribeirão do Piraí (CETEC 2000).

O rio Capivari apresenta um desnível topográfico que não ultrapassa 250 metros em uma extensão da ordem de 180 km, desde suas

2.2 Protocolos de amostragem e analítico

As amostragens dos sedimentos de fundo dos rios Jundiá e Capivari, foram realizadas em triplicatas nos perfis de profundidade nas estações de amostragem, no meio do canal do rio, no eixo principal da corrente, procurando uma melhor representatividade amostral, utilizando um amostrador de perfil de sedimento de fundo, tipo torpedo, desenvolvido por Mortatti (2008). Tal amostrador permite coletar perfis de amostragens de sedimentos de fundo fluvial até cerca de 90 cm de profundidade em tubos de

do rio Jundiá e Capivari, envolvendo AVS e SEM, após ataque ácido à frio, utilizando critérios que avaliam a biodisponibilidade de metais propostos por Di Toro (1992), Hansen (1996) e USEPA (2000).

nascentes na serra do Jardim, no município de Jundiá, até à foz, localizada no município de Tietê. Próximo à nascente, o solo predominante é o Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-22) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA-41), sendo que ao longo da bacia ocorre a presença de Latossolo Vermelho (LV-41), e na foz apresenta Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA-102). É uma região majoritariamente agrícola, com os principais cultivos das culturas de cana-de-açúcar, milho e café, havendo áreas de pastagem e reflorestamento.

As estações de amostragem, definidas para a bacia do rio Jundiá, estão localizadas na região dos municípios de Campo Limpo Paulista, Itupeva e Salto, respectivamente, próximo à nascente (JN-23°12'40,0"S e 46°45'7,4"W), ponto intermediário da bacia (JI-23°8'59,43"S e 47°3'23,13"W) e próximo à foz (JF-23°11'41,8"S e 47°16'8"W) do rio Jundiá. Na bacia de drenagem do rio Capivari os pontos de amostragem estão inseridos nos municípios de Jundiá, Monte Mor e Tietê, respectivamente, próximo à nascente (CN-23°07'4,5"S e 46°45'7,4"W), ponto intermediário da bacia (JMM-22°59'13,62"S e 47°23'0,58"W) e próximo à foz (CF-22°58'52,4"S e 47°42'51,8"W) do rio em estudo (Figura 1).

PVC acoplados no interior do corpo do torpedo. Uma válvula de retenção foi colocada na parte anterior do torpedo garantindo que não ocorresse perturbação e descompactação das amostras perfiladas.

Os perfis de sedimentos de fundo amostrados tiveram os respectivos tubos de PVC fechados, em suas extremidades, devidamente identificados e acondicionados na vertical em suportes próprios e mantidos em ambiente refrigerado até a sua chegada no laboratório.

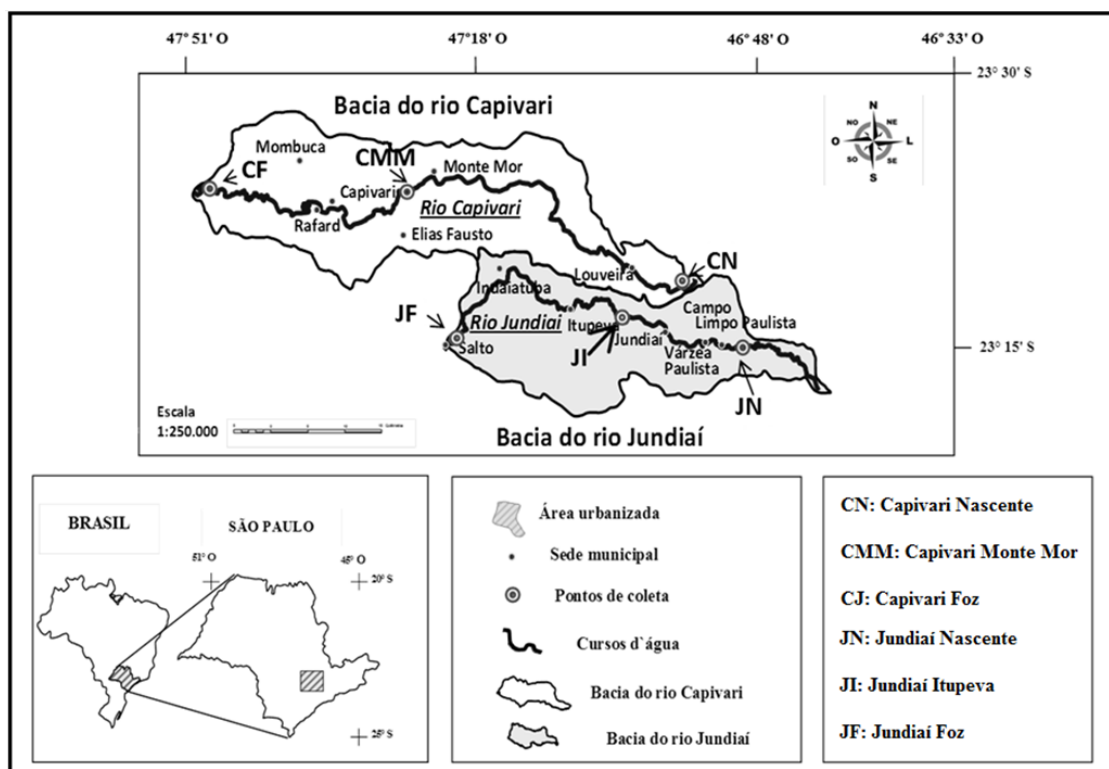


Figura 1. Localização das bacias de drenagens dos rios Jundiáí e Capivari e respectivas estações de amostragem.

No Laboratório de Isótopos Estáveis – CENA/USP os sedimentos foram fatiados a cada 3 cm, visando uma melhor representatividade do perfil amostrado para processamento analítico. Após o fatiamento do sedimento e a correta identificação, as amostras foram mantidas em placas de petri de polietileno e armazenadas em freezer até início dos procedimentos analíticos em laboratório para a determinação de sulfetos e extração de metais.

A extração dos sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração dos elementos associados aos enxofres (metais simultaneamente extraído – SEM), dos sedimentos fluviais das bacias de drenagem dos rios Jundiáí e Capivari, ocorreu conforme procedimento descrito por Di Toro (1992) e Allen (1993) considerando as modificações propostas por Mortatti (2008), que inclui a determinação de AVS por condutimetria. Após ataque ácido a frio (25 mL de HCl–1M), o H₂S é liberado da amostra e arrastado por N₂, livre de oxigênio, que reage com a solução aquosa de AgNO₃, produzindo Ag₂S e HNO₃. Nesse

2.3 Desenvolvimento metodológico

Os critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de fundo em perfil de profundidade amostrados nos rios Jundiáí e Capivari, utilizando AVS e

caso, a variação da condutividade elétrica entre as soluções aquosas, inicial e final, foi determinada e os teores de AVS calculados a partir de uma curva analítica envolvendo padrões de sulfeto (Na₂S) e a variação da condutividade elétrica. A solução restante, contendo material particulado, foi filtrada, completando o volume para 50 mL com água milli-Q e conduzida para análise química dos elementos potencialmente tóxicos extraídos simultaneamente por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), que foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do CENA/USP.

Para controle da qualidade analítica e do processo de extração foram utilizados as concentrações do branco analítico e o material de referência internacional Soil-7(IAEA), sendo obtidos os seguintes percentuais médios de recuperação para extração e análise em triplicata: Cr (91,3 ± 4,9%), Cu (95,2 ± 3,5%), Co (96,3 ± 7,1%), Ni (97,5 ± 4,4%), Zn (101 ± 9,5%) e Pb (106,1 ± 4,1%).

SEM após ataque ácido à frio, foram os propostos por Di Toro (1992), Hansen (1996) e USEPA (2000).

A razão SEM/AVS, descrita por Di Toro (1992), foi inicialmente utilizada

considerando que os valores da razão SEM/AVS > 1 indicam um potencial de biodisponibilidade de metais, enquanto SEM/AVS < 1 indica que existem sulfetos suficientes para total complexação dos elementos potencialmente tóxicos existentes.

Posteriormente, de acordo com o trabalho de Hansen (1996), passou a ser utilizada o critério SEM-AVS onde foi considerado o valor 1,7 como valor guia de qualidade de sedimento. Considerando que SEM-AVS > 1,7 indica um potencial de biodisponibilidade e SEM-AVS < 1,7 indica uma não biodisponibilidade, diferentemente do primeiro método, esta formulação tem a vantagem de verificar a capacidade de ligação

dos metais com o AVS mesmo quando as concentrações de SEM e AVS forem baixas.

Atualmente, foi proposto pela USEPA (2000) e Di Toro (2005) o método onde a diferença SEM-AVS é normalizada pelo carbono orgânico total, que influencia na complexação de metais existentes no sedimento, promovendo uma normalização na estimativa da biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo, sendo que (SEM-AVS)/C_{org} > 130 indica potencial de biodisponibilidade, enquanto (SEM-AVS)/C_{org} < 130 indica que há sulfetos suficiente para a complexação de metais, caracterizando a não biodisponibilidade

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a curva padrão obtida, após análise em triplicata dos padrões de sulfeto, para a quantificação de enxofre (S)

e determinação de AVS nos sedimentos de fundo coletados nas bacias de drenagem dos rios Jundiá e Capivari.

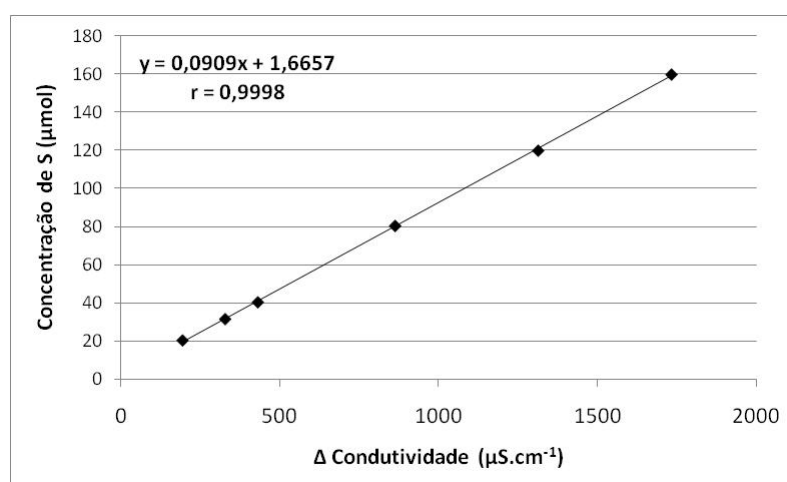


Figura 2. Curva analítica de padrões de enxofre (S) utilizando reagente sulfeto de sódio (Na₂S) em função da variação da condutividade elétrica, realizada em triplicata.

3.1 Bacia do Rio Jundiá

Na figura 3 podem ser observadas as distribuições de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação de amostragem próxima à nascente (JN), na bacia de drenagem do rio Jundiá, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

Na estação de amostragem JN, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, o metal Zn foi o que mais contribuiu para a SEM

na média do perfil amostrado, com valor de $0,085 \pm 0,085 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

A utilização do critério SEM/AVS mostrou valores inferiores a 1, praticamente em todo perfil amostrado na estação de amostragem JN, exceto na profundidade de 9-12 cm que apresentou valor de 0,77, o que configurou um potencial de biodisponibilidade de metais nessa profundidade.

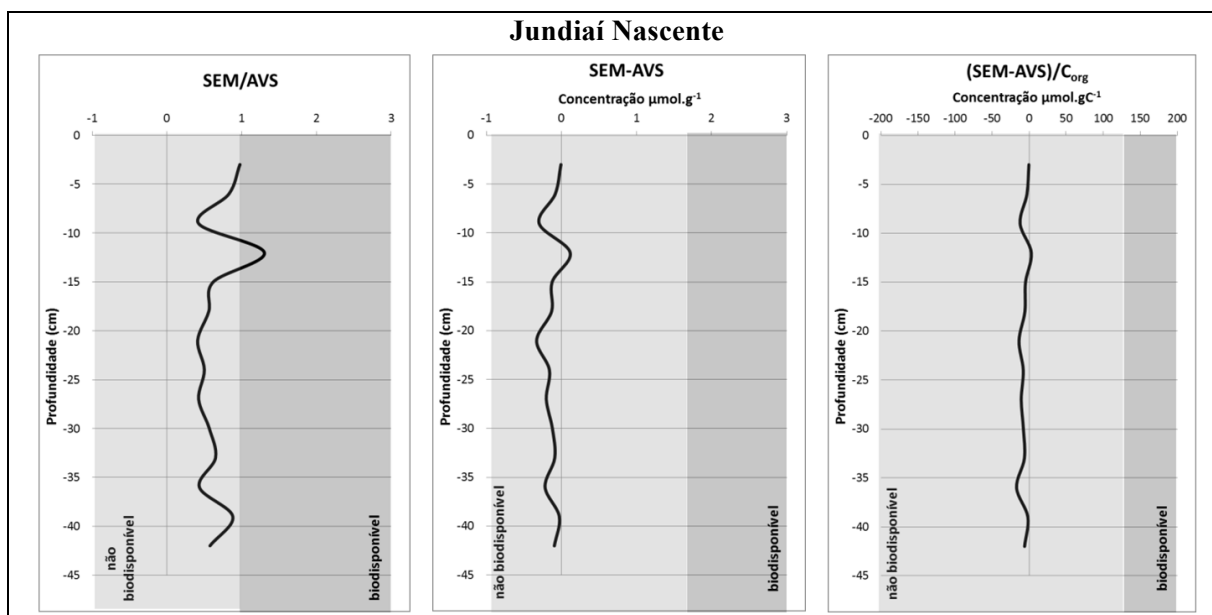


Figura 3. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem JN, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

A utilização do critério SEM-AVS configurou, ao longo do perfil de sedimento de fundo amostrado, uma concentração média de $-0,13 \pm 0,12 \mu\text{mol.g}^{-1}$, inferior ao índice limite de 1,7, demonstrando uma não biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo para o ponto JN. O mesmo foi observado para o critério $(\text{SEM-AVS})/C_{\text{org}}$, que apresentou concentração média de $-6,77 \pm 5,40 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, menor que $130 \mu\text{mol.gC}^{-1}$.

Em um estudo realizado em 2008 por Fagnani (2009), onde ele coletou e analisou sedimentos de fundo em perfil de profundidade (a cada 6 cm) no rio Jundiá, teve concentrações médias de $0,38 \pm 0,20 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para SEM, e $0,32 \pm 0,36 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para AVS. Os resultados encontrados no presente estudo foram de $0,22 \pm 0,11 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para SEM e $0,34 \pm 0,11 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para AVS.

Na estação JI, localizada município de Itupeva, SP, da bacia de drenagem do rio Jundiá, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados o Zn, Cu e Cr contribuíram em mais de 90% para a SEM na média do perfil amostrado, com valores respectivamente de $1,047 \pm 0,094$, $0,187 \pm 0,206$ e $0,111 \pm 0,077 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Foi possível observar para o perfil amostrado na estação JI, que os valores calculados pra os três critérios propostos no presente estudo, apresentaram a não biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos em todo o perfil

A diferença nos resultados entre os dois estudos podem ser justificadas, devido à divergência na localização das estações de amostragem próxima às nascentes do rio Jundiá. Fagnani (2009) coletou sedimentos de fundo dentro da área urbana do município de Campo Limpo Paulista, e o presente estudo (JN) coletou antes do início da zona urbana do município, que vem sofrendo com a crescente urbanização da área devido às instalações de pequenas glebas de chácaras e condomínios residenciais na cabeceira deste rio.

A figura 4 apresenta a distribuição de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação de amostragem intermediária (JI), na bacia de drenagem do rio Jundiá, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

amostrado. Tal ocorrência se mostrou influenciada pelas baixas concentrações de metais extraídos e altas concentrações de sulfetos.

O valor médio encontrado ao longo do perfil para os critérios SEM/AVS e SEM-AVS, foram respectivamente de $0,21 \pm 0,20$ e $-15,41 \pm 17,84 \mu\text{mol.g}^{-1}$, apresentando excesso de sulfetos na maior parte do perfil amostrado para a complexação de metais. Para o critério que utiliza o carbono orgânico como agente normalizador, o resultado médio obtido no perfil foi de $-558 \pm 555,89 \mu\text{mol.gC}^{-1}$.

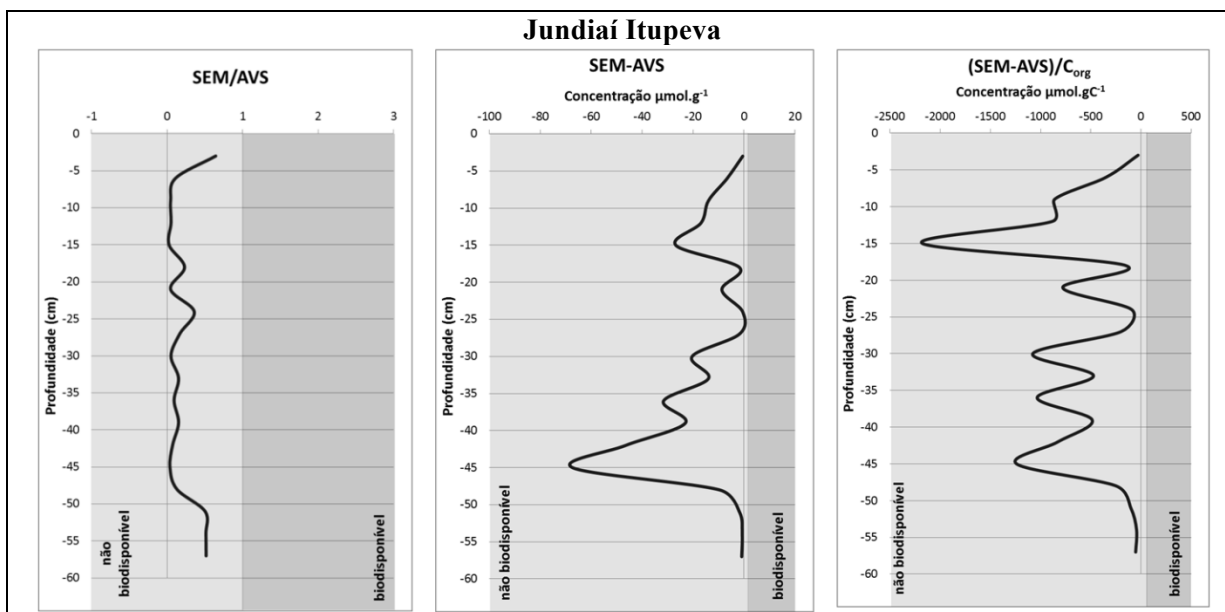


Figura 4. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem JI, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

Este ponto sofre forte impacto do esgoto urbano não tratado proveniente da cidade de Itupeva. No entanto, as concentrações de AVS se mostraram elevadas neste ponto de amostragem, podendo ser justificada, devido a alta concentração de enxofre provenientes das águas contendo surfactantes (detergentes), que contribuem para a complexação de metais potencialmente tóxicos e a formação de sulfetos metálicos insolúveis nos sedimentos de fundo. O mesmo

foi observado para o rio Tietê (SP), na estação de amostragem Pirapora, próximo à represa de Rasgão (jusante da contribuição antrópica da grande São Paulo) em estudo descrito por Moraes (2011).

Na figura 5 podem ser observadas as distribuições de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação de amostragem próxima à foz (JF), na bacia de drenagem do rio Jundiáí, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

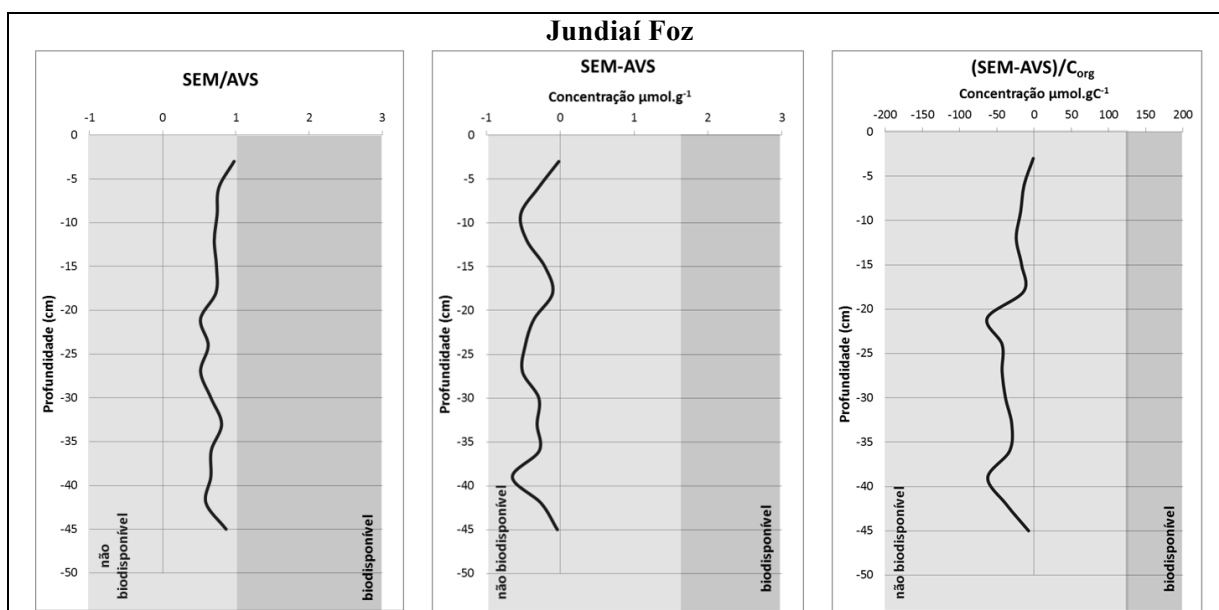


Figura 5. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem JF, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

Na estação de amostragem JF, na bacia de drenagem do rio Jundiá, foi possível observar, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, que os elementos Zn, Cu e Cr contribuíram expressivamente na SEM na média do perfil amostrado, com valores respectivamente de $0,531 \pm 0,281$, $0,084 \pm 0,049$ e $0,074 \pm 0,044 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Foi possível verificar, que a utilização do critério SEM/AVS, no ponto JF, mostrou valores inferiores a 1, ao longo do perfil de sedimento de fundo analisado, sendo que a média obtida foi de $0,71 \pm 0,12$, o que configurou a não biodisponibilidade dos metais potencialmente tóxicos, havendo sulfetos suficientes para a complexação dos metais em todo perfil amostrado.

O mesmo foi observado quando aplicado os critérios SEM-AVS e $(\text{SEM-AVS})/C_{\text{org}}$, que mostrou valores de concentrações respectivamente de $-0,32 \pm 0,18 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $-29,61 \pm 18,57 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, ambos abaixo do limite proposto em literatura,

3.2 Bacia do Rio Capivari

Na figura 6 podem ser observadas as distribuições de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação

caracterizando a não biodisponibilidade dos metais.

No trabalho realizado por Fagnani (2009), as médias das concentrações dos perfis amostrados da SEM e AVS, na foz do rio Jundiá, foram respectivamente de $3,26 \pm 0,66$ e $8,79 \pm 1,39 \mu\text{mol.g}^{-1}$, ambos estando acima da média das concentrações encontrados no presente estudo, que foram de $0,76 \pm 0,41 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para SEM e $1,09 \pm 0,53 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para AVS.

A amplitude das concentrações de AVS e SEM nos dois estudos podem ser explicadas devido à diferença nos pontos de coleta, pois no presente estudo a coleta foi realizada no rio Jundiá antes da influência urbana do município de Salto, no entanto, Fagnani (2009) coletou os perfis de sedimento dentro da cidade de Salto e próximo onde ocorre o desague do rio Jundiá no rio Tietê, zona de possível influência e mistura de águas e sedimentos dos rios.

de amostragem próxima à nascente (CN), na bacia de drenagem do rio Capivari, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

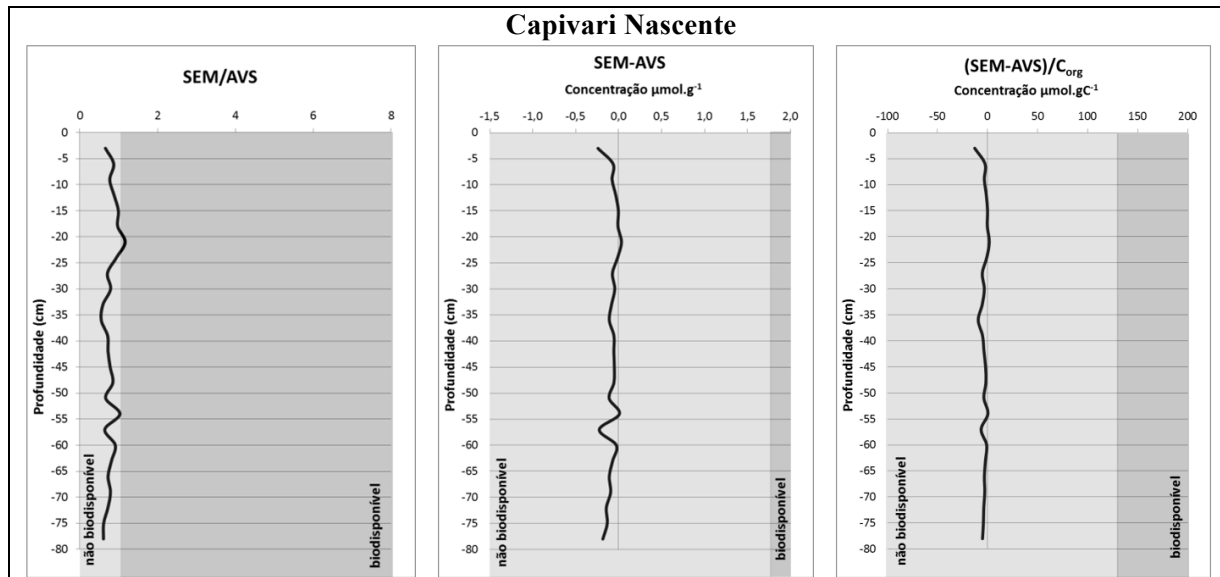


Figura 6. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem CN, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

Na estação de amostragem CN, na bacia de drenagem do rio Capivari, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, que os elementos Zn, Cr e Cu contribuíram com aproximadamente 70% na SEM na média do perfil amostrado, com valores respectivamente de $0,088 \pm 0,048$, $0,063 \pm 0,025$ e $0,051 \pm 0,018 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Foi possível observar que os valores obtidos utilizando o critério SEM/AVS apresentaram valores maiores que 1, em praticamente todo perfil amostrado, exceto nas profundidades de 18-21 e 51-54 cm, que apresentaram valores de, respectivamente, 0,86 e 0,97. Contudo, a média do perfil amostrado para esse critério foi de $0,79 \pm 0,15$, o que configurou um não potencial de

biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nesse local.

A utilização dos critérios SEM-AVS e $(SEM-AVS)/C_{org}$ configuraram, ao longo do perfil amostrado, uma concentração média respectivamente de $-0,08 \pm 0,07 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $-3,39 \pm 3,06 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, inferior aos índices limites propostos em literatura, demonstrando

não biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nesse ambiente.

A figura 7 apresenta a distribuição de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação de amostragem intermediária (CMM), na bacia de drenagem do rio Capivari, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

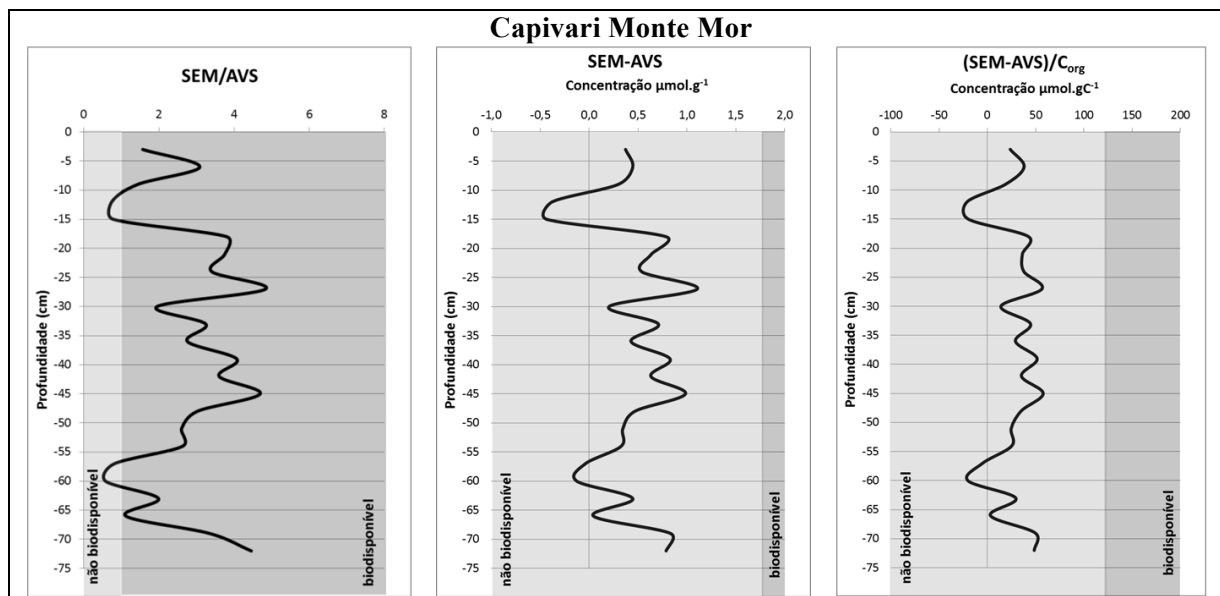


Figura 7. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem CMM, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

Na estação de amostragem CMM, na bacia de drenagem do rio Capivari, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, que os elementos Zn e Cu contribuíram com aproximadamente 82%, na SEM, com concentração de $0,579 \pm 0,251 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para Zn e $0,118 \pm 0,049 \mu\text{mol.g}^{-1}$ para Cu, na média do perfil amostrado.

Foi possível observar que os valores obtidos utilizando o critério SEM-AVS apresentaram valores maiores que 1, em praticamente todo perfil amostrado, exceto nas profundidades de 9-15 e 54-60 cm. Contudo, a média do perfil amostrado para esse critério foi de $2,68 \pm 1,32$, o que configurou um potencial de biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nesse local, devido aos altos valores na SEM em relação aos valores

Na estação de amostragem CF, na bacia de drenagem do rio Capivari, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, os elementos Zn e Cu contribuíram com aproximadamente 60% na SEM na média das concentrações do perfil amostrado, com valores respectivamente de $0,023 \pm 0,017$ e $0,013 \pm 0,009 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Os elementos Co e Pb, contribuíram com aproximadamente 33% na

de AVS, havendo pouca complexação dos elementos devido a baixa concentração de sulfetos nesse ambiente, ao utilizar esse critério.

Para os critérios SEM-AVS e $(SEM-AVS)/C_{org}$ ao longo do perfil amostrado no ponto CMM, apresentaram valores médio respectivamente de $0,43 \pm 0,40 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $26,55 \pm 23,76 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, inferior aos índices limites propostos em literatura, demonstrando não biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nesse ambiente.

A figura 8 mostra as distribuições de AVS e SEM, no sedimento de fundo em perfis de profundidade para a estação de amostragem próxima à foz (CF), na bacia de drenagem do rio Capivari, de acordo com os três critérios de avaliação proposto.

SEM na média das concentrações do perfil amostrado, ambos com valores de $0,010 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Ao utilizar o critério SEM-AVS, ao longo do perfil amostrado na estação CF, o valor médio foi de $0,31 \pm 0,19$, abaixo do valor limite 1, caracterizando uma não biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.

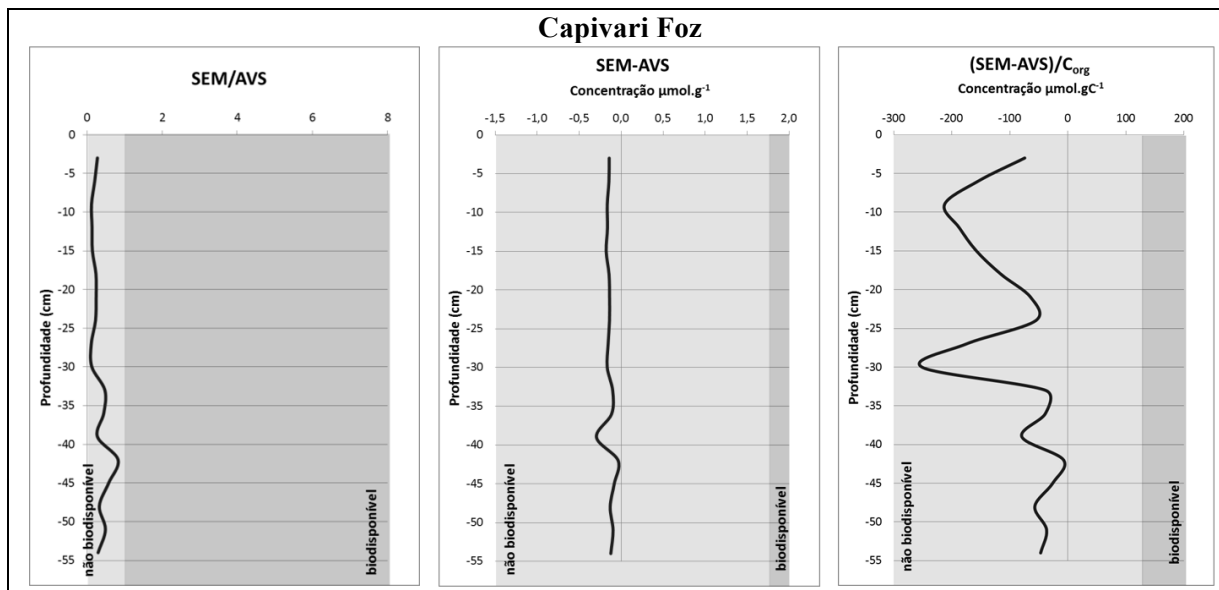


Figura 8. Relação AVS e SEM, determinados para os sedimentos de fundo, na estação de amostragem CF, em perfil de profundidade de sedimento de fundo, utilizando os critérios de avaliação propostos.

Na estação de amostragem CF, na bacia de drenagem do rio Capivari, entre os elementos potencialmente tóxicos analisados, os elementos Zn e Cu contribuíram com aproximadamente 60% na SEM na média das concentrações do perfil amostrado, com valores respectivamente de $0,023 \pm 0,017$ e $0,013 \pm 0,009 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Os elementos Co e Pb, contribuíram com aproximadamente 33% na SEM na média das concentrações do perfil amostrado, ambos com valores de $0,010 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Ao utilizar o critério SEM/AVS, ao longo do perfil amostrado na estação CF, o valor médio foi de $0,31 \pm 0,19$, abaixo do valor limite 1, caracterizando uma não biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.

4. CONCLUSÃO

Considerando o critério proposto pela USEPA (2000), como o mais adequado, por utilizar o carbono orgânico como agente normalizador, na diferença das concentrações médias de AVS e SEM, nos perfis de profundidade analisado, foi possível avaliar que não existe biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos nos pontos de amostragem próximos às nascentes (JN e CN) e à foz (JF e CF) dos rios Jundiá e Capivari, e no ponto intermediário desses rios (JI e CMM),

Foi possível observar na estação de amostragem CF, para o critério SEM-AVS, que as concentrações, em todo perfil amostrado apresentaram valores menores que $1,7 \mu\text{mol.g}^{-1}$, apresentando média de $-0,14 \pm 0,05 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Isso ocorreu devido aos baixos valores de SEM e AVS, o que configurou a não biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos para este critério, havendo sulfetos suficientes para a complexação dos metais.

A aplicação do critério $(\text{SEM-AVS})/C_{\text{org}}$, apresentou concentração média no perfil de $-98,72 \pm 72,75 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, valor menor que $130 \mu\text{mol.gC}^{-1}$, caracterizando o sedimento coletado na estação de amostragem CF, com não potencial de biodisponibilidade de elementos potencialmente tóxicos.

considerando que as concentrações de sulfetos e de matéria orgânica disponível nesses locais foram suficientes para a complexação dos metais encontrados. No ponto de amostragem intermediário na bacia do rio Jundiá (JI), verificou-se alta concentração de sulfetos, provavelmente devido ao grande volume de esgoto doméstico in natura (composto principalmente de surfactantes), lançado no corpo hídrico do rio Jundiá na cidade de Itupeva.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro (processo 2012/13602-6).

6. BIBLIOGRAFIA

- Allen HE, Fu G, Deng B. 1993. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**(8):1441-1453.
- Brunini O. 2006. Rede meteorológica de superfície para o Estado de São Paulo. Artigo em Hypertexto. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2006_2/rede_meteorologica/rede.htm. Acessado em 10 mar 2013.
- Collares EG. 2000. Avaliação de alterações em redes de drenagem de microbacias como subsídio ao zoneamento geoambiental de bacias hidrográficas: aplicação na bacia hidrográfica do rio Capivari, SP. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 194 p.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT. 1992. Acid volatile sulphine predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*, **26**:96-101,
- Di Toro DM, McGrath JA, Hansen DJ, Berry WJ, Paquin PR, Mathew R, Wu KU, Santore RC. 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sedimentbiotic ligand model: methodology and initial application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24**(10):2410–2427.
- Fagnani E. 2009. Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na bacia do rio Jundiá – SP. Tese doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 253 p.
- Hansen DJ, Berry WJ, Mahony JD, Boorhman WS, Di Toro DM, Robson DL, Ankley GT, MA D, YAN Q, PESCH CE. 1996. Predicting the toxicity of metal-contaminates field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulphide normalizations. *Environmental Toxicology Chemistry*, **15**:2080-2094.
- Harbison, P. 1986. Mangrove Muds – A Sink and a Source for Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin*, **17**(6):246-250.
- Lacerda L.D. & Marins R.V. 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, **20**(1):123-135.
- Mariani C.F. & Pompêo M. 2011. Sedimento: como avaliar sua contaminação por metais. *Saneas*, **12**(40):10-13.
- Moraes GM, Mortatti J, Lopes RA. 2011. Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Geociências*, **41**(3):463-471.
- Mortatti J, Bonassi JA, Lopes RA, Nolasco MB. 2008. Determinação condutimétrica de sulfetos volatilizados por ataque ácido (AVS) e extração de elementos pesados (SEM) em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP). *Geochimica Brasiliensis*, **22**:105-113.
- CETEC – Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação. 2000. Diagnóstico da situação dos recursos hídricos das bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá - UGRHI-05. São Paulo, 501 p. Disponível em: http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/RS/R_Situacao-PCJ-Vol-1.pdf. Acessado em 23 mar 2013.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency, 2000. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment - associated contaminants with freshwater invertebrates - Second Edition - EPA/600/R-99/064. Duluth, Guidance Manual.
- Van Den Berg GA, Loch JPG, Van Der Heijdt LM, Zwolsman JJG. 1998. Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of river Meuse in the Netherlands. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17**(4):758–763.
- Van Den Berg GA, Loch JPG, Van Der Heijdt LM, Zwolsman JJG. 1999. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water Air Soil Pollution*, **116**(3–4):567–86.
- Wilson DJ & Chang E. 2000. Bioturbation and oxidation of sulfide in sediments. *J. Tenn. Dent. Assoc.*, **75**(3–4):76–85.
- Yang YQ, Chen FR, Zhang L, Liu JS, Wu SJ, Kang ML. 2012. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*, **64**(9):1947–1955.