

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR PARA FRAÇÕES GEOQUÍMICAS E AVALIAÇÃO DE ZN, NI, CD, CU E PB NOS SEDIMENTOS COSTEIROS NO COMPLEXO PORTUÁRIO DE SANTOS, SUDESTE DO BRASIL

Jéssica de F. Delgado

jessiicafdelgado@gmail.com
Universidade Federal Fluminense -
UFF, Niterói, RJ, Brasil.

Leonardo da S. Lima

leodslima@gmail.com
Universidade Federal Fluminense -
UFF, Niterói, RJ, Brasil.

Khauê Vieira

kvieira87@gmail.com
Universidade Federal Fluminense -
UFF, Niterói, RJ, Brasil.

José Antônio Baptista Neto

jabneto@id.uff.br
Universidade Federal Fluminense -
UFF, Niterói, RJ, Brasil.

Estefan Monteiro da Fonseca

oceano25@hotmail.com
Universidade Federal Fluminense -
UFF, Niterói, RJ, Brasil.

RESUMO

As variações da coluna d'água no ambiente aquático, motivadas por processos naturais ou antropogênicos, podem afetar a estabilidade de metais-traço no sedimento do Complexo Portuário de Santos (CPS), localizado no sudeste do Brasil. Metais-traço, como Cu, Zn, Ni, Pb e Cd, podem afetar negativamente os compartimentos ecológicos e biológicos da água estuarina. Para avaliar a condição do sedimento do CPS, este artigo investigou a fração geoquímica de metais-traço sedimentares aplicando a abordagem de extração sequencial BCR (*European Community Bureau of Reference* - Gabinete de Referência da Comunidade Europeia). A matéria orgânica e o tamanho de grão fino, característicos de um ambiente estuarino, mostraram uma influência direta na dinâmica de concentração de metais-traço em sedimentos, especialmente para Pb, Cd e Ni. No caso específico de Zn e Cu, havia uma possível fonte de contaminação no porto. A maior fração dos metais estudados era não residual, potencialmente mobilizável em um ambiente em que a variação dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água é altamente variável, algo frequente em ambientes estuarinos.

Palavras-chave: especiação de metais-traço; Porto de Santos; sedimento; impacto ambiental.

INTRODUÇÃO

Como resultado da natureza das atividades portuárias, complexos de transporte são geralmente instalados em áreas geomorfologicamente protegidas, a salvo da forte hidrodinâmica do mar aberto. Além disso, para o benefício, a transformação e circulação de matérias-primas e produtos industriais transportados que chegam e saem constantemente do local do porto, um parque industrial é instalado nas proximidades, resultando no conseqüente assentamento humano de toda a região. Assim, locais naturais confinados, como estuários e baías, são ambientes adequados para o desenvolvimento desse tipo de atividade (Iglesias *et al.*, 2021). Por outro lado, os estuários e baías, devido a seus fortes gradientes físico-químicos da água derivados da transição entre a água doce do continente e as águas marinhas salgadas, apresentam uma grande biodiversidade, representando um dos ecossistemas mais produtivos do planeta (Barbier *et al.*, 2011; Pinto e Marques, 2015). Além disso, a massa de água calma funciona como um berçário para organismos marinhos que usam esse ambiente para se reproduzir e se alimentar (Kotzé, 2016). Portanto, apesar de sua grande importância ecológica e, conseqüentemente, de um alto grau de sensibilidade, as regiões portuárias são um dos ambientes mais alterados pelas atividades humanas (Gillanders *et al.*, 2011; Vermeiren e Sheaves, 2014; Kotzé, 2016). Entre os fatores impactantes mais críticos existentes no dia a dia dos portos estão a dragagem constante, o descarte de resíduos, o trânsito constante de embarcações, a alta densidade populacional e a geração de resíduos, entre outros.

As características naturais dos ambientes estuarinos tornam esses ecossistemas ainda mais complexos do ponto de vista ecológico (Sun *et al.*, 2015; Zhang M. *et al.*, 2017; Duggan *et al.*, 2019; Izegaegbe *et al.*, 2020). Suas águas geomorfologicamente protegidas com baixos fluxos hidrodinâmicos e troca de água restrita com o mar adjacente resultam em níveis mais baixos de oxigênio na coluna d'água, o que favorece a concentração de contaminantes em seu sedimento, composto de partículas de granulação fina e altos níveis de matéria orgânica (Guerra-García e García-Góme 2004). Assim, muitos portos são conhecidos como locais criticamente poluídos, representando uma ameaça real para os organismos vivos locais (Galkus *et al.*, 2012; Zaaboub *et al.*, 2014).

O ambiente marinho tornou-se poluído devido a uma ampla gama de contaminantes provenientes de várias atividades antropogênicas, o que vem despertando a atenção mundial há algum tempo (Adekunle, 2012; Eliku e Leta, 2018). A poluição por metais-traço em ecossistemas estuarinos é um desafio cada vez maior, pois a maioria dos traços de metais, além das concentrações limiares, é potencialmente tóxica para os organismos vivos (Prabhakaran *et al.*, 2016). Esses elementos podem encontrar suas próprias maneiras

de entrar na cadeia alimentar do ambiente. No entanto, a toxicidade e os danos associados de metais individuais são relativamente bem estudados com linhas de base estabelecidas (Yi *et al.*, 2021).

Os ecossistemas estuarinos são locais altamente dinâmicos, muitas vezes associados aos efeitos de diluição da água do mar e a várias entradas antropogênicas. Todos os parâmetros ambientais podem afetar ainda mais a bioassimilação de metais-traço, pois influenciam as interações entre os metais pesados e a biota aquática. Assim, a compreensão da biodisponibilidade de metais-traço não é uma tarefa fácil; ela exige a integração de todos os principais fatores contribuintes, como diferentes variáveis ambientais, misturas de vários metais pesados e sua especiação (Gu e Gao, 2021), ao tentar investigar os processos que ditam a relação entre os metais-traço e a biota.

Os níveis totais de registro de traços de metais no reservatório sedimentar não são um indicador eficaz quando o objetivo é a avaliação entre fontes naturais e antropogênicas (Relic *et al.*, 2010, Passos *et al.*, 2011, Okoro *et al.*, 2012) e sua possível biodisponibilidade (Zhong *et al.*, 2011). Para essa finalidade, autores recentes aplicaram abordagens de extração parcial sequencial para avaliar as formas químicas específicas associadas às fases sedimentares e às fontes de metal (Hang *et al.*, 2009; Davutluoglu *et al.*, 2011).

Uma abordagem de extração sequencial comumente usada é o método BCR (*European Community Bureau of Reference* - Gabinete de Referência da Comunidade Europeia). O método BCR divide os metais-traço em quatro grupos: frações permutáveis e facilmente solúveis, frações facilmente redutíveis, frações oxidáveis e frações residuais. As três primeiras frações representam teoricamente as frações potencialmente disponíveis que, sob flutuações físico-químicas da coluna de água, são disponibilizadas. A última representa uma fração difícil de mobilizar (Sahara *et al.*, 2015), considerada naturalmente inerte.

O principal objetivo deste estudo foi diagnosticar o status dos metais-traço sedimentares para permitir a projeção dinâmica da distribuição geoquímica sob as variações dos parâmetros físico-químicos da coluna de água no Sistema Estuarino de Santos (SES).

Local do estudo

O SES (Figura 1) consiste em uma região costeira severamente modificada por inúmeras atividades humanas das mais diversas naturezas, resultando em várias fontes potenciais de poluição, incluindo um vasto complexo industrial, áreas intensamente povoadas e atividades agrícolas e portuárias. Uma das fontes mais significativas é o parque indus-

trial de Cubatão, localizado na bacia hidrográfica de Santos (Azevedo Netto *et al.*, 2022), que concentra indústrias petroquímicas, siderúrgicas, químicas, de fertilizantes e de logística, além de produção de energia e serviços, cujas atividades apresentam potenciais fontes pontuais e difusas de poluentes. Paralelamente, a mesma região está sob a influência de deposições irregulares de resíduos sólidos industriais causados por atividades portuárias, estações de tratamento de esgoto, emissários submarinos e descargas clandestinas de esgoto doméstico e aterros sanitários. Por fim, o SUS ainda é alvo de constantes impactos gerados pela manutenção do Porto de Santos, o maior complexo portuário da América Latina, onde são realizadas atividades periódicas de dragagem (Figura 1). Por outro lado, a região costeira recebe muitos turistas durante o verão (Azevedo Netto *et al.*, 2022), sendo a pesca tradicional uma importante atividade econômica na região (Hortellani *et al.*, 2008).

METODOLOGIA

Amostragem

Uma amostragem de produtos foi realizada em 21 de maio. Foram distribuídos 32 pontos de amostragem ao longo do canal estuarino principal, conforme mostrado na Figura 1. A caracterização físico-química da coluna de água foi feita nas profundidades da água da superfície e do fundo durante a maré vazante. A salinidade foi avaliada com uma sonda multiparâmetro Horiba U10.

Além disso, com a mesma abordagem de Netto *et al.* (2021), dados anteriores também foram usados para reforçar a precisão da análise física das águas. A média de todos os grupos de dados utilizados foi comparada com as concentrações de metais-traço e outros parâmetros ambientais (pH, Eh, oxigênio dissolvido e salinidade).

Uma pinça Van Veen inoxidável foi usada para manter a integridade da composição do sedimento e evitar a contaminação durante a coleta da amostra de sedimento. Em seguida, as amostras foram devidamente embaladas e armazenadas sob refrigeração (~-20 °C) até a análise. As seguintes análises foram realizadas nas amostras de sedimentos: o tamanho do grão do sedimento, os níveis de carbono orgânico total (TOC), as concentrações de fósforo e os metais (Ni, Cu, Zn, Cr e Pb) foram determinados.

Análise Laboratorial

As amostras de metais-traço foram mantidas em recipientes plásticos pré-acidificados e transportadas para o laboratório para análise. Para a avaliação do tamanho dos grãos, foi usado um processo de pré-tratamento, degradando a matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Posteriormente, o tamanho do grão foi medido por um analisador de tamanho de grão Microtrac S3500. Os resultados foram classificados em areia, silte e argila de acordo com a composição do sedimento.

Em seguida, o material fino (abaixo de 0,063 mm) foi usado para extrair os metais-traço. A extração sequencial foi

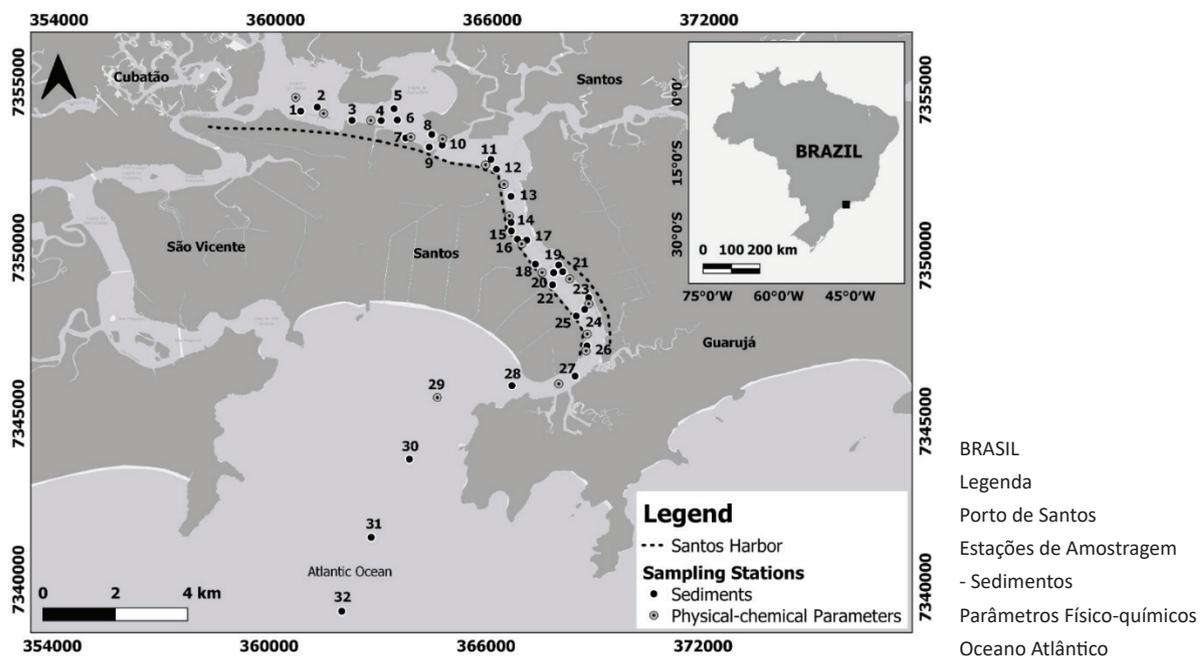


Figura 1. Área de estudo e estações de amostragem

realizada usando a abordagem BCR. Depois que as amostras foram centrifugadas e diluídas, os metais-traço (Pb, Cu, Ni, Zn e Cd) foram analisados por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente. Os limites de detecção do método são respectivamente: Pb, 15 mg/kg; Cu, 1,5 mg.kg-1; Ni, 0,1 mg.kg-1; Zn, 0,4 mg.kg-1; e Cd, 0,4 mg.kg-1.

Análise Estatística

A distribuição normal dos dados foi testada com o teste de Shapiro-Wilk. A correlação de Spearman foi usada para avaliar a relação entre os dados de traços de metais e os parâmetros ambientais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os níveis de metais-traço nos sedimentos representam indicadores potencialmente razoáveis do estado de um ecossistema (Forstner e Wittmann, 1981). Quando os metais-traço entram no estuário, eles prontamente se associam à fase particulada e afundam até o fundo subaquático (Hanson *et al.*, 1983). O processo de decantação depende de várias características da coluna de água, como pH, Eh, força iônica, matrizes orgânicas e inorgânicas e a área de superfície disponível para adsorção causada pela variação na distribuição do tamanho dos grãos (Davis *et al.*, 1991). A combinação de metais-traço com partículas finas (silte e argila) é atribuída a reações de co-precipitação ou complexação desses elementos nas superfícies das partículas, determinando o padrão de distribuição de metais-traço em reservatórios sedimentares (Ho *et al.*, 2010). No presente estudo, os registros de tamanho de grão são apresentados na Figura 2. O tamanho é uma propriedade fundamental das partículas de sedimentos. Ele determina a difusão e a deposição das partículas no ambiente e, portanto, fornece informações relevantes sobre a proveniência, o histórico de transporte e as condições de

deposição do sedimento (Kenneth Pye, 2004). Neste estudo, a fração de tamanho de grão mais fino estava presente em todas as estações de amostragem, sendo mais concentrada na área interna do estuário, onde as condições hidrodinâmicas mais baixas permitiram sua deposição.

Os sedimentos consistem em matrizes multifásicas compostas de silicatos, carbonatos, hidróxidos/óxidos, sulfatos e substâncias orgânicas como componentes principais (Zhu, 2006). A matéria orgânica, por sua vez, apresenta a capacidade de reter, reduzir a mobilidade e, conseqüentemente, reduzir a biodisponibilidade de metais-traço (Impellitteri *et al.*, 2002; Wolińska *et al.*, 2018). Portanto, os compostos orgânicos desempenham um papel importante na formação de complexos e na retenção de metais pesados em uma forma potencialmente mobilizável (Aydinalp e Marinova, 2003).

Neste estudo, os níveis de matéria orgânica variaram entre 3,5 e 22,5%. Ao contrário do que se esperava, as maiores concentrações foram registradas no canal de Santos devido às maiores correntes nessa área. Por outro lado, a salinidade da água, própria da água do mar aberto, pode promover mecanismos de floculação e agregação estuarina, transportando a matéria orgânica dissolvida para o fundo subaquático (Boyle *et al.*, 1977; Sholkovitz, 1978; Davis, 1984; Gibbs, 1986). Assim, o mecanismo físico-químico estuarino de assentamento de partículas, juntamente com a existência de um emissário submarino e os processos potencialmente ativos de floculação, pode explicar essa distribuição.

Entre os poluentes presentes nos ambientes estuarinos, um papel fundamental é desempenhado pelos elementos-traço, que, sob certas condições da coluna de água, são potencialmente tóxicos para as espécies vivas e são transmitidos pela cadeia trófica (Rosado *et al.*, 2016a, b; Tarnawski e Baran, 2018). Os oligoelementos depositados nos sedimentos de fundo podem ameaçar os organismos aquáticos. Além disso, no caso de gerenciamento inadequado de sedi-

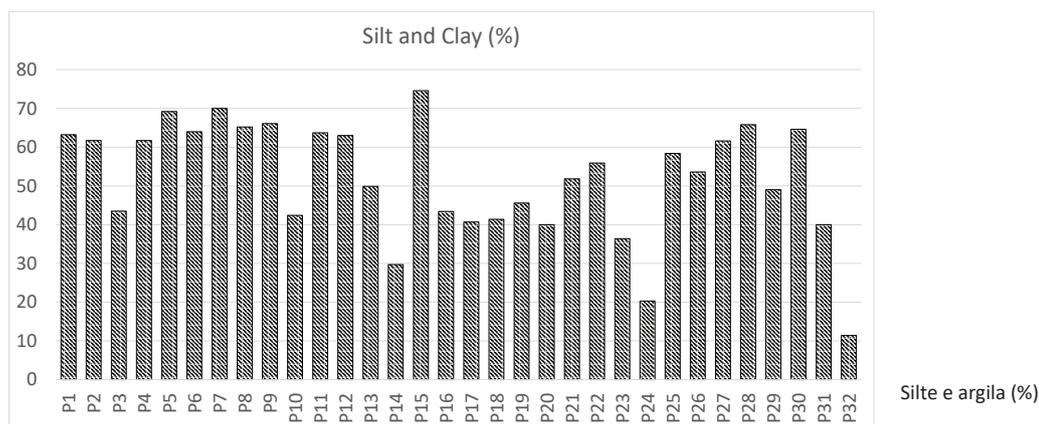
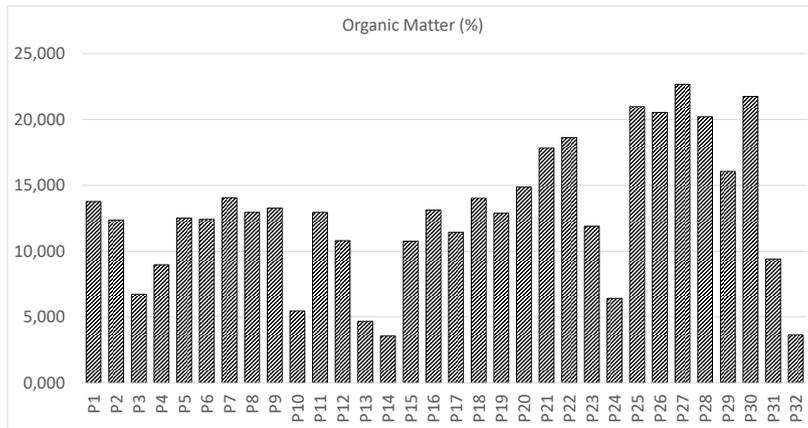


Figura 2. Distribuição de partículas de granulometria fina



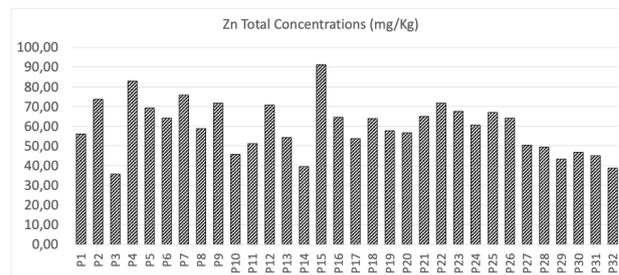
Matéria Orgânica (%)

Figura 3. Distribuição de Matéria Orgânica

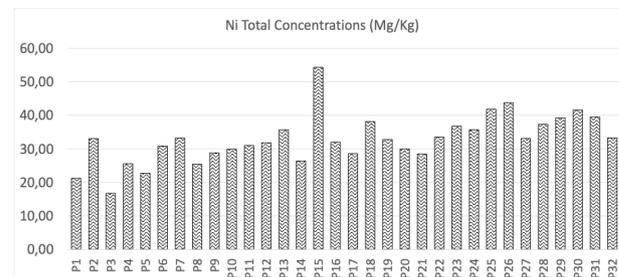
mentos, por exemplo, da dragagem de sedimentos da bacia de evolução do porto, eles também podem representar o perigo de ter um impacto tóxico na biota terrestre.

Alguns autores demonstraram que a floculação da matéria orgânica dissolvida em ambientes estuarinos pode aumentar a sedimentação de complexos de metais orgânicos derivados de ecossistemas terrestres (Sholkovitz, 1978; Sholkovitz *et al.*, 1978; Wells *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 2002; Stolpe e Hassellöv, 2007; Biati *et al.*, 2010; Samani *et al.*, 2014; Heidari, 2019). Como visto na Figura 3, os dados de concentração total de metais-traço revelaram dois padrões de distribuição. O primeiro foi seguido por Ni, Pb e Cd, que apresentaram a mesma aparência dos níveis de matéria orgânica. Esses dados revelam a importância da matéria orgânica no acúmulo de metais pesados no Sistema Estuarino de Santos.

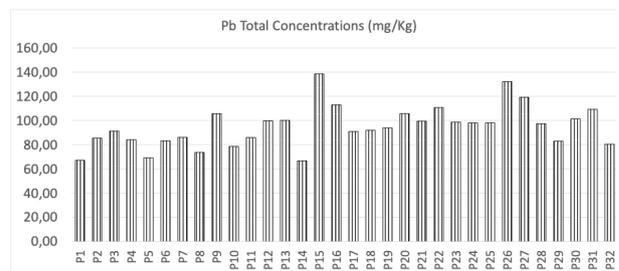
O segundo padrão, seguido por Zn e Cu, não seguiu o padrão de deposição promovido pela afinidade e concentração de matéria orgânica. A semelhança entre esses metais-traço e seu caráter aleatório sugeriram a atividade portuária como uma fonte em potencial para esses metais-traço. A mineração e o processamento de cobre são fundamentais para o desenvolvimento da infraestrutura. Como resultado, as áreas altamente industrializadas usam a contaminação atual de cobre de resíduos metalúrgicos (Wang *et al.*, 2015). Além disso, cobre e zinco são ingredientes ativos e estabilizadores em tintas antiincrustantes, respectivamente (Bighiu *et al.*, 2017)



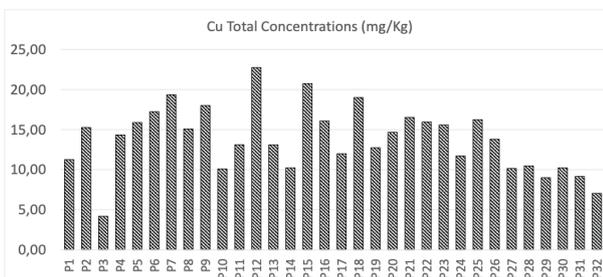
Concentrações totais de Zn (mg/kg)



Concentrações totais de Ni (mg/kg)



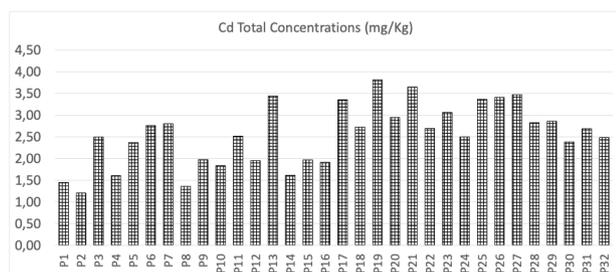
Concentrações totais de Pb (mg/kg)



Concentrações totais de Cu (mg/kg)

Tabela 1. Resultados do teste de Spearman

	Tamanho do grão fino	Mo (%)	Cu (Total)	Zn (Total)	Ni (Total)	Pb (Total)	Cd (Total)
Fração fina		0,392	0,453	0,470	-0,062	0,004	-0,213
Mo (%)	0,392		0,217	0,160	0,288	0,361	0,399
Cu (Total)	0,453	0,217		0,868	0,051	0,262	-0,020
Zn (Total)	0,470	0,160	0,868		0,051	0,257	-0,117
Ni (Total)	-0,062	0,288	0,051	0,051		0,546	0,384
Pb (Total)	0,004	0,361	0,262	0,257	0,546		0,407
Cd (Total)	-0,213	0,399	-0,020	-0,117	0,384	0,407	

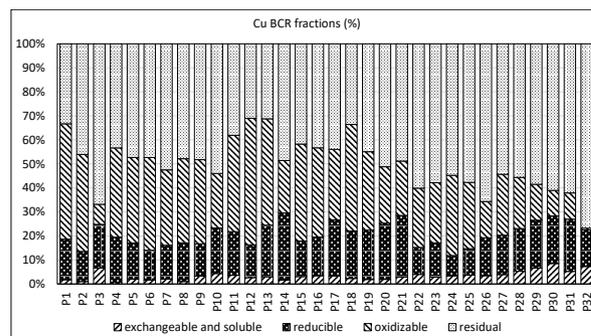


Concentrações totais de Cd (mg/kg)

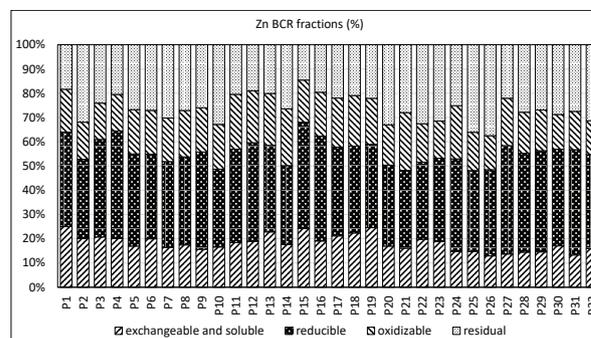
Figura 3. Concentrações totais de metais-traço

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise estatística. Segundo os dados obtidos, os fluxos hidrodinâmicos representam o principal parâmetro de distribuição para partículas flutuantes locais, uma vez que o tamanho do grão fino e a matéria orgânica têm uma correlação significativa. O mesmo pode ser dito para Cu e Zn, pois ambos os metais apresentaram correlações significativas com partículas de granulometria fina. Por outro lado, a matéria orgânica mostrou-se preponderante para o acúmulo de sedimentos de Cd e Pb.

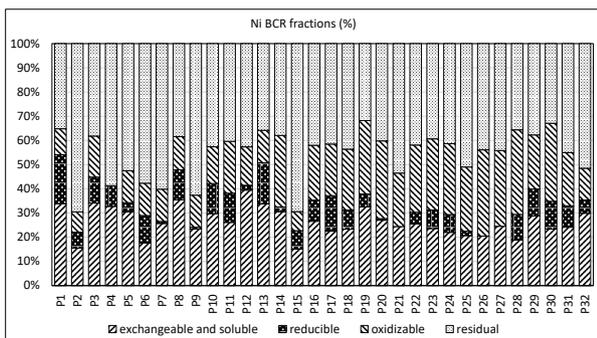
O fracionamento de metais-traço sedimentares reflete os processos de ligação de metais nos sedimentos. A dinâmica do fracionamento de metais nesses sedimentos resulta das diferenças entre cada fonte de metal e sua afinidade particular com matrizes ambientais e respostas físico-químicas específicas. Em geral, os metais provenientes de atividades humanas são apresentados nas frações potencialmente mobilizáveis, enquanto os metais derivados de fontes geológicas naturais estão nas frações residuais (Passos *et al.*, 2010).



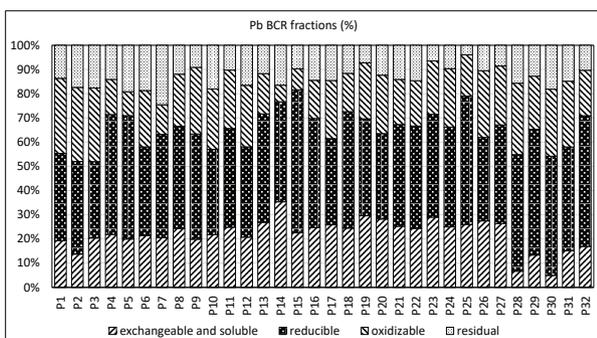
Frações de Cu BCR (%)
troçável e solúvel
redutível
oxidável
residual



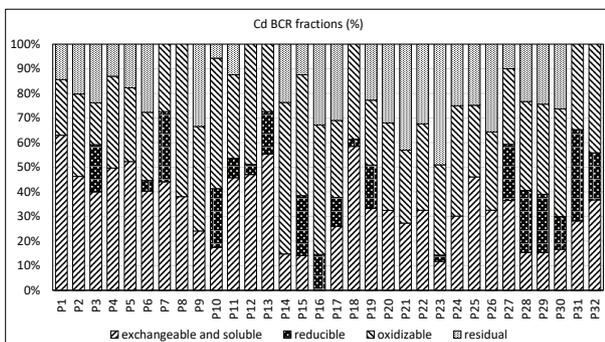
Frações de Zn BCR (%)
troçável e solúvel
redutível
oxidável
residual



Frações de Ni BCR (%)
 trocável e solúvel
 redutível
 oxidável
 residual



Frações de Pb BCR (%)
 trocável e solúvel
 redutível
 oxidável
 residual



Frações de Cd BCR (%)
 trocável e solúvel
 redutível
 oxidável
 residual

Figura 4. Frações de BCR de metais-traço estudadas

Este estudo mostrou que uma quantidade significativa de todos os metais estudados estava associada à fase não residual, indicando que todos os metais-traço são potencialmente biodisponíveis. Na fração não residual do sedimento,

a condição de especiação e a biodisponibilidade potencial dos metais-traço dependem principalmente da ligação desses elementos a partículas sólidas, de sua presença na forma iônica na coluna d'água ou de sua adsorção nas superfícies dos complexos minerais/matéria orgânica/micro-organismos do sedimento. Nesse sentido, os resultados mostraram que os metais-traço armazenados no fundo subaquático podem ser removidos do reservatório sedimentar por meio de mecanismos naturais ou antropogênicos. A primeira hipótese pode ser o resultado da variação das condições físico-químicas da coluna d'água (por exemplo, pH, potencial redox, matéria orgânica e salinidade) (Wu *et al.*, 2015) como resultado das oscilações da maré estuarina e da cunha salina. Por outro lado, o trabalho constante de dragagem necessário para manter as profundidades na bacia de evolução dos navios pode afetar a estabilidade dos sedimentos de fundo e, assim, remobilizar os poluentes depositados de volta à coluna d'água (Monte *et al.*, 2019). Assim, segundo o presente estudo, o Cd e o Pb, em especial, apresentaram menor associação com a fração mais estável.

Em corpos aquáticos, os metais-traço não residuais são transportados como elementos ou compostos dissolvidos, coloidais ou particulados associados a matrizes naturais disponíveis, como matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn (oxi-hidreto) e partículas de argila, que são onipresentes em ecossistemas aquáticos e apresentam uma alta capacidade de sorção de metais (Singh e Subramanian, 1984; Parker e Rae, 1998; Warren e Haack, 2001; Pokrovsky e Schott, 2002; Hasselöv e von der Kammer, 2008; Nystrand *et al.*, 2012). Segundo o presente estudo, a fase orgânica registrou onipresença para todos os metais-traço estudados como resultado da disponibilidade significativa da matéria orgânica em áreas estuarinas, onde a alta produtividade e a restrição de troca de água permitem seu acúmulo. Depois que a matéria orgânica entra no ambiente, ela produz complexos orgânicos de metais-traço devido à abundância de carboxila, hidroxila, amina e outros grupos reativos na superfície das partículas orgânicas, aumentando sua capacidade de adsorção (Kulikowska *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015). Alguns autores sugeriram que o cobre é capaz de formar complexos com a matéria orgânica (Manceau e Matynia, 2010; Moon e Peacock, 2012; Karlsson *et al.*, 2006) ou complexos ternários de matéria orgânica e minerais de cobre (Strawn e Baker, 2009). Assim, neste estudo, a análise de extração sequencial confirmou a matéria orgânica como uma importante matriz que imobiliza o cobre local. Os dados registrados no artigo sugeriram que a dinâmica da mobilidade de outros metais-traço estudada também está associada a altas concentrações de matéria orgânica, conforme mostra a Figura 4.

Do mesmo modo, Cu, Pb e Zn têm grande afinidade com o grupo funcional hidroxila disponível em superfícies minerais como caulinita, óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe e Al (Smith *et al.*, 1995). De acordo com Silveira *et al.* (2003), os

óxidos de ferro são os constituintes do solo mais relevantes para a retenção de metais pesados. A afirmação dos autores se aplica ao presente caso, exceto para Ni e Cd, metais-traço que registraram participação insignificante na fase redutível na maioria das estações de amostragem. Segundo Qion *et al.* (2020) e Ma *et al.* (2021), os minerais de sedimentos são os principais constituintes das matrizes de sedimentos sólidos, e os minerais de argila são os elementos de maior impacto nos sedimentos, que incluem principalmente minerais de silicato em camadas e matrizes de óxido cristalino e amorfo que influenciam significativamente a imobilidade e a difusão de metais-traço.

A fração mais perigosa dos metais traços permanece nas espécies iônicas livres, que são altamente móveis e facilmente biodisponíveis (Sunda e Lewis, 1978; Luoma, 1983). Neste estudo, essa fração demonstrou ser menos importante para o Cu. Os outros metais, por outro lado, registraram uma contribuição significativa da fração solúvel ou trocável.

CONCLUSÕES

Os metais pesados estão cada vez mais presentes no meio ambiente, representando riscos à saúde ecológica quando em concentrações anômalas. Suas concentrações totais não permitem a projeção dos efeitos potencialmente deletérios que esses elementos oferecem. Sua toxicidade está associada às características particulares de cada metal e às matrizes ligantes disponíveis no ambiente, uma vez que estas definirão a mobilidade dos metais-traço. Neste estudo, os metais estavam presentes em níveis não naturais na maioria das estações de amostragem. A matéria orgânica e o tamanho de grão fino, característicos de um ambiente estuarino, influenciaram diretamente a dinâmica da concentração de metais-traço nos sedimentos, especialmente para Pb, Cd e Ni. No caso específico de Zn e Cu, havia uma possível fonte de contaminação no porto. A maior fração dos metais estudados era não residual, potencialmente mobilizável em um ambiente em que a variação nos parâmetros físico-químicos da coluna de água é altamente variável, algo frequente em ambientes estuarinos. Mais estudos são necessários para avaliar os efeitos negativos dos metais no ecossistema estuarino de Santos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Companhia de Desenvolvimento de Maricá (CODEMAR) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores também agradecem à Prefeitura Municipal de Maricá pela infraestrutura e pelo apoio administrativo.

REFERÊNCIAS

- Adekunle, A.S., Odukoya, O.O., Ayenimo, J.G., Oyekunle, J.A.O., Doherty, W.O., Mamba B.B. & Akanni, M.S. (2012), "Removal of heavy metals from industrial effluents by water hyacinth (*Eichornia crassipes*)", *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 4, no. 11, pp. 203-2011, DOI: 10.5897/JECE12.037
- Aydinalp, C. & Marinova, S. (2003), "Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils", *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 12, no. 5, pp. 629-633.
- Azevedo Netto, A., Souza, P.F., Lima, L.S., Vieira, K.S., Delgado, J.F., Menezes, C.R., Neves, C.V, Baptista Neto, J.A. & Fonseca, E.M. (2022), "Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado", *Sistemas & Gestão*, vol. 17, no. 1, pp. 104-117, DOI: 10.20985/1980-5160.2022.v17n1.1790
- Barbier, E.B., Hacker, S.D., Kennedy, C., Koch, E.W., Stier, A.C., & Silliman, B.R. (2011), "The Value of Estuarine and Coastal Ecosystem Services", *Ecological Monographs*, vol. 81, no. 2, pp. 169-193, DOI: 10.1890/10-1510.1
- Biati, A., Karbassi, A.R., Hassani, A.H., Monavari, S.M. & Moattar, F. (2010), "Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing", *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 327-336, DOI: 10.1007/BF03326142
- Bighiu, M.A., Gorokhova, E., Almroth, B.C. & Wiklund, A.K.E. (2017), "Metal contamination in harbours impacts life-history traits and metallothionein levels in snails", *PLoS One*, vol. 12, no. 7, p. e0180157, DOI: 10.1371/journal.pone.0180157.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M. & Sholkovitz, E.R. (1977), "The mechanism of iron removal in estuaries", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 41, no. 9, pp. 1313-1324, DOI: 10.1016/0016-7037(77)90075-8
- Davies, C.A., Tomlinson, K. & Stephenson, T., (1991), "Heavy metals in river tees estuary sediments", *Environment Technology*, vol. 12, pp. 961-972.
- Davis, J.A. (1984), "Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, no. 4, pp. 679-691, DOI: 10.1016/0016-7037(84)90095-4 R.J.
- Davutluoglu, O.I., Seckin, G., Ersu, C.B., Yilmaz, T. & Sari, B. (2011), "Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey", *Journal of Environment Management*, vol. 92, no. 9, pp. 2250-2259.
- Duggan, M., Bayliss, P., & Burford, M.A. (2019), "Predicting the Impacts of Freshwater-Flow Alterations on Prawn (*Penaeus Merquiensis*) Catches", *Fisheries Research*, vol. 215, pp. 27-37, DOI: 10.1016/j.fishres.2019.02.013

- Eliku, T. & Leta, S. (2018), "Spatial and seasonal variation on physico-chemical parameters and heavy metals in Awash River Ethiopia", *Applied Water Science*, vol. 8, no. 6, p. 177, DOI: 10.1007/s13201-018-0803-e
- Forstner, U. & Wittmann, G.T.W. (1981), *Metal pollution in aquatic environment*, Springer Verlag, New York, 486 p.
- Galkus, A., Joksas, K., Stakeniene, R. & Lagunaviciene, L. (2012), "Heavy Metal Contamination of Harbor Bottom Sediments", *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 21, pp. 1583–1594.
- Gibbs, R.J. (1986), "Segregation of metals by coagulation in estuaries", *Marine Chemistry*, vol. 18, no. 2–4, pp. 149–159, DOI: 10.1016/0304-4203(86)90004-6
- Gillanders, B.M., Elsdon, T.S., Halliday, I.A., Jenkins, G.P., Robins, J.B., & Valesini, F.J. (2011), "Potential Effects of Climate Change on Australian Estuaries and Fish Utilising Estuaries: a Review", *Marine and Freshwater Research*, vol. 62, pp. 1115–1131, DOI: 10.1071/MF11047
- Gu, Y.G., & Gao, Y.P. (2021), "A new method for estimating sedimental integrated toxicity of heavy metal mixtures to aquatic biota: a case study", *Ecotoxicology*, vol. 30, no. 2, pp. 373–380, DOI: 10.1007/s10646-021-02346-0
- Guerra-García, J.M., & García-Gómez, J.C. (2004), "Polychaete assemblages and sediment pollution in a harbour with two opposing entrances", *Helgoland Marine Research*, vol. 58, pp. 183–191.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Du, C. & Chen, X. (2009), "Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, no. 2–3, pp. 922–930.
- Hassellöv, M. & von der Kammer, F. (2008), "Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems", *Elements*, vol. 4, no. 6, pp. 401–406, DOI: 10.2113/gselements.4.6.401
- Heidari, M. (2019), "Role of natural flocculation in eliminating toxic metals", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 76, no. 3, pp. 366–374, DOI: 10.1007/s00244-019-00597-x
- Ho, H.H. Swennen, R. & Van Damme, A. (2010), "Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Ha Long Bay, Vietnam", *Geologica Belgica*, vol. 13, no. 1-2, pp. 37–47
- Hortellani, M.A., Sarkis, J.E.S., Abessa, D.M.S. & Sousa, E.C.P.M. (2008), "Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente", *Química Nova*, vol. 31, no. 1, pp. 10–19.
- Iglesias I., Bio A., Bastos L. & Avilez-Valente P. (2021), "Estuarine hydrodynamic patterns and hydrokinetic energy production: The Douro estuary case study", *Energy*, vol. 222, p. 119972, DOI: 10.1016/j.energy.2021.119972.
- Impellitteri, C.A., Lu, Y., Saxe, J.K., Allen, H.E., & Peijnenburg, W.J.G.M. (2002), "Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils", *Environmental International*, vol. 28, no. 5, pp. 401–410.
- Izegaegbe, J., Vivier, L., & Mzimela, H. (2020), "Macrobenthic Community Structure of the Mhlathuze Estuary, a Permanently Open Estuarine Embayment in KwaZulu-Natal, South Africa", *African Journal of Aquatic Science*, vol. 45, no. 1-2, pp. 95–107, DOI: 10.2989/16085914.2020.1719818
- Karlsson, T., Persson, P. & Skyllberg, U. (2006), "Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures", *Environmental Science Technology*, vol. 40, pp. 2623–2628
- Kotzé, P. (2016), "Protecting Nature's Nurseries - Study Highlights Importance of Natural Flow to Estuaries", *The Water Wheel*, vol. 15, no. 4, pp. 12–16.
- Kulikowska, D., Gusiatin, Z.M., Bulkowska, K. & Kierklo, K. (2015), "Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil", *Chemosphere*, vol. 136, pp. 42–49
- Luoma, S.N. (1983), "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms — a review", *Science of The Total Environment*, vol. 28, no. 1-3, pp. 1–22, DOI: 10.1016/S0048-9697(83)80004-7
- Ma, C., Ci, K., Zhu J., Sun, Z., Liu, Z., Li X., Zhu Y., Tang, C., Wang, P. & Liu Z. (2021), "Impacts of exogenous mineral silicon on cadmium migration and transformation in the soil-rice system and on soil health", *Science of The Total Environment*, vol. 759, p. 143501.
- Manceau, A. & Matynia, A. (2010), "The nature of Cu bonding to natural organic matter", *Acta Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, no. 9, pp. 2556–2580.
- Monte, C. do N., Rodrigues, A.P. de C, de Freitas, A.R., Freire, A.S., Santelli, R.E., Braz, B.F. & Machado, W. (2019), "Dredging impact on trace metal behavior in a polluted estuary: a discussion about sampling design", *Brazilian Journal of Oceanography*, vol. 67, DOI: 10.1590/S1679-87592019022706701
- Moon, E.M. & Peacock, C.L. (2012), "Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 92, pp. 203–219.
- Nystrand M.I., Österholm P., Nyberg M.E., Gustafsson J.P. (2012), "Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity", *Applied Geochemistry*, vol. 27, pp. 906–916, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2012.01.009
- Okoro, H.K., Fatoki, O.S., Adeloka, F.A., Ximba, B.J. & Synam, R.G. (2012), "A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments", *Journal of Environmental Anal Tox*, vol. 1, no. 3, pp. 1–9.

- Parker J.C. & Rae J.E. (1998), *Environmental Interactions of Clays*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 271 p.
- Passos, E. de A., Alves, J.C., dos Santos, I.S., Alves, J. do P.H., Garcia, C.A.B. & Spinola Costa, A.C. (2010), "Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis", *Microchemical Journal*, vol. 96, no. 1, pp. 50-57.
- Passos, E.A., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B. & Costa, A.C.S. (2011), "Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 22, no. 5, pp. 828-835.
- Pinto, R., & Marques, J.C. (2015), "Ecosystem Services in Estuarine Systems: Implications for Management," in Chicharo, L., Müller, F. & Fohrer, N., *Ecosystem Services and River Basin Ecohydrology*, Dordrecht, NL, Springer, DOI: 10.1007/978-94-017-9846-4_16
- Pokrovsky, O.S. & Schott, J. (2002), "Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia)", *Chemical Geology*, vol. 190, no. 1-4, pp. 141-179, DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00115-8
- Prabhakaran, P., Ashraf, M. A., & Aqma, W. S. (2016), "Microbial stress response to heavy metals in the environment", *RSC Advances*, vol. 6, no. 111, pp. 109862–109877, DOI: 10.1039/C6RA10966G
- Pye, K. & Blott, S.J. (2004), "Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry", *Forensic Science International*, vol. 144, no. 1, pp. 19-27.
- Qin, C., Yuan, X., Xiong, T., Tan, Y.Z. & Wang, H. (2020), "Physicochemical properties, metal availability and bacterial community structure in heavy metal-polluted soil remediated by montmorillonite-based amendments", *Chemosphere*, vol. 261, p. 128010
- Relic, D., Dordevic, D., Popovic, A., Jadranin, M. & Polic, P. (2010), "Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone", *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 171, pp. 229-248.
- Rosado, D., Usero, J., & Morillo, J. (2016a). Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary", *Chemosphere*, vol. 153, pp. 10–17.
- Rosado, D., Usero, J., & Morillo, J. (2016b), "Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain)", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 102, pp. 65–71.
- Sahara, E., Widihati, I.A.G & Putra, I.G.D. (2015), "Fraksinasi dan bioavailabilitas logam berat Fe dan Mn pada sedimen di Pelabuhan Benoa", *Journal Kimia (Journal of Chemistry)*, vol. 9, pp. 124–31
- Samani, A.R.V., Karbassi, A.R., Fakhraee, M., Heidari, M., Vaezi, A.R. & Valikhani, Z. (2014), "Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater", *Desalination Water Treatment*, vol. 55, no. 4, pp. 926-934, DOI: 10.1080/19443994.2014.920730
- Sholkovitz, E.R. (1978), "The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing", *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 41, no. 1, pp. 77-86, DOI: 10.1016/0012-821X(78)90043-2
- Sholkovitz, E.R., Boyle, E.A. & Price N.B. (1978), "The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing", *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 40, pp. 130-136, 10.1016/0012-821X(78)90082-1
- Silveira, M. L. A., Alleoni, L. R. F., & Guilherme, L.R.G. (2003), "Biosolids and heavy metals in soils", *Scientia Agricola*, vol. 60, no. 4, pp. 793–806. DOI: 10.1590/S0103-90162003000400029
- Singh S.K., Subramanian, V. & Gibbs, R.J. (1984), "Hydrous Fe and Mn oxides – scavengers of heavy metals in the aquatic environment", *Critical Reviews in Environmental Control*, vol. 14, no. 1, 1984), pp. 33-90, DOI: 10.1080/10643388409381713
- Smith, A., Means, L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C., Tixier Jr., J.S., Brauning, E., Gavaskar, R. & Royer, M.D. (1995), *Remedial Options for Contaminated Sites*, CRC, Boca Raton, FL.
- Stolpe, B. & Hassellöv, M. (2007), "Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no. 13, pp. 3292-3301, DOI: 10.1016/j.gca.2007.04.025
- Strawn, D.G. & Baker, L.L. (2009), "Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy", *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 10, pp. 2813-2821
- Sun, T., Zhang, H., Yang, Z., & Yang, W. (2015), "Environmental Flow Assessments for Transformed Estuaries", *Journal of Hydrology*, vol. 520, pp. 75–84. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2014.11.015
- Sunda, W.G. & Lewis, J.A.M. (1978), "Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to unicellular alga, *Monochrysis lutheri* Limnol", *Limnology and Oceanography*, vol. 23, no 5, pp. 870-876, DOI: 10.4319/lo.1978.23.5.0870
- Tarnawski, M., & Baran, A. (2018), "Use of chemical indicators and bioassays in bottom sediment ecological risk assessment", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI: 10.1007/s00244-018-0513-2.
- Turner A., Martino M. & Le Roux, S.M. (2002), "Trace metal distribution coefficients in the Mersey Estuary, UK: evidence for salting out of metal complexes", *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no 21, pp. 4578-4584, DOI: 10.1021/es020075y

- Vermeiren, P., & Sheaves, M. (2014), "Predictable Habitat Associations of Four Crab Species across the Low Intertidal Landscape of a Tropical Estuary over Time", *Estuaries and Coasts*, vol. 38, no. 1, pp. 285–295, DOI: 10.1007/s12237-014-9799-0
- Wang, Z., Wang, Y., Chen, L., Yan, C., Yan, Y., & Chi, Q. (2015), "Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indicators and multivariate statistical approaches", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 99, pp. 43–53.
- Warren, L.A. & Haack, E.A. (2001), "Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments", *Earth-Science Reviews*, vol. 54, no. 4, pp. 261-320, DOI: 10.1016/S0012-8252(01)00032-0
- Wells, M.L., Smith, G.J. & Bruland, K.W. (2000), "The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI", *Marine Chemistry*, vol. 71, no. 1-2, pp. 143-163, DOI: 10.1016/S0304-4203(00)00046-3
- Wolińska, A., Banach, A., Szafranek-Nakoneczna, A., Stępniewska, Z., & Błaszczuk, M. (2018), "Easily degradable carbon - an indicator of microbial hotspots and soil degradation", *International Agrophysics*, vol. 32, pp. 123–131.
- Wu, G., Pan, L., Wei, Q. & Guo, L. (2015), "Decreased mobility of heavy metal in Haihe River sediments: the possible role of tide gate", *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 157, pp. 92–99
- Wu, Y., Bao, H., Unger, D., Herbeck, L.S., Zhu, Z., Zhang, J., Jennerjahn, T.C. (2013), "Biogeochemical behaviour of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China", *Continental Shelf Research*, vol. 57, pp. 32–43.
- Yi, J., Lo, L.S.H., Liu, H., Qian, P.Y. & Cheng, J. (2021), "Study of Heavy Metals and Microbial Communities in Contaminated Sediments Along an Urban Estuary", *Frontiers in Marine Science*, vol. 8, pp. 741912, DOI: 10.3389/fmars.2021.741912
- Zaaboub, N., Oueslati, W., Helali, M.A., Abdeljaouad, S., Huertas, J.F., Galindo, A.L. (2014), "Trace elements in different marine sediment fractions of the Gulf of Tunis (Central Mediterranean Sea)", *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 26, pp. 1–12.
- Zhang, M., Cui, B., Zhang, Z., & Jiang, X. (2016b), "Salinity-oriented Environmental Flows for keystone Species in the Modaomen Estuary, China", *Frontiers of Earth Science*, vol. 11 no. 4, pp. 670–681, DOI: 10.1007/s11707-016-0609-9
- Zhong, X.L., Zhou, S.L., Zhu, Q. & Zhao, Q.G. (2011), "Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta-a case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 198, pp. 13-21.
- Zhou, S., Chen, S., Yuan, Y. & Lu, Q. (2015), "Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity", *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1-9.

Recebido: 2 jun. 2023

Aprovado: 2 jun. 2023

DOI: 10.20985/1980-5160.2023.v18n1.1884

Como citar: Delgado, J.F., Lima, L.S., Vieira K., Baptista Neto, J.A., Fonseca, E.M. (2023). Extração sequencial BCR para frações geoquímicas e avaliação de Zn, Ni, Cd, Cu e Pb nos sedimentos costeiros no Complexo Portuário de Santos, Sudeste do Brasil. *Revista S&G* 18, 1. <https://revistasg.emnuvens.com.br/sg/article/view/1884>