

**DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM DOIS ESTUÁRIOS COM DIFERENTES  
GRAUS DE ANTROPIZAÇÃO: SANTOS - SÃO VICENTE E CANANÉIA, SÃO  
PAULO**

**PAULA ISABELLE GOMES CHAGAS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2020

## FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

C433 Chagas, Paula Isabelle Gomes.

DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM DOIS ESTUÁRIOS COM DIFERENTES GRAUS DE ANTROPIZAÇÃO: SANTOS-SÃO VICENTE E CANANÉIA, SÃO PAULO / Paula Isabelle Gomes Chagas. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2020.

62 f. : il.

Bibliografia: 51 - 62.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2020. Orientadora: Cristina Maria Magalhaes de Souza.

1. Arsênio. 2. Sedimento. 3. Estuário. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 577

**DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM DOIS ESTUÁRIOS COM DIFERENTES  
GRAUS DE ANTROPIZAÇÃO: SANTOS - SÃO VICENTE E CANANÉIA, SÃO  
PAULO**

**PAULA ISABELLE GOMES CHAGAS**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
das exigências para a obtenção do título de  
Mestra em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães de Souza

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Silva Azevedo

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO – 2020

**DISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM DOIS ESTUÁRIOS COM DIFERENTES  
GRAUS DE ANTROPIZAÇÃO: SANTOS - SÃO VICENTE E CANANÉIA, SÃO  
PAULO**

**PAULA ISABELLE GOMES CHAGAS**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
das exigências para a obtenção do título de  
Mestra em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em: 19/02/2020

Banca Examinadora:

Lígia Macabu Ribas

Dr.<sup>a</sup> Lígia Macabu Ribas (Brasil Port. Porto do Açu) (Titular Externo)

Marcelo Gomes de Almeida

Dr. Marcelo Gomes de Almeida - LCA/CBB/UENF (Titular Interno)

Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza

Dr.<sup>a</sup> Annaliza Carvalho Meneguelli de Souza — LCA/CBB/UENF (Titular Interno)

Cristina Maria Magalhães de Souza

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães de Souza — LCA/CBB/UENF (Orientadora)

“A ciência serve para nos dar uma ideia de quão  
extensa é a nossa ignorância”

**- Félicité Robert de Lamennais**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu todo o processo desta fase acadêmica na minha vida, estando comigo nas lutas e nas vitórias, me dando forças pra chegar até aqui.

Agradeço a UENF, ao Programa de Pós-Graduação e Ecologia e Recursos Naturais, e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela primorosa infraestrutura.

Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães de Souza pela oportunidade, pela orientação singular e por todo o conhecimento transmitido a mim. Acrescento grande estima a sua compreensão nos momentos difíceis e garanto permanência em minha memória.

Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Juliana Silva Azevedo pela coorientação e concedimento das amostras.

Agradeço ao Inácio A. Pestana pelo imenso suporte, direcionamento e conhecimento compartilhado, sua presença foi essencial principalmente nas etapas finais.

Agradeço ao Marcelo G. de Almeida que me preparou no estágio precedente e continuou a me auxiliar nas etapas analíticas. Amplio este agradecimento ao Diogo, Bráulio e Alcemir que tanto auxiliaram nas análises laboratoriais.

Agradeço ao Lucas Azevedo por todo auxílio. A ele, Luíza, Layra, Lívia, Ralph e Edson pela amizade e companhia neste percurso.

Também agradeço a minha família pelo apoio aos meus estudos do início ao fim, ao meu noivo Alexandre por tanto incentivo e alento, e aos demais amigos por serem presentes.

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
ESTE ESTUDO.....	XIII

### 1. Introdução geral

1.1. Arsênio .....	14
1.2. Arsênio em ecossistemas aquáticos .....	15
1.3. Dinâmica de arsênio em sedimentos estuarinos .....	17
1.4. Toxicidade e biodisponibilidade .....	19
1.5. As no Brasil e América Latina .....	21

//-----//-----//-----//-----//

### *Artigo*

<b>1. Introdução .....</b>	<b>26</b>
<b>2. Metodologia .....</b>	<b>28</b>
2.1. Áreas de estudo .....	28
2.2. Amostragem .....	29
2.3. Análises Químicas .....	31
2.4. Análises Estatísticas .....	31
2.5. Avaliação do risco de exposição .....	32
<b>3. Resultados .....</b>	<b>32</b>
<b>4. Discussão .....</b>	<b>40</b>
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>48</b>
<b>6. Agradecimentos .....</b>	<b>48</b>
<b>7. Material Suplementar .....</b>	<b>49</b>

//-----//-----//-----//-----//

<b>2. Considerações Finais .....</b>	<b>50</b>
<b>3. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ANOVA** – Análise de Variância

**As** – Arsênio

**ATSDR** – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

**CAPES** – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

**CCME** – Canadian Council of Ministers of the Environment

**CNPq** – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CONDESB** – Conselho do Desenvolvimento de São Paulo

**FAPERJ** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

**HCl** – Ácido Clorídrico

**HNO<sub>3</sub>** – Ácido Nítrico

**ICP-AES** – Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

**LCA** – Laboratório de Ciências Ambientais

**MPS** – Material Particulado em Suspensão

**UENF** – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

**UNIFESP** – Universidade Federal de São Paulo

**WHO** – World Health Organization



## LISTA DE TABELAS

*Artigo*

<b>Tabela 1:</b> Pontos analisados de cada local, ano e estação .....	<b>30</b>
<b>Tabela 2:</b> Razão do As pseudo-total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) obtidos neste estudo pelos limites estabelecidos para arsênio pelo CCME (2002) e CONAMA (2012). Valores maiores que 1,0 indicam que os dados obtidos se encontram acima do respectivo limite internacional e nacional estabelecido. Valores menores que 1,0 indicam que os dados obtidos se encontram abaixo do limite internacional e nacional estabelecido.....	<b>36</b>
<b>Tabela 3:</b> Arsênio total em Cananéia e Santos (SP) em comparação com estudos de outros anos nas mesmas áreas ou áreas circunvizinhas .....	<b>42</b>
<b>Tabela 4:</b> Valores de arsênio pseudo-total e suas razões com TEL e PEL (CCME, 2002) no cenário latino.....	<b>46</b>

## LISTA DE FIGURAS

### Artigo

**Figura 1:** Localização dos pontos de coleta de sedimento em Cananéia (A) e Santos-São Vicente (B). Áreas urbanizadas estão representadas de marrom, os nomes das cidades estão em marrom claro e os pontos de coleta estão representados pelos círculos pretos numerados de acordo com a Tabela 1. As subáreas estão representadas em branco. Ambos os locais de coleta estão localizados no estado de São Paulo no Brasil (Material Suplementar 1).....**30**

**Figura 2:** Dinâmica temporal e espacial da concentração de arsênio pseudo-total e móvel. Letras minúsculas diferentes identificam diferenças estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ) derivadas do teste de Tukey. As distâncias entre os valores do eixo y foram log-transformados para atender as premissas da ANOVA.....**34**

**Figura 3:** Dinâmica temporal e espacial do percentual da fração móvel de arsênio. Letras minúsculas diferentes identificam diferenças estatisticamente significantes ( $p = 0,05$ ) derivadas do teste de Tukey. As distâncias entre os valores do eixo y foram log-transformados para atender as premissas da ANOVA.....**35**

**Figura 4:** Variação espacial das concentrações de arsênio pseudo-total nos pontos de amostragem do porto de Santos e Cananéia (Ver Figura 1). A única diferença estatística detectada foi entre o Trapandé Bay no inverno com o Santos Canal também no inverno ( $p = 0.0353965$ ).....**37**

**Figura 5:** Associação das concentrações pseudo-total de As com o conteúdo de argila do sedimento (Azevedo *et al.*, 2011). A – Cananéia verão; B – Cananéia inverno; C – Santos-São Vicente Verão; D – Santos-São Vicente inverno. Os sombreados azul claro e azul escuro indicam os intervalos de predição e confiança de 95% dos

modelos. As distâncias entre os valores do eixo x dos quadros (A) e (C) foram log-transformados para atender as premissas da regressão.....**38**

**Figura 6:** Associação das concentrações pseudo-total de As com o conteúdo de matéria orgânica do sedimento (Azevedo *et al.*, 2011). A – Cananéia verão; B – Cananéia inverno; C – Santos-São Vicente Verão; D – Santos-São Vicente inverno. Os sombreados azul claro e azul escuro indicam os intervalos de predição e confiança de 95% dos modelos. As distâncias entre os valores do eixo x do quadro (A) foram log-transformados para atender as premissas da regressão.....**39**

## RESUMO

A primeira posição no rank de prioridade de substâncias tóxicas da “Agency for Toxic Substances and Disease Registry” é ocupada pelo elemento-traço arsênio (As), que em ambientes estuarinos tende a se associar predominantemente no sedimento, podendo ser remobilizado e disponibilizado para o ecossistema. Por isso, esse estudo buscou compreender a dinâmica geoquímica do elemento nesse ecossistema ao abordar as características do As, seu comportamento nos corpos hídricos e sua disponibilidade. Para tanto, foi determinada a concentração pseudo-total e móvel de arsênio em sedimento proveniente de estuários sob diferentes pressões antrópicas: Santos – SP, com forte polo industrial e portuário, e Cananéia – SP, mais preservada. Esperava-se, então, que a área de Santos por ser mais antropizada apresentasse maiores valores de As pseudo-total e maior razão percentual de As móvel em comparação com Cananéia, mas foram encontrados valores similares, com um aumento em Cananéia (15% em 2005 e 21% em 2006;  $p = 0,0180$ ) e diferença significativa entre áreas apenas em 2005 (21% em Santos e 15% em Cananeia;  $p = 0,0219$ ). A relação da concentração de As pseudo-total com o conteúdo de matéria orgânica do sedimento foi significativa apenas no verão, negativa em Cananeia e positiva em Santos. Já em relação ao conteúdo de argila, a concentração de As apresentou uma associação positiva em Cananeia, e negativa em Santos. Na avaliação de exposição realizada a partir da comparação dos resultados de arsênio obtidos com o TEL e PEL correspondente, viu-se que que ambas as áreas ofertam baixa probabilidade de efeitos tóxicos negativos, com valores superiores a TEL em Cananéia (3,57 a 6,06) e Santos (3,41 a 4,68) e inferiores ou próximos a PEL em Cananéia (0,62 a 1,05) e Santos (0,59 a 0,81), independente das atividades antrópicas. Portanto, Santos não pôde ser considerada mais contaminada em relação a Cananéia, local que também pode ter fonte de contaminação difusa.

**Palavras-chave:** Arsênio, sedimento, estuário.

## ABSTRACT

Arsenic (As) is in the leadership in the toxic substance's priority ranking of the Agency for Registration of Toxic Substances and Diseases. In estuaries, it tends to be predominantly associated with sediment and can be mobilized and become available to the ecosystem. Therefore, this study sought to understand the geochemical dynamics of the As in this ecosystem by studying the characteristics of the element, its behavior in water, its availability, exposure level and case studies. All of this to support the evaluation of the level of arsenic exposure in sediment from estuaries with different anthropic pressures (Santos - SP, with strong presence of industry and seaport, and Cananéia - SP, preserved place), since the element can be released into the environment from natural sources (example: weathering of rocks) or anthropogenic sources (example: industrial and port activities). So, it was expected that Santos, because of anthropization, had higher values of pseudo-total As and higher percentage ratio of mobile As compared to Cananéia, but similar values were found, with an increase in Cananéia (15% at 2005 and 21% at 2006;  $p = 0,0180$ ) and significant difference in 2005 (21% at Santos and 15% at Cananéia;  $p = 0,0219$ ). The relationship between the concentration of pseudo-total and the organic matter in sediment was significant only in the summer, negative in Cananéia and positive in Santos. Regarding the clay content, a concentration of As shows a positive association in Cananéia, and a negative one in Santos. In the evaluation of exposure level by comparing the arsenic results with the corresponding TEL and PEL, it was found that both areas offer low probability of negative toxic effects, with values above TEL in Cananéia (3.57 to 6.06) and Santos (3.41 to 4.68), and lower than PEL in Cananéia (0.62 to 1.05) and Santos (0,59 to 0.81), regardless of anthropic activities. Therefore, Santos could not be considered more contaminated in relation to Cananéia, area that may also have a source of diffuse contamination.

**Keywords:** Arsenic, sediment, estuary.

## **ESTE ESTUDO**

Essa dissertação é formada por (1) uma introdução geral, onde são abordados aspectos importantes a respeito do As e sua geoquímica em estuários (2), um artigo científico em que é avaliada a concentração de arsênio na fração móvel e total de dois estuários com diferentes graus de antropização em São Paulo e (3) considerações finais sobre a dinâmica de arsênio em ambientes aquáticos.

## 1. Introdução geral

### 1.1. Arsênio

O arsênio (As) é um elemento químico classificado como metaloide, por possuir propriedades entre os metais e ametais (Souza, 2018). Amplamente distribuído no planeta, é considerado o 47º elemento mais abundante na crosta terrestre (0,0006% e concentração média de  $2,5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) com elevada capacidade de se associar a outros elementos (Rosa, 2011; Santos, 2016; Souza, 2018).

A toxicidade deste metaloide é bem conhecida desde o império romano, quando o arsenólito (trióxido de As) era usado como veneno (Kim *et al.*, 2016). O ametal se enquadra na classificação de elementos-traço, que é definida por se apresentar na natureza em baixas concentrações (valor médio entre 1 e  $10^{-10} \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) e oferecer grande risco aos ambientes, principalmente os aquáticos, por seu potencial acumulativo na biota (Farias, 2012; Souza *et al.*, 2015).

Sua fonte primária são os minerais existentes na crosta terrestre (Pereira *et al.*, 2007), embora sua dispersão tem sido muito acentuada como consequência das atividades humanas. Essas atividades podem ser responsáveis pela modificação da geoquímica dos ambientes aquáticos ao se tornarem mais redutores e ricos em matéria orgânica e sulfeto como consequência da eutrofização, o que favorece a retenção de arsênio nesses ambientes (Viana *et al.*, 2009).

De modo geral, o As é liberado de fontes naturais por meio do intemperismo de rochas sulfetadas, dessorção de óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, lixiviação de rochas vulcânicas, jazidas de minério sulfetadas, fluidos geotérmicos e exalações vulcânicas (Bhattacharya *et al.*, 2002; Gonçalves *et al.*, 2007; Bundschuh *et al.*, 2012).

Já em relação às fontes antrópicas, destacam-se as aplicações na indústria como os conservantes de madeira, atividades de mineração e fundição de minério, queima de combustíveis fósseis, fabricação de vidro, composição de fertilizantes, pesticidas, herbicidas e desfolhantes (Barra *et al.*, 2000; Reynolds, 2010; Wang *et al.*, 2014).

No ambiente, aproximadamente 20 espécies químicas deste elemento podem ser encontradas e se diferem pela mobilidade e toxicidade. As espécies inorgânicas, arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) e arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), são as formas mais comuns e também as mais

tóxicas (Wang *et al.*, 2014). Comparativamente às formas orgânicas, Mabuchi *et al.* (1980) afirmam que os compostos inorgânicos superam a toxicidade das espécies metiladas (MMAA e DMAA) em 100 vezes, acrescentando que, entre os inorgânicos, a espécie arsenito é 60 vezes mais tóxica que o arsenato, além de mais solúvel e biodisponível. Os estados de oxidação mais comuns,  $As^{3+}$  (arsenito) e  $As^{5+}$  (arsenato) (Farias, 2012) são, respectivamente, característicos de ambientes predominantemente reduzidos (águas subterrâneas) e oxidados (águas superficiais), apresentando este último, maior mobilidade (Viana, 2013; Khosravi *et al.*, 2019).

## 1.2. Arsênio em ecossistemas aquáticos

Nos ecossistemas aquáticos, o arsênio pode ser distribuído entre os compartimentos abióticos (ex: material particulado e sedimento) e bióticos (ex: peixes) e, embora haja variações da concentração do elemento de acordo com a região geográfica, há um destaque para a alta concentração de As no sedimento marinho (Barra *et al.*, 2000; Mandal e Susuky, 2002; Mamindy-Pajany *et al.*, 2013).

A capacidade de acumulação do compartimento sedimentar relativa a elementos de elevada toxicidade como o arsênio representa uma ameaça em potencial à biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (de Oliveira e Marins, 2011). Aproximadamente 90% do arsênio encontrado nos ecossistemas aquáticos superficiais encontram-se associados ao material particulado e principalmente aos sedimentos (Wei *et al.*, 2016; Khosravi *et al.*, 2019), que têm a capacidade de acumular compostos orgânicos e inorgânicos, além de poderem ser utilizados para avaliar o histórico de contaminação do ambiente aquático. Sendo assim, o compartimento sedimentar é o principal reservatório do As (Soares, 2015; Cheng *et al.*, 2019).

Pode-se dizer que a dinâmica deste elemento no meio hídrico é regulada pela sua adsorção e/ou dessorção aos minerais, que são as partículas em que o As apresenta preferência em associar-se, cuja interação pode ser potencializada pela matéria orgânica presente na superfície destes minerais (Smendley e Kinniburgh, 2002). Além disso, o As tem maior afinidade para partículas mais finas – silte e argila, do que para partículas mais grossas – areia (Mudroch e Macknight, 1997).



Nesta dinâmica, os contaminantes acumulados no sedimento podem ser remobilizados por meio de alterações nos fatores físico-químicos (ex: redução no pH), da ação de organismos bentônicos (ex: bioturbação) ou por fatores antropogênicos (ex: dragagem) (Mukwaturi e Lin, 2015).

A remobilização também está relacionada ao ciclo do Fe, onde em ambientes anóxicos, a liberação de arsênio na água é controlada pela redução/dissolução dos óxidos de  $Fe^{3+}$  (Mamindy-Pajany *et al.*, 2013), considerados eficientes superfícies de adsorção para o As nos ambientes aquáticos (Costa *et al.*, 2017). Em condições de oxidação do ferro, as espécies de As podem formar complexos fortes com hidróxidos de ferro (Mamindy-Pajany *et al.*, 2013). Nesse contexto, os sedimentos por serem capazes de disponibilizar matrizes eficientes para a co-precipitação do As, podem atenuar a toxicidade de águas superficiais contaminadas com espécies químicas desse elemento (Santos, 2016).

Neste processo, outros fatores físico-químicos importantes são o pH e o potencial redox –  $E_h$  (De Oliveira e Marins, 2011). O pH baixo no meio aquático limita a adsorção de As e favorece a sua solubilização (de Souza *et al.*, 2018); a presença de fosfato também diminui a adsorção do metalóide, enquanto o nitrato aumenta (Khosravi *et al.*, 2019). Além disso, em ambientes sulfídricos, o As pode adsorver ou co-precipitar com a pirita ou formar minerais sulfídricos de  $As^{3+}$  (Mamindy-Pajany *et al.*, 2013).

A remobilização sedimentar também permite que as espécies químicas de As atinjam a coluna d'água afetando diretamente sua qualidade, tornando-as biodisponíveis para o meio aquático. Além disso, o As em sedimento é uma ameaça para as espécies bentônicas (Mamindy-Pajany *et al.*, 2013), que compreendem os organismos que têm como hábitat o fundo dos corpos hídricos (Maciel *et al.*, 2015). Com isso, favorecem a entrada e saída do As no sedimento pela escavação, ingestão, excreção e respiração, além da capacidade de alteração química do contaminante, diminuindo ou aumentando sua toxicidade (Riedel *et al.*, 1989).

A interação entre estes organismos com a água e o sedimento é tão expressiva, que muitos estudos ambientais, como o de Maciel *et al.* (2015), Pimenta *et al.* (2016) e dos Santos e de Melo (2017) utilizam os organismos bentônicos como indicadores de qualidade e da presença de contaminantes nos compartimentos abióticos citados,

já que o arsênio presente nos compartimentos aquáticos afeta diretamente estes organismos (Kim *et al.*, 2018).

Portanto, a interação água-sedimento corresponde a um ciclo ativo do arsênio em sistemas aquáticos, cujos processos de adsorção/dessorção do ametal neste contexto são cruciais para compreender a participação do arsênio em todo o ciclo biogeoquímico (Mamindy-Pajany *et al.*, 2013).

### 1.3. Dinâmica de arsênio em sedimentos estuarinos

Estuários são ambientes bastante sensíveis a variações bióticas ou abióticas, onde pequenas alterações no equilíbrio do ecossistema o levam à degradação (Severino-Rodrigues *et al.*, 2018). Apesar dessa sensibilidade e necessidade de preservação, sua geomorfologia e hidrodinâmica favorece o assentamento humano e a formação das grandes cidades acomodando atividades industriais e portuárias que propiciam o aumento das concentrações de arsênio no ecossistema (Kim *et al.*, 2016).

Como este ambiente é composto pelo encontro da água dos rios com a água do mar, a presença de nutrientes orgânicos e inorgânicos é elevada favorecendo a alta produção primária e secundária, e grande diversidade biológica (Brandini *et al.*, 2016). O gradiente físico-químico observado entre rios-estuários asseguram a deposição de material particulado e de seus componentes associados, retendo os poluentes na plataforma continental (de Amorim, 2012; Kim *et al.*, 2016; Moreira *et al.*, 2019).

Este gradiente físico-químico é regido por variações temporais e espaciais contínuas, com alterações graduais da salinidade (com interferência do regime das marés), turbidez, pH, quantidade de nutrientes e oxigênio dissolvido, além da composição sedimentar (de Amorim, 2012). Esses parâmetros influenciam a dinâmica estuarina e os processos de transporte e mistura em seu interior, afetando a distribuição de elementos-traço entre as diferentes fases: dissolvida, associada ao material particulado em suspensão (MPS) ou depositado no sedimento e, portanto, controlando as reações biogeoquímicas dos elementos (de Oliveira e Marins, 2011).

O aporte de elementos-traço para os estuários se dá majoritariamente pela associação ao material particulado em suspensão, dissolvidos na coluna d'água dos rios e ainda por deposição atmosférica. Durante a mistura de águas promovida ao

longo do gradiente rio-estuário, o arsênio pode apresentar um comportamento conservativo (ter sua concentração diluída com aumento da influência marinha) ou não-conservativo (apresentar desvios positivos ou negativos dessa diluição esperada), devido aos processos hidrodinâmicos, sedimentológicos ou biológicos, como a difusão, coprecipitação, ou ainda pode estar relacionado a transferências de As da fase dissolvida para a particulada (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996; Mandal *et al.*, 2016).

Nessa fase particulada, o ametal associado às partículas sólidas em suspensão pode se depositar no sedimento (remoção da coluna d'água) através de processos de adsorção, floculação e sedimentação, frequentemente sendo este o seu destino final. Todavia, com a ressuspensão sedimentar, o As pode ser remobilizado para a coluna d'água (adição na coluna d'água) pelas mudanças das variáveis hidrogeoquímicas que estão fortemente ligadas às variações de maré (de Oliveira e Marins, 2011), além da redução do pH, ação dos organismos bentônicos e dragagem (Mukwaturi e Lin, 2015). Esta remobilização favorece a bioacumulação nos organismos aquáticos, o que gera maior atenção para a possibilidade de um impacto ecológico (Garcia-Ordiales, 2018).

A dinâmica de elementos traço em estuários também está diretamente relacionada a processos diagenéticos e geoquímicos, já que os minerais contendo Fe e Mn são ligantes importantes para a mobilidade do contaminante. A incorporação de As em pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e sulfetos voláteis ácidos (AVS) são comumente propostos como mecanismos diagenéticos que antecedem a remoção de As nos poros da água, geralmente ocorrendo perto da camada limite redox, conhecida como zona sulfídrica (Sá *et al.*, 2015).

Além desses processos geoquímicos, a presença de manguezal em estuários funciona como uma barreira geoquímica, permitindo a retenção de partículas ricas em arsênio, como mostram os registros de contaminação por arsênio em ambientes com esta influência (Lamparelli *et al.*, 1998; Moreira *et al.*, 2019). Pela proximidade com o mar, os estuários apresentam elevadas quantidades de matéria orgânica (Prada-Gamero *et al.*, 2004), o que favorece a adsorção de elementos-traço (incluindo o metalóide arsênio) ao sedimento (Cruz *et al.*, 2013).

As concentrações mais altas de arsênio comumente encontradas nas águas costeiras são fortemente influenciadas não apenas pelas atividades humanas, mas também pela entrada dos rios, precipitação atmosférica, acumulação em algas e adsorção em partículas em suspensão (Smedley *et al.*, 2005). E, por fim, é através das análises de contaminantes nos sedimentos que se propicia uma melhor compreensão dos processos geoquímicos do ecossistema estuarino, permitindo, por exemplo, a percepção das possíveis alterações ocorridas no ecossistema pela ação antrópica (de Amorim, 2012).

#### 1.4. Toxicidade e biodisponibilidade

O arsênio é o primeiro elemento da lista da Agency for Toxic Substances and Disease Registry” (ATSDR, 2017) criada com base na toxicidade e frequência de ocorrência de exposição de substâncias. Sua contaminação já foi detectada em humanos e na biota como um todo em diversos estudos (Soghoian e Sinert, 2009; Ramirez-Andreotta *et al.* 2013). A maior concentração de arsênio inorgânico (mais tóxico) encontra-se na água, solo, sedimento, material particulado e plantas, enquanto os organismos aquáticos armazenam majoritariamente o As orgânico (Souza, 2018).

A biota aquática está sujeita à contaminação pelos poluentes a partir do sedimento, e essa exposição é dependente da biodisponibilidade, ingestão, acúmulo e eliminação da substância tóxica. As principais vias de exposição dos peixes são as guelras, brânquias ou trato digestivo, e as maiores concentrações geralmente são encontradas no fígado (Flynn, 2015).

O As nestes organismos pode ocasionar efeitos letais ou subletais, como alterações negativas nas células e biomoléculas, no sistema de defesa e nas ações enzimáticas (Ferreira, 2016; Moreira *et al.*, 2019). A assimilação do poluente no organismo se dá pela ingestão de água e alimentos ou pela exposição respiratória, e sua absorção é dependente da solubilidade do composto (Barra *et al.*, 2000 e Wang *et al.*, 2014), sendo maior para espécies de As iônicas (solúveis) (Mandal e Susuki, 2002). A contaminação da biota não atinge apenas o indivíduo, mas acarreta na diminuição dos ovos e larvas, afetando uma redução da população e dos recursos pesqueiros na região (Flynn, 2015).

Os organismos bentônicos, biota aquática com maior e direta interação sedimentar (Maciel *et al.*, 2015), apresentam grande sensibilidade às variações ambientais. Além disso, possuem alta biodiversidade, ciclo de vida curto e, em sua maioria, são sedentários ou com mobilidade reduzida (Maciel *et al.*, 2015; Pimenta *et al.*, 2016; dos Santos e de Melo, 2017). Tais fatores contribuem para que a contaminação no sedimento comprometa sua sobrevivência, fecundidade e desenvolvimento (Maciel *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2018), assim como o exemplo em que se detectou a diminuição da diversidade de organismos devido à pressão antrópica no trabalho de dos Santos e de Melo (2017).

Como a contaminação sedimentar tem a capacidade de causar efeitos biológicos adversos, se torna necessário critérios para avaliação desses riscos. Para isso, estudos de várias partes do mundo utilizam os limites canadenses denominados TEL e PEL, estabelecidos pela CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). O TEL é um limite que indica baixa probabilidade de efeitos negativos aos organismos enquanto que o PEL é um limite que indica prováveis efeitos ecotoxicológicos, sendo respectivamente  $7,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  e  $41,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  para Arsênio em sedimentos estuarinos (Pereira *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

No Brasil, pela ausência de uma legislação específica, o país também utilizava esses valores para Arsênio, sendo o TEL e o PEL adotados pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Pereira *et al.*, 2007). Contudo, em 2012, a legislação brasileira estabeleceu diretrizes da qualidade do sedimento baseadas no TEL e PEL canadenses: a Resolução CONAMA n°454, onde o Nível 1 corresponde ao TEL ( $19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), apresentando um limite onde há baixas probabilidade de efeitos ecotoxicológicos negativos, e o Nível 2 que corresponde ao PEL ( $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), para alta probabilidade de efeitos negativos para a biota (Cagnin *et al.*, 2017). Desde então, estes valores vêm sendo utilizados por estudos como de Kim *et al.* (2016), Costa *et al.* (2017) e Baeyens *et al.* (2019), embora a resolução CONAMA n°454 indique que esses valores são de referência para sedimentos dragados.

A concentração total dos elementos é importante para muitos estudos e comparações como essas, porém é um dado limitado quanto ao seu comportamento na natureza e aos danos que este pode causar à saúde. Com isso, surge a necessidade do fracionamento geoquímico baseado na extração sequencial que é

usado para determinar as concentrações nas diferentes associações químicas do elemento (Almeida, 1998; Barra *et al.*, 2000), que representam diferentes níveis de biodisponibilidade (Sahuquillo *et al.*, 1999).

Uma fração móvel pode ser extraída com HCl 1N, que possibilita a dissolução de sulfetos ácidos voláteis (SVA), carbonato, oxi-hidróxidos amorfos, monossulfetos de Fe e também a extração de elementos de minerais argilosos. Por possuir maior mobilidade, esta fração também é considerada com maior relevância toxicológica (Chaillou *et al.*, 2003; Kostka e Luther, 1994; Keon *et al.*, 2001).

Já a fração residual é onde o elemento tem menor biodisponibilidade e está associado às estruturas cristalinas dos minerais. Estas duas fases são definidas operacionalmente por ataques químicos e auxiliam na compreensão da distribuição de elementos em partículas sólidas.

Análises totais de arsênio sem o fracionamento da fase móvel podem considerar a matriz com uma toxicidade superior à efetiva, por não considerar a biodisponibilidade e mobilidade (Barra *et al.*, 2000; Mamindy-Pajany *et al.*, 2013). Além disso, o fracionamento permite estimar a origem do contaminante, visto que as fases móveis remetem às fontes antropogênicas e a fase residual às fontes naturais (Almeida, 1998).

#### 1.5. As no Brasil e América Latina

Diversos casos de contaminação por arsênio já foram registrados como problema de saúde pública em diferentes lugares do mundo, como: Taiwan, México, Chile, Argentina, Tailândia, USA, Canada, Hungria, Japão, Bangladesh, Índia e Brasil (Ghosh *et al.*, 2006; Souza, 2018). A Organização Mundial da Saúde (OMS), considerou o caso de Bangladesh com As em água subterrânea como o maior envenenamento em massa da história (Wang *et al.*, 2014).

No Brasil e na América Latina, há alguns registros de altas concentrações de arsênio em sedimento ao longo do litoral (Baeyens *et al.*, 2019). O primeiro exemplo se encontra em Cagnin *et al.* (2017), no rio Doce (sul da Bahia e norte do Espírito Santo) que encontraram valores altos de As, com uma alta variação de 8,2 a 232,3 mg·kg<sup>-1</sup>. Os dados foram justificados pelo processo de sedimentação atrelado às

atividades de mineração de ouro ao longo do tempo, atividade que produz e processa o minério gerando sedimento altamente contaminado. Além disso, o estudo compara os teores de As em cada profundidade sedimentar e é conclusivo em dizer que as fontes antrópicas foram mais expressivas que o enriquecimento natural naquela região.

Já a área da baía de Sepetiba – RJ foi estudada por Magalhães *et al.* (2001), onde os altos valores de As encontrados (média de  $188 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) são ocasionados pelos resíduos da indústria metalúrgica concomitante à lixiviação e erosão.

Também com a presença de fatores naturais e antrópicos, Mirlean *et al.* (2003) realizaram o estudo da presença do As no sedimento, MPS e coluna d'água do estuário da Lagoa de Patos – RS, e observaram concentrações de até  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , justificadas pelas emissões da indústria de fertilizantes vinculadas à precipitação atmosférica e sedimentação.

Em Mirlean *et al.* (2014), que analisaram arsênio no delta do rio Paraíba do Sul – RJ, também se encontraram altas concentrações de arsênio no sedimento (média de  $35,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). A justificativa desse evento seria a precipitação atmosférica e retenção do elemento ao longo de séculos atrelada ao alto teor de matéria orgânica e sulfato, acrescido da decomposição de complexos de sulfeto-arsênio por oxidação (intensificada pelo bombeamento dos poços) aumentando a mobilidade do As.

No estudo de Mirlean *et al.* (2011), que investiga as razões das altas concentrações de As no sedimento da costa do Espírito Santo (média de  $49,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), constata-se que as algas e os arenitos ferrosos das rochas sedimentares são os grandes responsáveis pela contaminação, com uma dinâmica de liberação do arsênio por hidróxido de ferro e retenção por detritos calcários, com predomínio de fontes e intensificadores naturais.

Seguindo pela costa do Atlântico, tem-se o estudo de Smedley *et al.* (2005) realizado nos aquíferos de Las Pampas na Argentina, que encontrou valores baixos de As no sedimento, com média de  $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , apontando para um cenário atípico de sedimento com baixa afinidade para As.

Em contrapartida, no Chile, o estudo de Romero *et al.* (2003) foi realizado no rio Loa, onde encontraram-se concentrações extremamente altas de As no sedimento (média de 778 mg·kg<sup>-1</sup>), estando majoritariamente associados aos óxidos de Fe e Mn e às fases residuais, embora uma quantidade considerável esteja biodisponível, 18% extraídos na fase carbonática e 2% na fase trocável. Esses altos valores foram justificados predominantemente pelos fatores naturais como rochas vulcânicas pela proximidade com a cordilheira dos Andes, ambiente oxidante, com pH neutro a alcalino, alta salinidade e condições áridas extremas, além da contribuição para o enriquecimento de As pelo histórico de indústria e mineração na região.



## **Artigo**

Contaminação por arsênio em dois estuários com diferentes graus de antropização:  
Santos - São Vicente e Cananéia, São Paulo

# Contaminação por arsênio em dois estuários com diferentes graus de antropização: Santos - São Vicente e Cananéia, São Paulo

Paula Isabelle Gomes Chagas<sup>\*(1)</sup>, Inácio Abreu Pestana<sup>(1)</sup>, Lucas Silva Azevedo<sup>(1)</sup>, Juliana Silva  
Azevedo<sup>(2)</sup>, Cristina Maria Magalhães de Souza<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, CEP: 28013-602, Parque Califórnia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>(2)</sup> Instituto De Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Departamento de Ciências Ambientais, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, CEP: 04021-001

\*Autor correspondente (paula\_igc@hotmail.com) +5522998476056

---

## RESUMO

O Arsênio é um elemento traço de alta toxicidade e sua liberação no ambiente pode ser por fontes naturais ou antrópicas. Tendo em vista que o As em sedimentos estuarinos pode gerar problemas ecotoxicológicos, objetiva-se avaliar o nível de exposição a este contaminante em duas frações de sedimento oriundo de estuários sob diferentes pressões antrópicas (Santos e Cananéia, SP) ao longo de dois anos, e espera-se que a área de Santos por ser mais antropizada apresente maiores valores do ametal comparativamente à área mais preservada. Para isso, foram realizadas determinações de As pseudo-total através de ICP-OES (Cananéia: 37,52 mg·kg<sup>-1</sup> em 2005 e 27,61 mg·kg<sup>-1</sup> em 2006; Santos: 27,93 mg·kg<sup>-1</sup> em 2005 e 30,98 mg·kg<sup>-1</sup> em 2006) e As móvel/As pseudo-total (Cananéia: 15% em 2005 e 21% em 2006; e Santos: 21% em 2005 e 17% em 2006) havendo uma similaridade de concentrações, apesar de, entre anos, ter um aumento em Cananéia ( $p = 0,0180$ ) e entre locais, Santos ter uma média maior que Cananeia em 2005 ( $p = 0,0219$ ). Ademais, fez-se comparações desses resultados com limites das legislações canadenses e brasileiras, onde ambos locais e anos foram superiores ao TEL e Nível 1 e inferiores ou próximos ao PEL e Nível 2. A relação da concentração de As pseudo-total com a matéria orgânica do sedimento foi significativa apenas no verão. Já em relação ao conteúdo de argila, a concentração de As apresentou uma associação positiva em Cananeia, e negativa em Santos. Com tudo, a área não pôde ser considerada mais contaminada em relação a Cananéia, local que também pode ter fonte de contaminação difusa.

**Palavras-chave:** Arsênio, sedimento, estuário.

## 1. Introdução

O Arsênio (As) é um elemento traço que ocupa a primeira posição no rank de prioridade de substâncias tóxicas da “Agency for Toxic Substances and Disease Registry” (ATSDR, 2017). Sua liberação no ambiente pode ser ocasionada naturalmente devido ao processo de intemperismo nas rochas ou pela ação antropogênica destacando-se o uso de fertilizantes e herbicidas, a industrialização, mineração e atividades portuárias (Reynolds, 2010; Bundschuh *et al.*, 2012; Ferreira, 2016).

Pela elevada toxicidade do As e potencialização da emissão pelas atividades humanas, tem-se grande preocupação com seu depósito nos ambientes aquáticos. As formas químicas inorgânicas do elemento, consideradas as mais tóxicas comparativamente às orgânicas, ocorrem naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, de forma que o As pode ser acumulado em compartimentos abióticos e bióticos aumentando o risco de exposição das espécies biológicas (Siqueira *et al.*, 2004; Ferreira, 2016).

Em ecossistemas aquáticos, o As se acumula majoritariamente no sedimento e, a partir dele, pode haver uma remobilização por alterações físico-químicas ou pelos organismos bentônicos para a coluna d'água (Mukwaturi e Lin, 2015; Wei *et al.*, 2016), com conseqüente aumento de biodisponibilidade do elemento para a biota. O que pode também influenciar na quantidade de arsênio no sedimento é a presença de matéria orgânica que adsorve As e a granulometria do próprio sedimento que mostra maior afinidade para o As quando é mais fina, como o silte e argila (Mudroch e Macknight, 1997; Cruz *et al.*, 2003).

Além disso, essa biodisponibilidade é afetada pela fração do sedimento em que o As se liga: Na fração trocável, que é a fase de maior relevância toxicológica por conter o elemento na fase móvel, o arsênio pode ser facilmente desprendido na forma de íon. Por outro lado, na fração residual, o As está associado às estruturas cristalinas dos minerais, e, portanto, constitui fase de menor disponibilidade para o meio (Arenas-Lago *et al.*, 2014).

Dentre os ambientes aquáticos vale um destaque para os estuários que são um dos ecossistemas de maior produtividade, oferecem importantes serviços ambientais e possuem grande valor ecológico em função da alta diversidade de espécies que utilizam este bioma como habitat (Siqueira *et al.*, 2004; Rodrigues *et al.*, 2017).

Estes ecossistemas quando submetidos a atividades industriais e portuárias, favorecem o acúmulo de contaminantes no sedimento, propiciado por uma combinação de efeitos originários das operações navais, industriais, operações de dragagem e aportes fluviais. Ademais, costumam apresentar alta taxa de sedimentação devido à construção de diques permitindo a retenção de partículas contendo metais (Marques *et al.*, 2011). À essas características operacionais somam-se às de caráter físico-químico locais como o aporte de material particulado orgânico ou inorgânico abundante em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, além da floculação da matéria orgânica dissolvida, tendo em vista a variação de pH, O<sub>2</sub> dissolvido e concentração iônica, relativamente ao ambiente fluvial (Marques *et al.*, 2011).

Para uma melhor compreensão toxicológica, diversos estudos no mundo (Brasil: de Moraes *et al.*, 2011 e Silva *et al.*, 2018; Índia: Mathew e Gopinath, 2019; China: Liu *et al.*, 2016) comparam os valores encontrados de As pseudo-total nos sedimentos com limites pré-estabelecidos pelo CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), o TEL e PEL, em que o primeiro indica um limite no qual, abaixo desse valor, raramente ocorrem danos biológicos e o segundo indica que acima de seu limite ocorrem com frequência danos ecotoxicológicos (CCME, 2002; Liu *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018). Com base nessa norma, o Brasil estabeleceu em 2012 os limites para As em sedimentos na Resolução CONAMA nº454, com 19 mg·kg<sup>-1</sup> para TEL e 70 mg·kg<sup>-1</sup> para PEL (CONAMA, 2012).

Tendo em vista que a exposição dos ecossistemas estuarinos ao As é um problema de âmbito ecológico, o presente estudo tem como objetivo avaliar a concentração desse contaminante na fase pseudo-total e móvel em sedimentos oriundos de dois estuários sob diferentes pressões antrópicas (Santos e Cananéia, São Paulo) e avaliar o risco de exposição de organismos bentônicos a essas concentrações ao compará-las com os limites estabelecidos em legislações internacionais e nacionais.

Visto que Santos é uma área portuária altamente industrializada (Siqueira *et al.*, 2004; CESTESB, 2005; Hortellani *et al.*, 2005; Destefani *et al.*, 2019) e Cananéia é uma área mais preservada (Azevedo, 2008; Berbel, 2008; Destefani *et al.*, 2019), espera-se encontrar maior concentração de As pseudo-total e maior razão percentual do elemento na fração móvel na área mais antropizada.

## 2. Metodologia

### 2.1. Áreas de estudo

Os dois ecossistemas costeiros investigados nesse estudo estão localizados na região de maior potencial econômico do país (região Sudeste, estado de São Paulo) (Material Suplementar 1). Essas áreas são consideradas de grande importância ecológica e econômica por apresentarem alta diversidade de espécies que tem o local como habitat. São ambientes com potencial para colonização, refúgio e criadouro de espécies importantes economicamente (Siqueira *et al.*, 2004; Siqueira *et al.*, 2012).

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia (Figura 1A), encontra-se encerrado entre a bacia do Paranaguá ao sul e a região do Ribeira de Iguape, ao norte. Embora esteja situado entre áreas (Santos – São Vicente e Cananéia – São Paulo) submetidas a intensos processos de impactação humana (CETESB, 2002; CETESB, 2005; Valdez-Domingos, 2006), ao longo dos anos o estuário de Cananéia vem sendo utilizado como área comparativa para efeitos de estudos de biomonitoramento, à medida que apresenta baixos níveis de elementos traço, compostos de nitrogênio e fosfato, assim como elevados teores de oxigênio dissolvido (Braga *et al.*, 2000; Aguiar, 2005; Chiozzini *et al.*, 2006, Perretti, 2006; Azevedo, 2008; Berbel, 2008), indicando características naturais e/ou de baixa influência antropogênica.

Por outro lado, o sistema estuarino de Santos–São Vicente (Figura 1B), localizado na área central da costa paulista, na região metropolitana da baixada santista, está sujeito ao processo de contaminação química, principalmente por decorrência da intensa atividade industrial localizada na cidade de Cubatão, com lançamentos antigos ou descargas ilegais de compostos inorgânicos (CETESB, 2001; CESTESB, 2005; Hortellani *et al.*, 2005) e orgânicos (Lamparelli *et al.*, 2001; Bícigo *et al.*, 2006). Atualmente, aporta o maior complexo portuário da América Latina e o parque industrial

de Cubatão, contribuindo para o relevante cenário industrial do Estado que concentra 33% do VAB (Valor adicionado Bruto) da indústria brasileira (Sobrinho e Azzoni, 2015), e, portanto, sofre grande interferência antrópica com despejos industriais e domésticos em todo litoral, resultando na contaminação hídrica e sedimentar (Siqueira *et al.*, 2012; dos Santos *et al.*, 2018).

Neste estudo, a área de Santos – São Vicente é mencionada apenas como “Santos”.

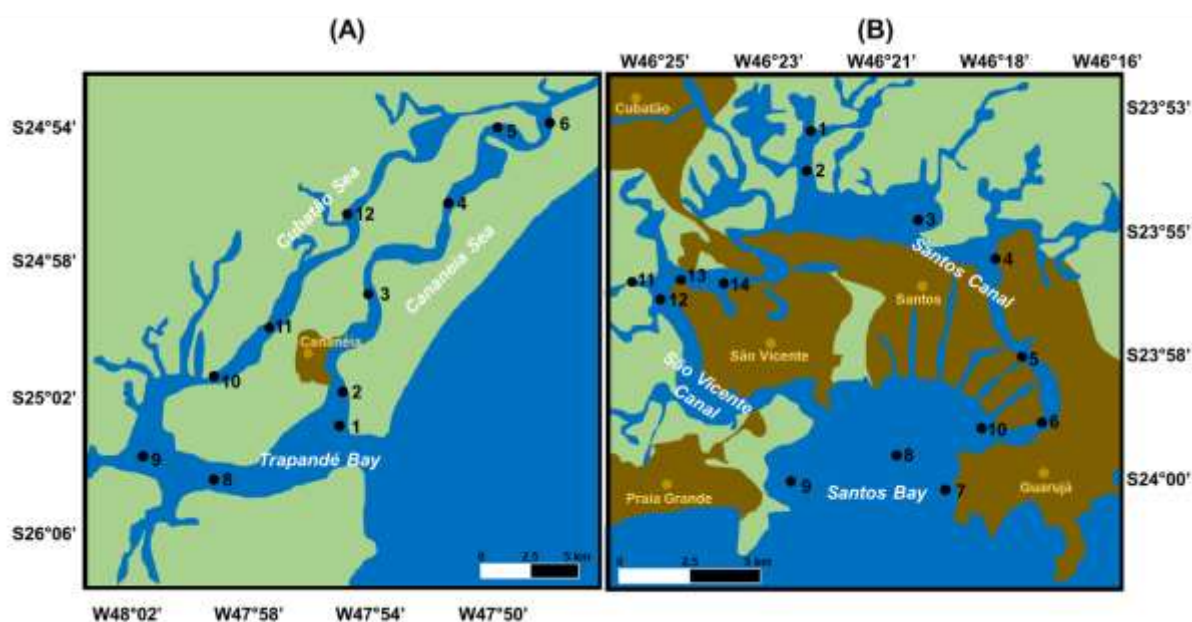
## 2.2. Amostragem

As amostras de sedimento foram coletadas no inverno de 2005 e no verão de 2006 (Tabela 1). Para a coleta de sedimento superficial foram considerados 10 pontos no estuário de Cananéia (Figura 1A) e 12 pontos no estuário de Santos (Figura 1B). (Azevedo *et al.*, 2011).

As áreas escolhidas em Santos foram: Área 1 – Santos Canal (SC): Pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Parte interior do sistema impactado por intensa atividade industrial como atividades petroquímicas, metalúrgicas, fertilizantes e portuárias. Área 2 - Santos Bay (SB): Pontos 7, 8, 9 e 10. Menos impactada pela atividade industrial, mas com uma entrada intensiva de compostos químicos pelo gasoduto subaquático. Área 3 - São Vicente Canal (SVC): Pontos 11, 12, 13 e 14. Região caracterizada por manguezais e algumas ocupações urbana (Azevedo *et al.*, 2011).

Já Cananeia, área de menor impacto humano, foi subdividida nas respectivas subáreas: Área 1 - Cananéia Sea (CaS): Pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Caracterizada por uma maior influência marinha devido à sua proximidade com o oceano. Área 2 – Cubatão Sea (CuS): Pontos 10, 11, 12 e 13. Região interna do estuário, mais próxima do continente. Área 3 - Trapandé Bay (TB): Pontos 7, 8 e 9. Regiões caracterizadas por grande influência marinha (Azevedo *et al.*, 2011).

As amostras de sedimento foram obtidas por meio do amostrador Van Veen. Em laboratório, a fração silte/argila menor que 63  $\mu\text{m}$  foi separada, e então liofilizada, homogeneizada e armazenada a 20° C para análises posteriores (Azevedo *et al.*, 2011).



**Figura 1:** Localização dos pontos de coleta de sedimento em Cananéia (A) e Santos-São Vicente (B). Áreas urbanizadas estão representadas de marrom, os nomes das cidades estão em marrom claro e os pontos de coleta estão representados pelos círculos pretos numerados de acordo com a Tabela 1. As subáreas estão representadas em branco. Ambos os locais de coleta estão localizados no estado de São Paulo no Brasil (Material Suplementar 1).

**Tabela 1:** Pontos analisados de cada local, ano e estação

ANO	ESTAÇÃO	LOCAL	SUBÁREAS	PONTOS
2005	Inverno	Cananeia	Cananea Sea	3-5
			Cubatão Sea	10-12
			Trapendé Bay	9
		Santos	Santos Canal	1, 3-6
			São Vicente Canal	12-14
			Santos Bay	8
2006	Verão	Cananeia	Cananea Sea	1-6
			Cubatao Sea	10-12
			Trapendé Bay	9
		Santos	Santos Canal	1-6
			São Vicente Canal	11-14
			Santos Bay	7,8,10

## 2.3. Análises Químicas

### 2.3.1. Determinação de Arsênio na fração móvel e pseudo-total do sedimento

Para extração do arsênio móvel, uma alíquota de 1 g de sedimento liofilizado (< 63 µm) foi acondicionada em um tubo falcon no qual foram inseridos 20 mL de HCl 1 N. Essa mistura permaneceu em um agitador automático (Nova Ética, Model 109/2, Brasil) por 16 h à temperatura ambiente (22 °C). Após, o material foi centrifugado (Centrífuga Excelsa II, 206 BL, Brasil) por 15 min (3.000 rpm) e o sobrenadante foi coletado para determinação química e mantido refrigerado até a análise, de acordo com o método desenvolvido pelo “Standard, Measurements and Testing Program” – BCR (Sahuquillo *et al.*, 1999).

Foi pesado 0,5 g da alíquota de sedimento restante no tubo (corpo de fundo) e então transferido para um tubo de digestão onde foram inseridos 8 mL de água régia (HCl 37% + HNO<sub>3</sub> 65%, na proporção 3:1). Esse tubo foi levado em um forno micro-ondas (Mars Express, CEM, Model 907501, USA) por 25 minutos (10 min de rampa até atingir 95 °C e 15 min à temperatura constante com 1600 W de potência). O extrato final foi filtrado utilizando papel de filtro quantitativo Whatman® 40 e o volume foi aferido com água ultrapura (Milipore Mili-Q model Integral A 10 – Molsheim – France) até 30 mL, de acordo com o método desenvolvido pelo “Standard, Measurements and Testing Program” – BCR (Sahuquillo *et al.*, 1999).

A concentração de arsênio pseudo-total foi calculada como o somatório da concentração de arsênio na fração móvel com a concentração de arsênio na fração residual.

A determinação de arsênio foi realizada no equipamento ICP-OES (Liberty Series II, Varian, Australia) com o limite de detecção de 0,009 mg·kg<sup>-1</sup> e recuperação de 95% com amostra certificada NIST 1646A. Houve acompanhamento paralelo do branco analítico a cada 6 amostras com a finalidade de se detectar sinais referentes às impurezas dos reagentes e uma eventual contaminação externa. A variação das réplicas analíticas ficou < 15%.

### 2.3.2. Conjuntos de dados adicionais

Os dados de granulometria e matéria orgânica foram extraídos de Azevedo *et al.* (2011), em que coletou sedimento nos mesmos pontos e período das amostras



utilizadas neste estudo, possibilitando a avaliação da relação das concentrações de As pseudo-total e As Móvel com esses dois suportes geoquímicos (granulometria e matéria orgânica).

#### 2.4. Análises Estatísticas

Os dados foram analisados no ambiente R (R Core Team, 2020). Uma ANOVA Two-Way, seguida do teste de Tukey, foi utilizada para: (1) avaliar as diferenças nas concentrações de As pseudo-total, (2) As móvel e (3) a razão As móvel / As pseudo-total entre os locais e estações de coleta.

As associações entre a concentração pseudo-total de As e os suportes geoquímicos (granulometria e matéria orgânica) foi avaliada através de regressões lineares. As estatísticas da regressão ( $R^2$ ,  $p$ -value e equação) foram apresentadas. Os intervalos de confiança e predição de 95% do modelo foram apresentados graficamente.

Quando necessário, os dados foram transformados utilizando uma função de verossimilhança máxima (boxcox, MASS package; Venables e Ripley, 2002) para atender as premissas da ANOVA e regressão (homocedasticidade, normalidade e linearidade dos resíduos). As transformações, quando realizadas, estão indicadas nas legendas das figuras.

Em todos os testes estatísticos foi assumido um erro *a priori* de 5%.

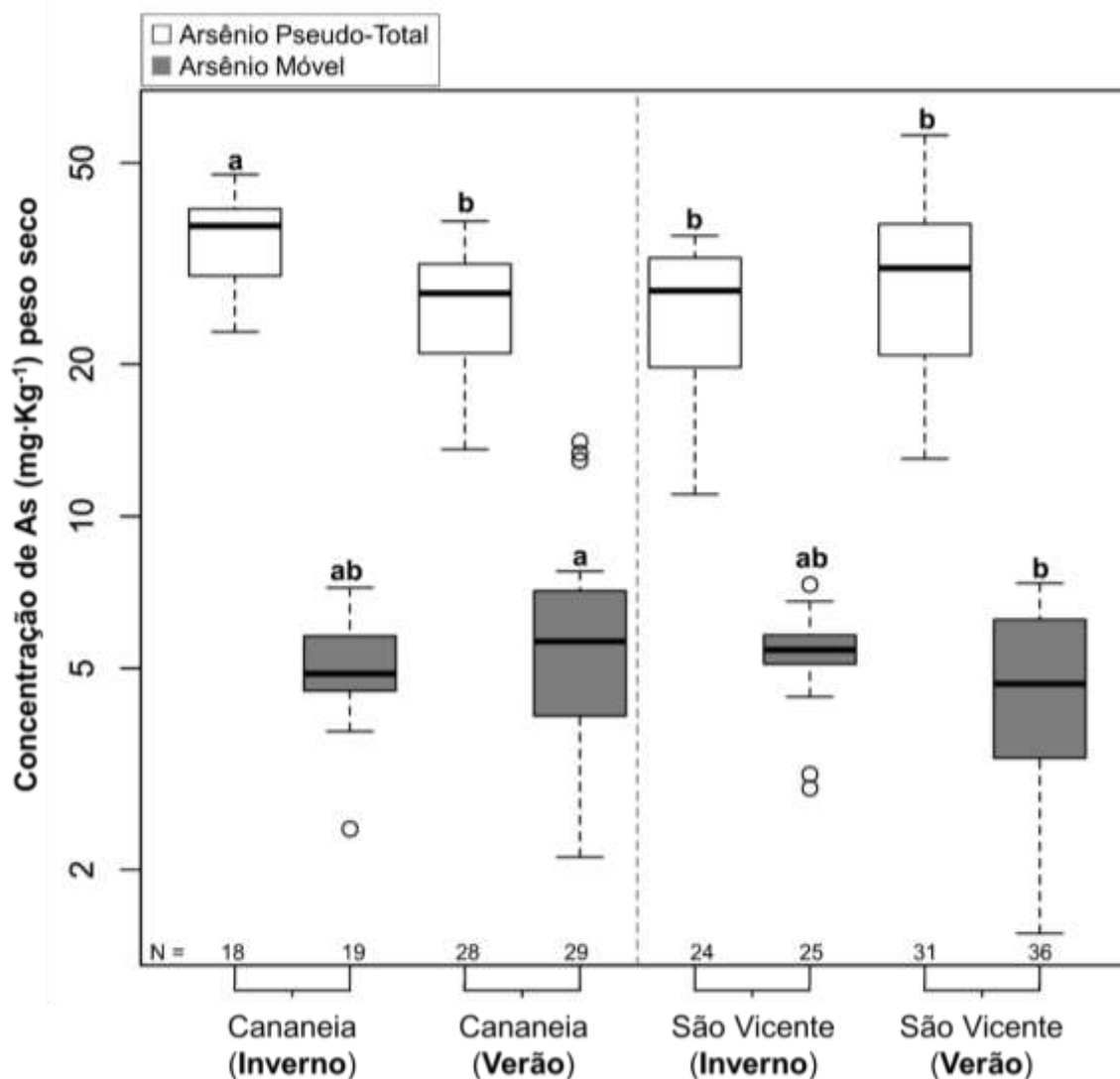
#### 2.5. Avaliação do risco de exposição

As concentrações de As pseudo-total determinadas foram comparadas com valores canadenses estipulados pela CCME que são o TEL – Nível em que há baixa probabilidade de efeitos tóxicos negativos ( $7,24 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ) e o PEL – nível em que há alta probabilidade de efeitos negativos na biota ( $41,6 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). Além disso, também foram feitas comparações com os valores brasileiros adaptados do CCME, onde o Nível 1 corresponde ao TEL ( $19 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ) e o Nível 2 ao PEL ( $70 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ). Para essa comparação, as concentrações de As pseudo-total encontradas foram divididas por cada um desses limites de forma que razões com valores  $> 1,0$  indicam riscos em

potencial enquanto que valores  $< 1,0$  não indicam riscos (CCME, 2002; CONAMA, 2012).

### 3. Resultados

A partir dos resultados de arsênio pseudo-total (Figura 2), foi observada uma diminuição da concentração em Cananéia ( $p = 0,0015$ ) entre os anos de 2005 ( $37,52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 10,12$ ) e 2006 ( $27,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 9,98$ ) (Figura 2). Em Santos, a diferença não foi significativa ( $p = 0,3493$ ), cujas médias dos anos de 2005 e 2006 foram, respectivamente,  $27,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 12,56$  e  $30,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 17,04$ . Já em relação às diferenças espaciais, no ano de 2005 os valores de As pseudo-total em Cananéia e Santos foram considerados estatisticamente diferentes ( $p = 0,0009$ ) enquanto que para ano de 2006 isso não foi observado ( $p = 0,5091$ ).

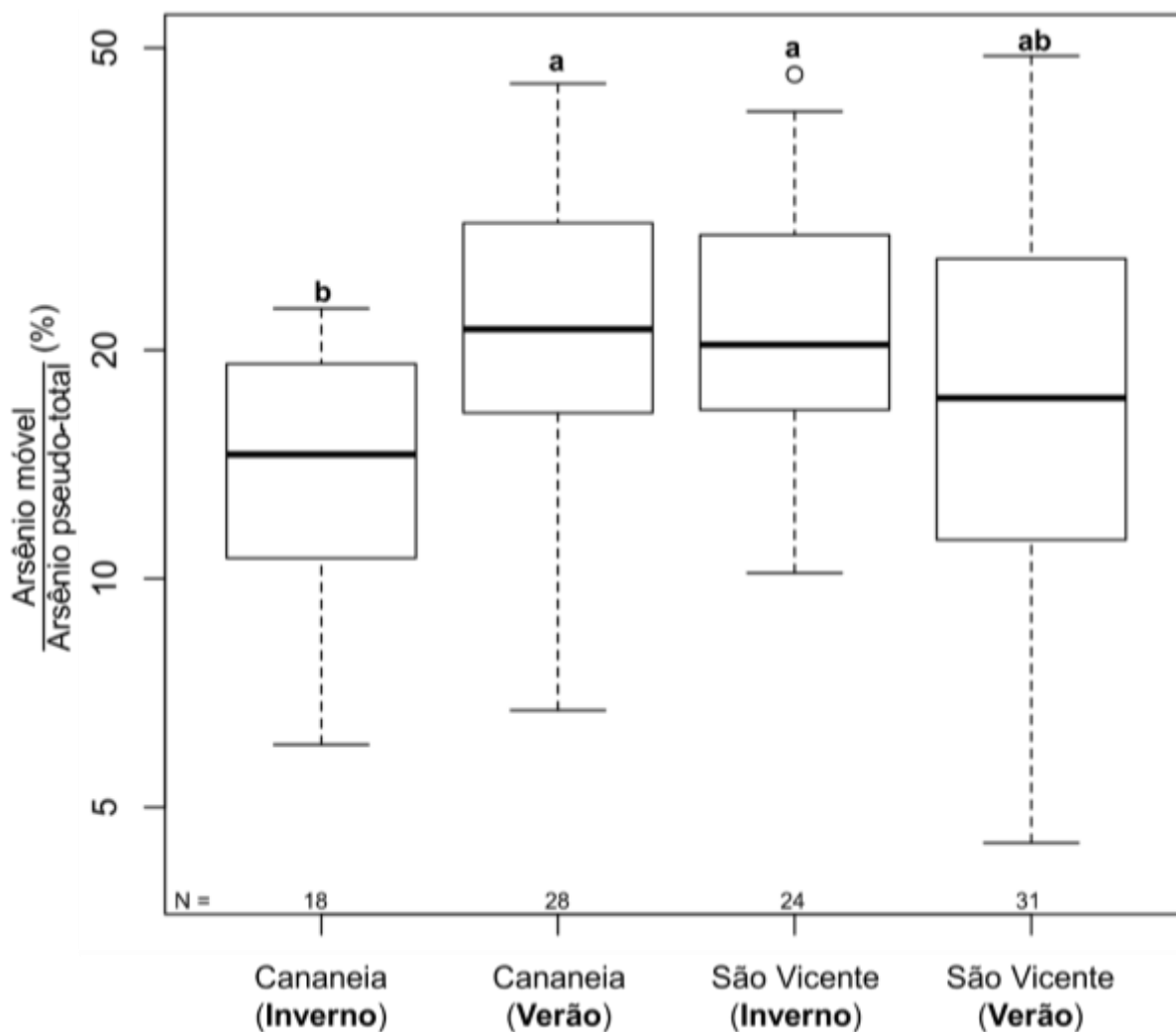


**Figura 2:** Dinâmica temporal e espacial da concentração de arsênio pseudo-total e móvel. Letras minúsculas diferentes identificam diferenças estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ) derivadas do teste de Tukey. As distâncias entre os valores do eixo y foram log-transformados para atender as premissas da ANOVA.

Já em relação a fração de As móvel (Figura 2), não foi observada uma diferença significativa temporal ( $p = 0,3195$ ) para as concentrações de As em Cananéia, com médias de  $4,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1,28$  em 2005 e  $5,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 3,10$  em 2006. O mesmo em Santos ( $p = 0,4571$ ), cujas respectivas médias de 2005 e 2006 foram  $5,44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 0,72$  e  $4,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2,87$ . Não foi observada uma diferença significativa na concentração de As móvel entre os locais de coleta no ano de 2005 ( $p = 0,9315$ ). Por outro lado, essa diferença foi significativa para o ano de 2006 ( $p = 0,0276$ ).

Os valores percentuais de arsênio na fração móvel (Figura 3) em Cananéia foram de  $14,57\% \pm 7,41$  em 2005 e de  $21,31\% \pm 12,05$  em 2006, e em Santos de  $20,33\% \pm 11,17$  em 2005 e de  $17,30\% \pm 15,13$  em 2006. Considerando separadamente as duas

áreas, houve diferença na comparação entre os valores em 2005 e 2006 em Cananéia com  $p = 0,0180$  e não houve diferença significativa em Santos com  $p = 0,4619$ . Na comparação entre as duas áreas, houve diferença significativa em 2005 com  $p = 0,0219$ , diferentemente de 2006 com  $p = 0,4405$  (Figura 3).



**Figura 3:** Dinâmica temporal e espacial do percentual da fração móvel de arsênio. Letras minúsculas diferentes identificam diferenças estatisticamente significantes ( $p = 0,05$ ) derivadas do teste de Tukey. As distâncias entre os valores do eixo y foram log-transformados para atender as premissas da ANOVA.

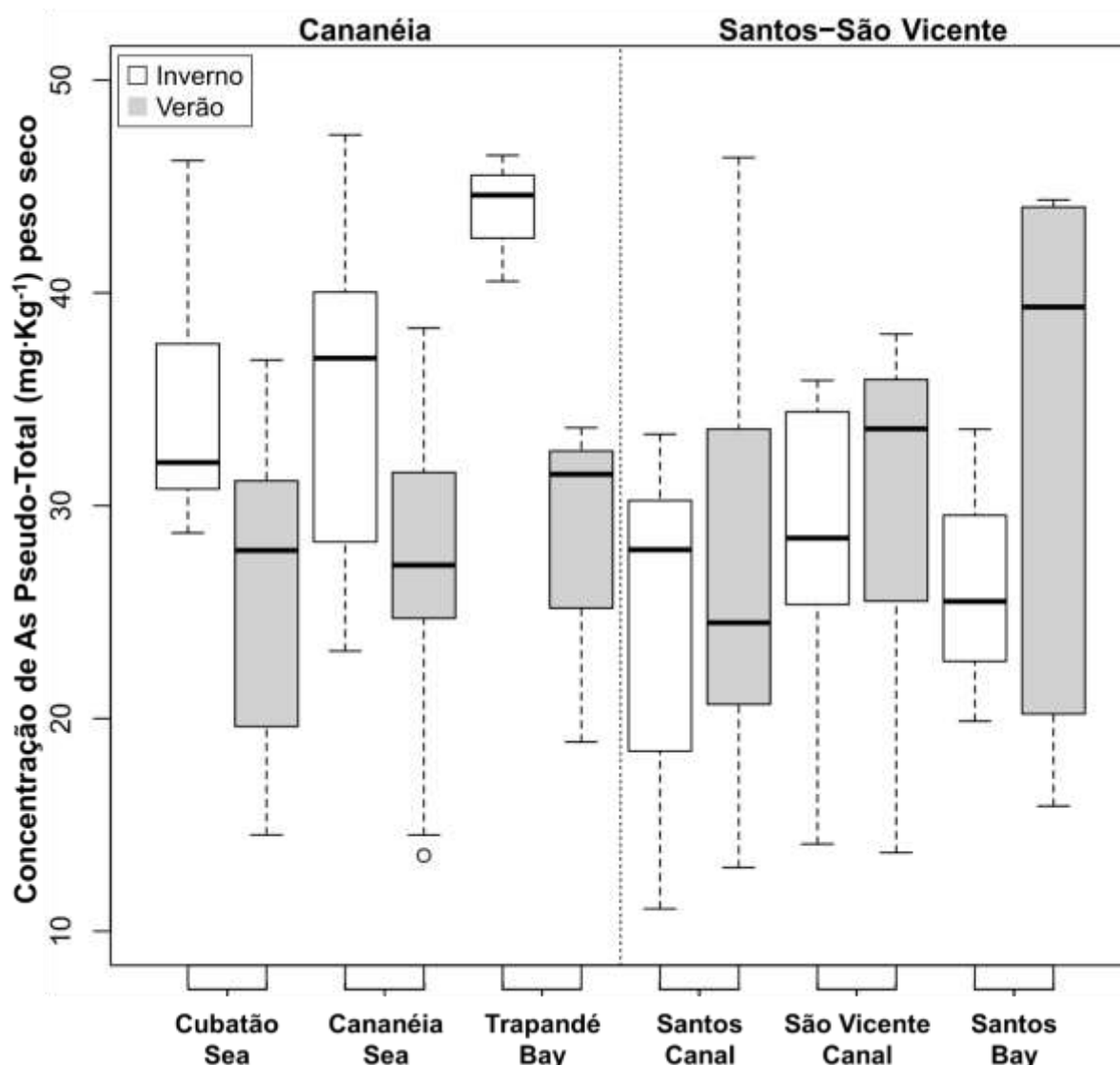
As razões entre as concentrações de As pseudo-total e os limites de TEL e PEL (CCME, 2002) e pelos Nível 1 e Nível 2 do CONAMA (2012) indicaram todas as razões pelo TEL e Nível 1 maiores que 1,0 e todas as razões pelo PEL e Nível 2 (exceto Cananéia - Trapandé Bay em 2005) menores que 1,0 (Tabela 2).

**Tabela 2:** Razão do As pseudo-total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) obtidos neste estudo pelos limites estabelecidos para arsênio pelo CCME (2002) e CONAMA (2012). Valores maiores que 1,0 indicam que os dados obtidos se encontram acima do respectivo limite internacional e nacional estabelecido. Valores menores que 1,0 indicam que os dados obtidos se encontram abaixo do limite internacional e nacional estabelecido.

Local	Estação	Subárea	CCME, 2002		CONAMA, 2012	
			TEL	PEL	Nível 1 (TEL)	Nível 2 (PEL)
Cananéia	Inverno	Cubatao Sea	4,81 ± 0,86	0,84 ± 0,15	1,83 ± 0,33	0,50 ± 0,09
		Cananéia Sea	4,85 ± 1,12	0,84 ± 0,19	1,85 ± 0,43	0,50 ± 0,12
		Trapandé Bay	6,06 ± 0,42	1,05 ± 0,07	2,31 ± 0,16	0,63 ± 0,04
	Verão	Cubatao Sea	3,57 ± 1,13	0,62 ± 0,20	1,36 ± 0,43	0,37 ± 0,12
		Cananéia Sea	3,71 ± 0,96	0,64 ± 0,17	1,41 ± 0,36	0,38 ± 0,10
		Trapandé Bay	3,87 ± 1,10	0,67 ± 0,19	1,47 ± 0,42	0,40 ± 0,11
Santos	Inverno	Santos Canal	3,41 ± 1,00	0,59 ± 0,17	1,30 ± 0,38	0,35 ± 0,1
		São Vicente	3,91 ± 1,06	0,68 ± 0,18	1,49 ± 0,40	0,40 ± 0,11
		Santos Bay	3,64 ± 0,95	0,63 ± 0,17	1,39 ± 0,36	0,38 ± 0,10
	Verão	Santos Canal	3,89 ± 1,63	0,68 ± 0,28	1,48 ± 0,62	0,40 ± 0,17
		São Vicente	4,18 ± 1,16	0,73 ± 0,20	1,59 ± 0,44	0,43 ± 0,12
		Santos Bay	4,68 ± 1,73	0,81 ± 0,30	1,78 ± 0,66	0,48 ± 0,18

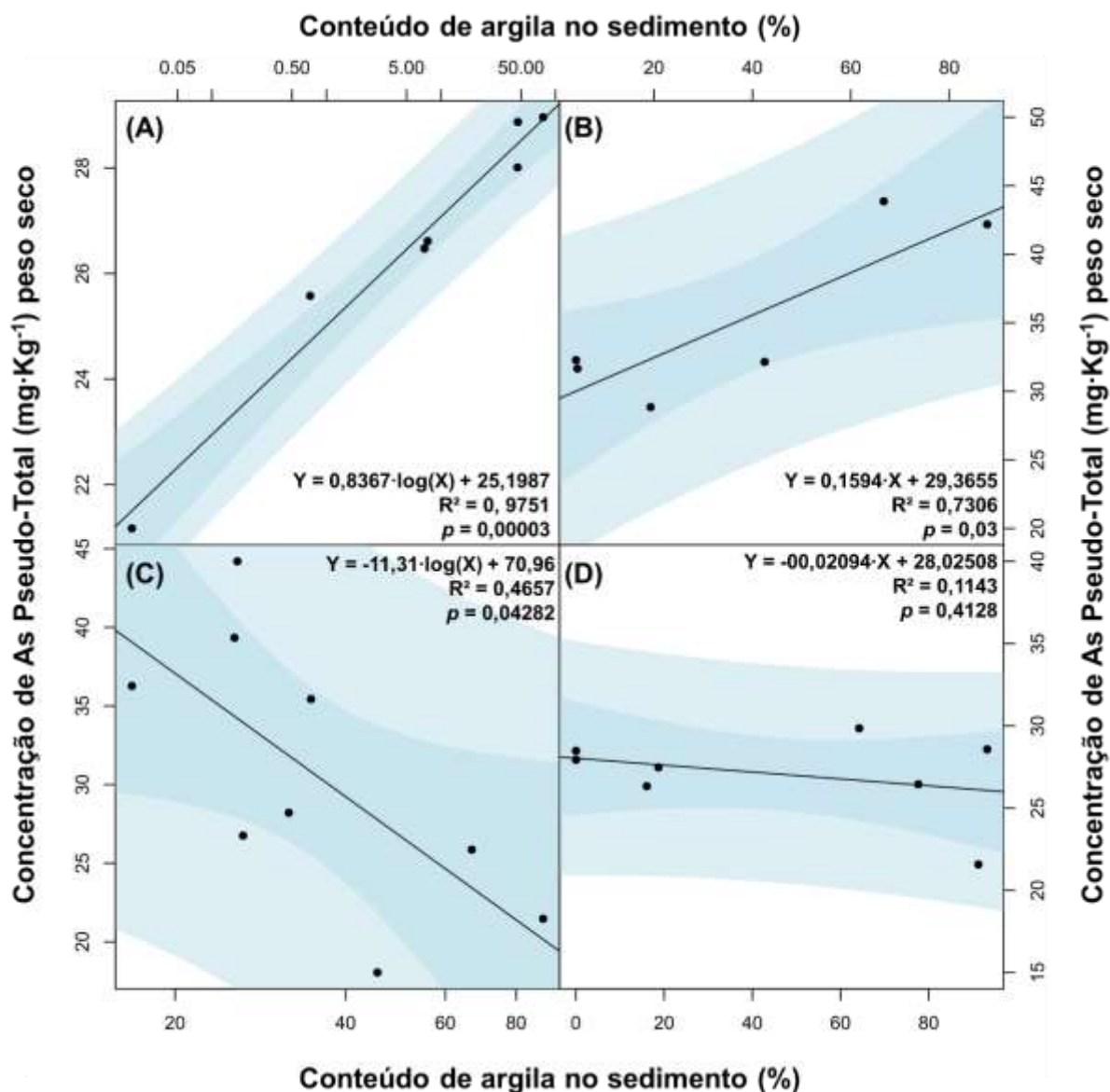
Ao analisar as concentrações de As de acordo com as subáreas de cada local (Figura 4), tem-se as seguintes médias no inverno em Cananéia (2005):  $32,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 6,82$  em Cubatão Sea,  $36,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 11,00$  em Cananéia Sea e  $44,59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 2,96$  em Trapandé Bay. Já no verão (2006), as médias são:  $27,90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 11,54$  em Cubatão Sea,  $27,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 6,18$  em Cananéia Sea e  $31,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 7,38$  em Trapandé Bay. Em todos os pontos amostrados em cananéia, a concentração média de arsênio (indicado pela barra preta do gráfico) foi maior no inverno do que no verão.

Em Santos, as médias de As no inverno (2005) são:  $27,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 11,22$  em Santos Canal,  $28,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 9,05$  em São Vicente e  $25,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 6,86$  em Santos Bay. Já no verão (2006) as médias são:  $24,50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 12,93$  em Santos Canal,  $33,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 8,02$  em São Vicente e  $39,533 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 18,53$  em Santos Bay. Diferentemente do padrão observado em Cananéia, as concentrações de As em Santos-São Vicente não seguiram um padrão sazonal específico, sendo similares entre estações.



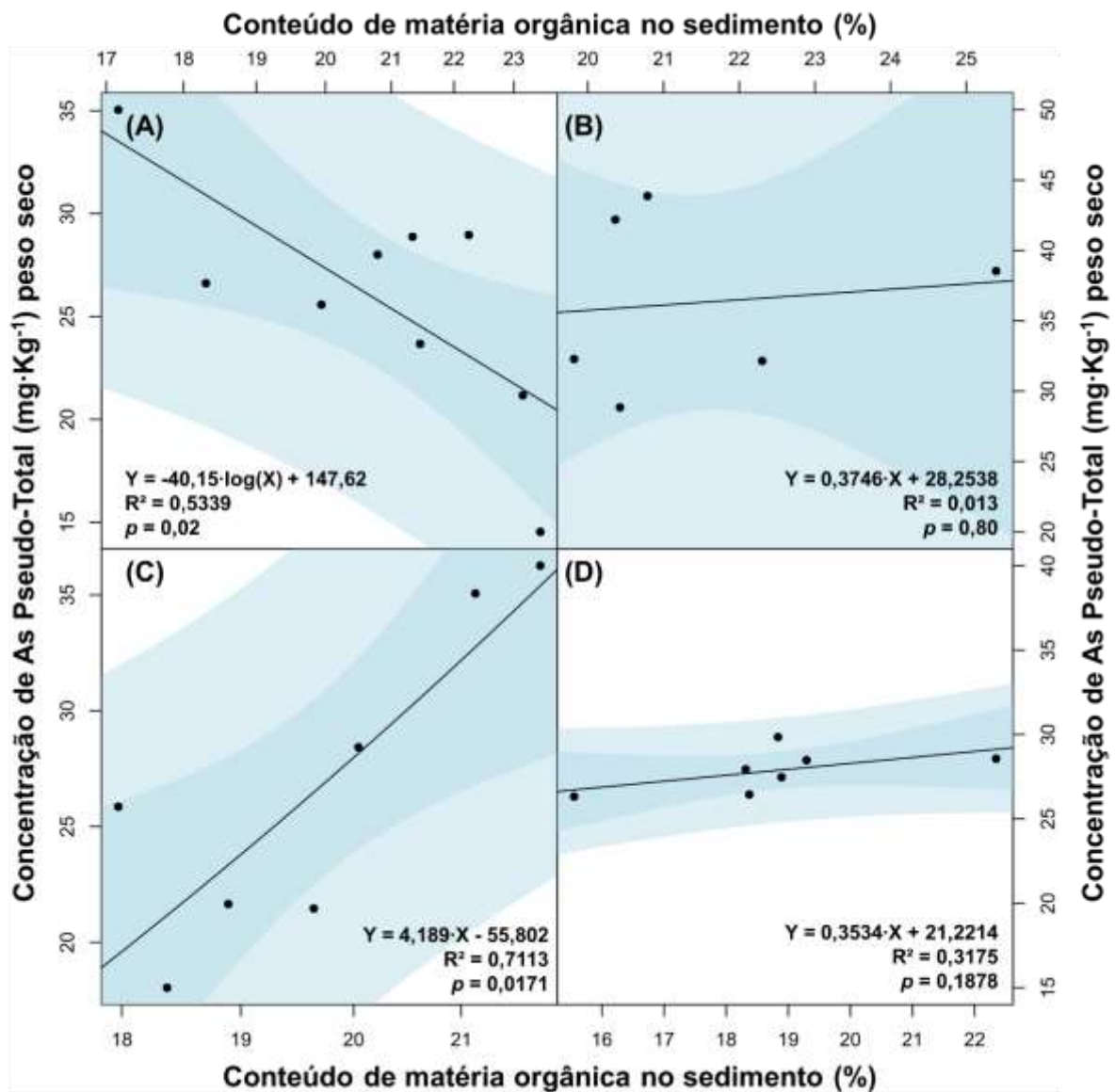
**Figura 4:** Variação espacial das concentrações de arsênio pseudo-total nos pontos de amostragem do porto de Santos e Cananéia (Ver Figura 1). A única diferença estatística detectada foi entre o Trapandé Bay no inverno com o Santos Canal também no inverno ( $p = 0.0353965$ )

A concentração de As pseudo-total apresentou uma associação positiva com o conteúdo de argila do sedimento em ambas estações em Cananéia (Figura 5A, 5B). Contrariamente, essa associação foi negativa em Santos, em ambas as estações (Figura 5C, 5D). A força das associações significantes ( $p < 0,05$ ) variou de moderada à alta ( $0,46 < R^2 < 0,97$ ).



**Figura 5:** Associação das concentrações pseudo-total de As com o conteúdo de argila do sedimento (Azevedo *et al.*, 2011). A – Cananéia verão; B – Cananéia inverno; C – Santos-São Vicente Verão; D – Santos-São Vicente inverno. Os sombreados azul claro e azul escuro indicam os intervalos de predição e confiança de 95% dos modelos. As distâncias entre os valores do eixo x dos quadros (A) e (C) foram log-transformados para atender as premissas da regressão.

A concentração de As pseudo-total apresentou uma associação significativa com o conteúdo de matéria orgânica do sedimento apenas em na estação do verão em ambos os locais estudados. (Figura 6A, 6C). Essa associação foi negativa em Cananéia e positiva em Santos. A força das associações significantes ( $p < 0,05$ ) variou de moderada à alta ( $0,53 < R^2 < 0,71$ ).



**Figura 6:** Associação das concentrações pseudo-total de As com o conteúdo de matéria orgânica do sedimento (Azevedo *et al.*, 2011). A – Cananéia verão; B – Cananéia inverno; C – Santos-São Vicente Verão; D – Santos-São Vicente inverno. Os sombreados azul claro e azul escuro indicam os intervalos de predição e confiança de 95% dos modelos. As distâncias entre os valores do eixo x do quadro (A) foram log-transformados para atender as premissas da regressão.



#### 4. Discussão

A maior diferença detectada nas concentrações de As pseudo-total entre Cananéia e Santos foi de 1,34 vezes e a maior diferença nas concentrações de As móvel entre as áreas foi de 1,21 vezes, o que pode indicar que essas diferenças são devido a uma flutuação derivada apenas da amostragem e não indica um efeito relevante dos processos de industrialização nas concentrações de arsênio no sedimento, indo de encontro com a hipótese.

Uma possível justificativa para essa similaridade dos dados de As em Santos e Cananéia, são as medidas ambientais adotadas em Santos para mitigar a contaminação proveniente do porto, como o “projeto Onda Limpa” com enfoque na qualidade e balneabilidade das águas (Sampaio *et al.*, 2016), o “Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão” englobando toda a região industrializada (Amorim e Castillo, 2009) e o “CONDESB – Conselho de Desenvolvimento com responsabilidades socioambientais” (Costa, 2005).

Ademais, a similaridade de concentrações de arsênio entre as áreas pode estar relacionada à retenção de arsênio no sedimento estuarino com influência da barreira geoquímica do mangue (Lamparelli *et al.*, 1998) A associação positiva entre as concentrações de arsênio pseudo-total e o conteúdo de matéria orgânica no verão em Santos podem indicar que esse é o principal suporte geoquímico para o transporte de As para o oceano nessa área. Por outro lado, a associação negativa em Cananéia para a mesma estação pode indicar que as condições redutoras do mangue mais conservado naquela área conseguem reter de forma mais eficiente o arsênio nos sedimentos, impossibilitando seu transporte através da matéria orgânica para o oceano.

Além da ação de retenção do arsênio pelo mangue em Cananéia, o que justificaria a similaridade de concentrações entre as áreas, uma possível fonte antrópica do elemento proveniente de organoclorados associados ao uso de herbicidas na região de Cananéia, como indica o estudo desenvolvido por Reigada (2014), também pode estar atuando para essa semelhança. Por outro lado, outros estudos afirmam que Cananéia não possui fonte de contaminação pontual nem difusa, como a pesquisa da análise de nutrientes relacionados ao uso de fertilizantes que encontrou valores baixos (Azevedo e Braga, 2011). Reforçando essa ideia de que o As oriundo de Cananéia e

Santos é proveniente de fontes naturais. Um estudo de Sutti (2016) ressalta o intemperismo como principal fonte de As, já que os dois locais possuem a mesma formação geológica e ciclos hidrológicos, o que indica a possibilidade da indústria em Santos ter efeitos apenas pontuais e de pequena escala nessa área que seriam compensados pelo mangue de Cananéia, fazendo as concentrações serem similares em ambas as áreas.

Ao analisar os valores médios de As em uma variação espacial de cada local, não houve diferença significativa entre as três subáreas de Cananeia, nem entre as três subáreas de Santos (Figura 4). No entanto, esperavam-se valores decrescentes em Cubatão Sea, Cananéia Sea e Trapandé Bay e também valores decrescentes em Santos Canal, Santos Bay e São Vicente Canal, devido às interferências antrópicas estarem também em ordem decrescente nestas subáreas. Isso indica que os efeitos naturais hidrodinâmicos e geoquímicos são mais influentes sobre a dinâmica de As nessas áreas do que a dicotomia industrialização-conservação.

Embora não tenham sido detectadas diferenças significativas entre estações, as maiores médias encontradas no inverno em Cananéia em relação ao verão podem indicar a diminuição do efeito de diluição das águas do estuário nessa estação, visto a diminuição pluviométrica. Além disso, pode estar ocorrendo também uma concomitante ressuspensão do sedimento, que é mais provável em um cenário de baixa coluna d'água, observado no inverno, do que no verão.

Ao associar as médias de As pseudo-total com a porcentagem de argila encontrada no sedimento (Figura 5), em Cananeia houve associações positivas em ambas estações analisadas, como o esperado, já que o arsênio se associa majoritariamente às partículas mais finas (Mudroch E Macknight, 1997). Já em Santos, as associações foram negativas, o que vai de encontro à literatura e aos resultados de Fenili *et al.* (2011) também realizados em Santos, que encontrou maior quantidade de As nas frações mais finas (silte e argila) do que grossas (areia). Isso pode sugerir que, em Santos, a variação hidrodinâmica e físico-química ocasionada pelas navegações do porto, esteja dessorvendo o As no sedimento para a coluna d'água, impedindo sua efetiva associação com mesmo. Ou ainda que a espécie química de As presente em Santos tem menor afinidade pelo sedimento, diferentemente daquela

determinada em Cananéia. Como nesse trabalho não foi feita a especificação de As, essa seria apenas uma hipótese conjuntural.

Na comparação dos valores de As pseudo-total obtidos neste estudo com outros autores que investigaram as mesmas áreas ou áreas bem próximas e semelhantes (Tabela 3), consideramos o trabalho de Siqueira *et al.* (2004), também realizado em Santos, cujas amostras de sedimento foram coletadas no ano 2000. Os autores relataram que 9 do total de 28 amostras ultrapassaram o valor de  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , valor associado aos folhelhos de rochas sedimentares estabelecido no clássico estudo da crosta terrestre por Turekian e Wedepohl (1961). Estas amostras estariam localizadas nos pontos próximos aos setores industriais e emissários submarinos, embora a média de representação da área de estudo esteja abaixo desse valor ( $10,56 \pm 6,92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), diferente dos resultados deste estudo, cujos teores médios de As ultrapassaram de 2,1 a 2,4 ao valor de background.

**Tabela 3:** Arsênio total em Cananéia e Santos (SP) em comparação com estudos de outros anos nas mesmas áreas ou áreas circunvizinhas.

Área	Ano	As total ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Desvio Padrão	Fonte
Cananéia/SP	2005	37,52	10,12	Este estudo <sup>a</sup>
Cananéia/SP	2006	27,61	9,98	Este estudo <sup>a</sup>
Santos/SP	2005	27,93	12,56	Este estudo <sup>a</sup>
Santos/SP	2006	30,98	17,04	Este estudo <sup>a</sup>
Santos/SP	2000	10,56	6,92	Siqueira <i>et al.</i> (2004)
Santos/SP	2014	7,73	3,03	Kim <i>et al.</i> (2016)
MMPA/SP <sup>b</sup>	2014 e 2015	5,50	2,69	Moreira <i>et al.</i> (2019)
Peruíbe/SP	-	10,53	2,96	Da Silva <i>et al.</i> (2015)
Paranaguá/SP	-	6,07	1,70	Choueri <i>et al.</i> (2009)

<sup>a</sup>Concentração pseudo-total de Arsênio

<sup>b</sup>Mosaico de Áreas Marinhas Protegidas do Estado de São Paulo

O segundo trabalho comparativo da área de Santos (Kim *et al.*, 2016), relaciona os resultados obtidos 9 anos após este estudo (amostras obtidas em 2014) argumentando um enriquecimento natural do elemento nas rochas brasileiras, o que está de acordo com nossas observações.

Os estudos de Siqueira *et al.* (2004) e Kim *et al.* (2016) apresentaram resultados de 2,6 a 4,0 vezes inferiores aos dados deste trabalho realizado em Santos em 2005 e 2006. A comparação entre esses três estudos permitiu uma análise temporal de 2000 a 2014 embora seja necessário considerar as discrepâncias, tanto pela diferença espacial quanto da heterogeneidade dos pontos característicos de cada estudo apontado pelos desvios padrões de 6,92 em Siqueira *et al.* (2004), 3,03 em Kim *et al.* (2016), e 12,56 e 17,04 neste estudo. Nessa análise temporal, nenhum padrão pode ser estabelecido, sugerindo que as variações naturais sazonais de cada área dinamizam o transporte de arsênio entre coluna d'água e sedimento, fazendo com que nenhum padrão de acúmulo possa ser observado.

Três áreas próximas a Cananéia e consideradas pouco antropizadas foram selecionadas para uma comparação, tendo em vista a falta de dados publicados para Cananéia, especificamente, com relação à Arsênio: Mosaico de Áreas Marinhas Protegidas do Estado de São Paulo (MMPASP) (Moreira *et al.*, 2019), Peruíbe (Da Silva *et al.*, 2015) e Paranaguá (Choueri *et al.*, 2009).

No trabalho de Moreira *et al.* (2019), com análises de sedimento no MMPASP, especificamente em Itanhaém e Peruíbe (146 km e 120 km de distância de Cananéia, respectivamente), o valor médio de Arsênio nos anos de 2014 e 2015 foi de  $5,50 \pm 2,69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aproximadamente 6,8 vezes e 5,0 vezes menor ao se comparar com Cananéia no verão e inverno.

Em Da Silva *et al.* (2015), estudo realizado no estuário de Peruíbe a concentração de As total no sedimento foi de  $10,53 \pm 2,96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aproximadamente 3,6 vezes e 2,6 vezes menor que Cananéia no verão e inverno. Ainda assim, o autor considera um valor enriquecido de As e o justifica pela litologia local.

Por fim, o estudo de Choueri *et al.* (2009) realizado no estuário de Paranaguá (80 km de distância de Cananéia), apresentou a média de As sedimentar de  $6,07 \pm 1,70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , quase 6,2 e 4,5 vezes menor que em Cananéia no verão e inverno.

Os valores de 2,6 a 6,8 vezes menores das áreas circunvizinhas sugerem mais uma vez à retenção de As no estuário por interferência do manguezal, ou ainda que alguma fonte antrópica pode estar em atividade na área de Cananéia, considerada preservada, no período analisado neste estudo. Uma outra observação que pode ser feita é que o desvio-padrão deste estudo foi aproximadamente 6 vezes superior ao

dos estudos das regiões circunvizinhas à Cananéia, o que evidencia a heterogeneidade dos dados apresentados em 2005 e 2006. A mesma questão de heterogeneidade dos pontos pode ser considerada em Cananéia pela observância dos desvios-padrões de 9,98 e 10,12 neste estudo e 1,70 a 2,96 nos trabalhos das áreas adjacentes (Da Silva *et al.*, 2015; Choueri *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2019). Kim (2018) fez a mesma observação.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os limites internacionais de TEL e PEL (Tabela 2), tem-se evidência que em ambas as áreas e períodos de análise os valores de As encontrados superaram o limite do TEL, já que todas as razões calculadas excederam no mínimo três vezes os valores estipulados por este limite, chegando até a seis vezes superior, o que traz um alerta para ambos os locais.

Apenas uma média de As pseudo-total superou o limite do PEL, em 0,5 vezes, em Trapandé Bay em Cananeia no inverno, subárea de maior influência marinha, ressaltando a interferência de fatores naturais como o acúmulo de matéria orgânica retendo o arsênio. Outras subáreas não superaram o limite de PEL, mas apresentaram valores próximos de 1 (superiores a 0,8) como Cubatão Sea e Cananéia Sea no inverno, ou seja, as duas outras subáreas de Cananéia que tem grandes influências geoquímicas decorrentes da alta presença de matéria orgânica, e Santos Bay no verão, área de mediana interferência antrópica.

Já em relação aos critérios estabelecidos pela legislação brasileira, também houve predomínio das médias encontradas em Cananéia e Santos serem superiores ao Nível 1 (correspondente ao TEL) e inferiores ao Nível 2 (correspondente ao PEL), e a média de Trapandé Bay que foi minimamente superior ao PEL, não foi superior ao Nível 1 correspondente. Além disso, todas as razões obtidas pelo Nível 1 e Nível 2 foram inferiores àquelas obtidas utilizando-se os valores internacionais do TEL e do PEL, o que revela como a legislação brasileira é menos rigorosa em relação ao valor mais utilizado mundialmente, podendo alterar a percepção de riscos ao compararmos nosso cenário com trabalhos internacionais.

Comparando-se as razões das concentrações de As pseudo-total com os limites definidos pelo TEL e PEL com as mesmas razões calculadas para a o cenário brasileiro (Magalhães *et al.*, 2001; Mirelan *et al.*, 2012; Mirelan *et al.*, 2014; Cagnin *et al.*, 2017) observou-se que este estudo apresenta médias 1,4 à 7,3 menores do que

as demais, exceto o Rio Paraíba do Sul que apresentou uma média de maior proximidade com Santos e Cananéia - SP (Tabela 4).

Essas áreas da costa brasileira apresentadas na Tabela 4 (Magalhães *et al.*, 2001; Mirlean *et al.*, 2012; Mirlean *et al.*, 2014; Cagnin *et al.*, 2017) foram discutidas no trabalho de Baeyens *et al.* (2019) por terem sido observadas com concentrações elevadas de As em suas praias devido a um mecanismo geoquímico/diagenético que concentra arsênio nas estruturas internas de algas costeiras, o que não parece ocorrer na costa paulista.

**Tabela 4:** Valores de arsênio pseudo-total e suas razões com TEL e PEL (CCME, 2002) no cenário latino.

Local	As - mg·kg <sup>-1</sup> (Amostras)	TEL	PEL	Fonte
Cananéia (SP) em 2005	37,51 (7)	5,04 ± 1,01	0,88 ± 0,18	Este estudo
Cananéia (SP) em 2006	27,89 (19)	3,69 ± 0,98	0,64 ± 0,17	Este estudo
Santos (SP) em 2005	27,67 (10)	3,58 ± 0,99	0,62 ± 0,17	Este estudo
Santos (SP) em 2006	28,99 (27)	4,12 ± 1,53	0,72 ± 0,27	Este estudo
Rio Doce (MG, ES e BA)	76,8 (6)	10,60*	1,85*	Cagnin <i>et al.</i> (2017)
Baía de Sepetiba (RJ)	188 (14)	25,97*	4,52*	Magalhães <i>et al.</i> (2001)
Rio Paraíba do Sul (RJ)	35,5 (16)	4,90*	0,85*	Mirlean <i>et al.</i> (2014)
Costa do ES	49,8 (54)	6,87*	1,19*	Mirlean <i>et al.</i> (2012)
Rio Loa (Chile)	778 (59)	107,46*	18,70*	Romero <i>et al.</i> (2003)
Aquífero Las Pampas (Argentina)	8 (45)	1,10*	0,19*	Smedley <i>et al.</i> (2005)

\*Valores calculados a partir da concentração total de As para a comparabilidade com este estudo.

Cada estudo também traz as origens do elemento observadas em sua área, com o As proveniente de origens naturais, antrópicas ou ambas. Encontraram-se fontes predominantemente naturais em Mirlean *et al.* (2012), que abordam a ação das algas e presença dos arenitos ferrosos nas rochas sedimentares.

Altos valores de As provenientes de fontes antrópicas foram detectados em Cagnin *et al.* (2017) ao os correlacionarem com a mineração de ouro ao longo dos anos. Já

no estudo de Magalhães *et al.* (2001) foi observada a atuação simultânea de fontes naturais e antrópicas, que apontam tanto a indústria metalúrgica como fonte quanto os processos de lixiviação e erosão. As fontes naturais e antrópicas também foram observadas em Mirlean *et al.* (2014) que além da deposição atmosférica e retenção biogeoquímica, identificaram a oxidação intensificada pelo bombeamento dos poços.

O destaque da alta concentração de As foi do Chile com fontes predominantemente relacionadas às particularidades locais naturais como rochas vulcânicas (Cordilheira dos Andes), ambiente oxidante, pH neutro a alcalino, alta salinidade e intensa condição árida, embora também haja contribuição do enriquecimento de As pelo histórico de indústria e mineração na região (Romero *et al.*, 2003). Já o destaque com menor concentração foi do Pampa da Argentina, justificado pela baixa capacidade de retenção de As no sedimento (Smedley *et al.*, 2005).

Ao compararmos os valores de TEL e PEL de Cananéia e Santos com os demais valores do cenário latino, o destaque brasileiro foi observado na Baía de Sepetiba com As total superior ao critério de TEL em quase 26 vezes, e no cenário internacional, o Chile com 107 vezes de excedência. Em relação aos valores de PEL, nenhum dado deste estudo excedeu ao limite, enquanto todas as outras áreas comparadas, com exceção do Rio Paraíba do Sul e dos pampas Argentinos, obtiveram no mínimo 1,19 vez mais que o limite máximo estabelecido pelo CCME.

Os pampas Argentinos, mesmo sendo considerado exceção pelas baixas concentrações, não atingindo o *background* mundial de  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Turekian e Wedepohl, 1961), supera o valor de TEL em 1,10 vezes. Isso só explicita como esses valores genéricos de *background* podem não relatar bem uma área geográfica específica.

Em relação aos resultados de As móvel, configurando a fração reativa que compreende ao As recém fixados e reciclados (Chaillou *et al.*, 2003), importante na avaliação do contaminante de fato disponível para o ambiente e que pode atingir a biota (Mukwaturi e Lin, 2015; Wei *et al.*, 2016), a única diferença significativa foi no verão (2006) que apresentou o valor médio de Cananéia maior que Santos. Isso pode ser explicado por alterações que ocorrem naturalmente seguindo o ciclo natural das regiões, seja na dinâmica sedimentar ou de precipitações (Baeyens *et al.*, 2019).

Com relação à razão de As móvel/As pseudo-total, houve um aumento percentual significativo em Cananéia e não houve diferença significativa em Santos. Devido a presença da fração móvel estar relacionada às atividades antrópicas (Almeida, 1998), há um indicativo que o As proveniente de fontes antrópicas era de 15% no inverno (2005) e subiu para 21% no verão (2006) em Cananéia, o que pode reforçar o uso de herbicidas no local, ou o efeito do mangue, imobilizando o As nessas frações móveis. Já em Santos, embora não significativo, diminuiu entre os anos analisados de 21% para aproximadamente 17%, o que pode remeter às medidas mitigatórias na área, ou estar relacionado com a maior hidrodinâmica dessa área portuária que, através da matéria orgânica como suporte geoquímico de transporte, é mais eficiente na exportação de As ao oceano.

O estudo de Mirlean *et al.* (2003) analisou sedimento no estuário Lagoa de Patos - RS, e assim como este estudo, extraiu a fase móvel reativa de arsênio e obteve uma média de  $20,5 \pm 7,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  do As total com média de  $30,7 \pm 8,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , correspondendo a 67% de As móvel/As total, valor bastante superior aos encontrados em Santos e Cananéia. Os altos valores encontrados por Mirlean *et al.* (2003) são explicados pelas intensas atividades antrópicas e presença do porto do Rio Grande, com ênfase nas indústrias de fertilizantes.

Na bacia do rio Doce (entre os estados da Bahia e Espírito Santo), os resultados de Cagnin *et al.* (2017), ao utilizar a mesma metodologia, também apresentaram altas concentrações de As móvel, alcançando quase metade do As total. Em sua justificativa, apresenta as atividades de mineração de ouro ao longo do tempo como fonte de contaminação.

Pelo arsênio móvel ser a fração indicativa de fontes antrópicas e efetivamente disponível para a biota, sugere-se estabelecimento de normas e critérios legislativos específicos para o As móvel sedimentar, que possam oferecer maior perceptibilidade dos riscos ecotoxicológicos de fato existentes, sem superestimação. Outros trabalhos já vêm realizando essa crítica, como de Moraes *et al.* (2011), que defende que o TEL e o PEL baseados somente na determinação total do metal não é adequado, visto não considerar a base geoquímica natural e as associações químicas.



## **5. Conclusão**

A principal hipótese desse trabalho foi refutada, visto que as concentrações de As pseudo-total foram semelhantes entre Cananéia e Santos. Também não condizendo com o esperado, ao longo dos anos estudados aumentou-se a razão percentual do As móvel em Cananéia e diminuiu em Santos, apesar deste último apresentar indício de fonte de contaminação pontual diferente de Cananéia.

Com isso, Cananeia pode estar apresentando níveis mais elevados de As devido a retenção do metaloide pela barreira geoquímica do mangue, ou, mesmo sem atividades industriais e portuárias, pode estar havendo uma fonte de contaminação difusa pelo uso de herbicidas, já que áreas próximas e consideradas tão conservadas quanto, apresentaram valores de As total de 2,6 a 6,8 vezes inferiores. Por outro lado, Santos com intensa industrialização não apresenta valores de grande discrepância em relação a uma área considerada preservada, o que aponta para a eficiência do monitoramento ambiental e programas mitigatórios, ao menos para o arsênio, ou uma maior eficiência do transporte desse contaminante para o oceano, visto a elevada hidrodinâmica desse sistema portuário.

Em relação à avaliação de risco, Cananéia no inverno (2005) apresentou uma média de As pseudo-total próxima ao limite de PEL, que indica verdadeiro dano ao ambiente e aos organismos. Embora nenhum dos dois locais tenham efetivamente atingido o limite, a proximidade citada e a excedência ao limite de TEL nos diferentes locais e anos estudados trazem o alerta para ambas as áreas, embora aparentem bastante diferença em grau de antropização.

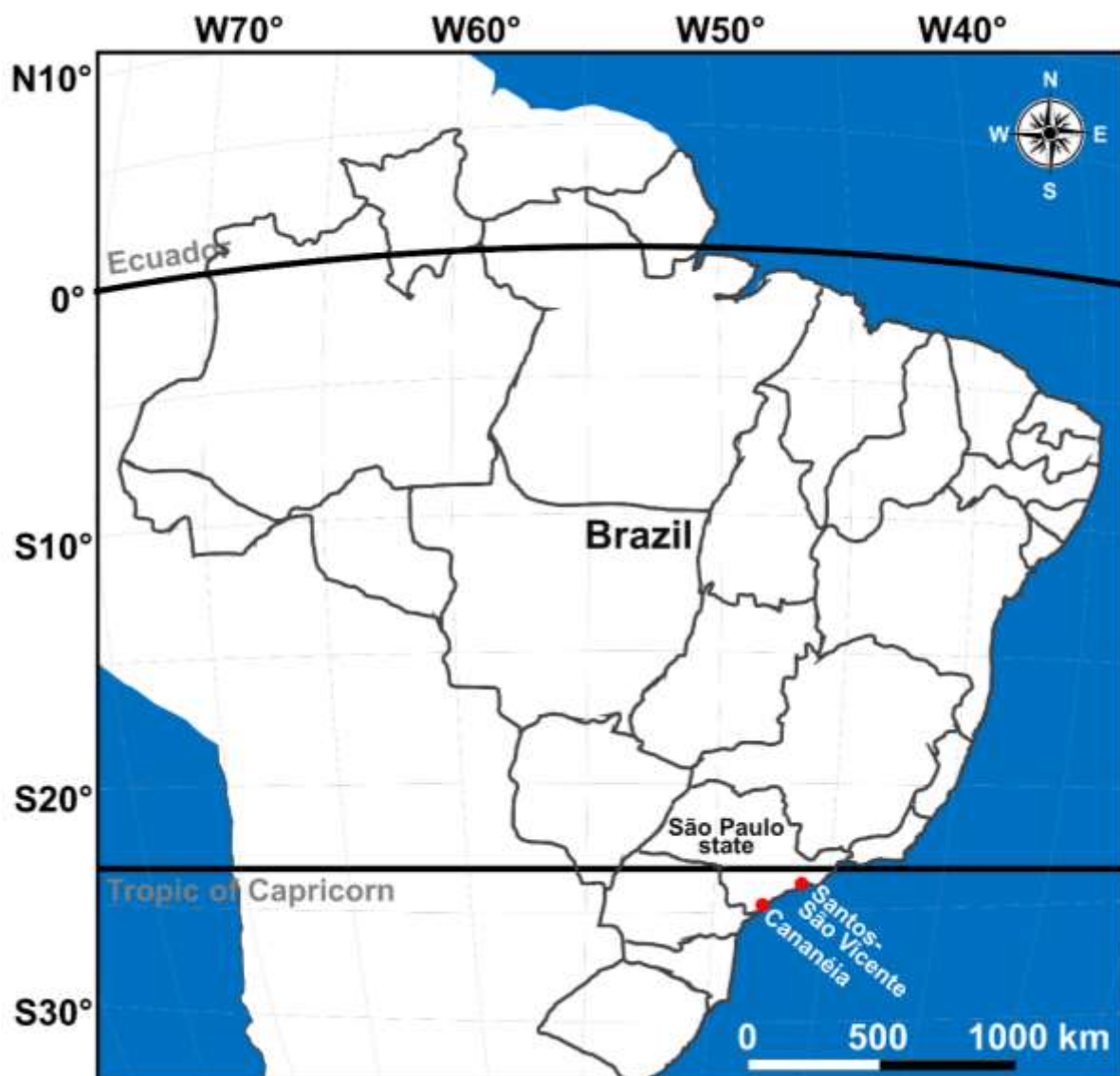
Portanto, apesar dos resultados de As pseudo-total e As móvel obtidos neste estudo serem inferiores aos demais estudos que detectaram extrema contaminação sedimentar pelo arsênio, é cabível uma atenção e continuação de estudos com o arsênio nestas áreas.

## **6. Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte do Rio de Janeiro (UENF) pela infraestrutura analítica.

Cristina Maria M. Souza recebeu suporte financeiro da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) (Processo E-26/010.001984/2014 e N° E-26/210.071/2018). Este projeto também foi parcialmente fomentado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código 001.

## 7. Material Suplementar 1



Legenda – Mapa do Brasil, indicando o estado de São Paulo e os locais de coleta.

## 2. Considerações Finais

Embora não tenham sido encontrados maiores teores de As na área antropizada em relação à área preservada, não apontando para a contaminação de arsênio em Santos devido ao complexo industrial e portuário, os programas mitigatórios devem ser continuados, para evitar elevações nas concentrações de As e demais contaminantes e evitar acidentes que possam comprometer todo o ecossistema e sua biogeoquímica.

Já em relação a Cananéia, sugere-se que a área estuarina seja transformada em AMP – Áreas Marinhas protegidas (Moreira *et al.*, 2019), para que se evite a contaminação da área, já que ela não está ainda dominada pelas impactantes atividades antrópicas.

Embora as duas áreas analisadas apresentem grandes diferenças no grau de antropização, não houve detecção de contaminação de As em Santos proveniente das atividades industriais e portuárias, o que traz duas importantes observações: A erradicação do estereótipo de que grandes polos industriais ocasionam intrinsecamente degradação generalizada, e que a escolha de áreas de controle preservadas deve ser feita com cautela.

Além disso, propõe-se que os limites de TEL e PEL tenham como base as concentrações móveis dos elementos, não apenas do arsênio, para que se aumente o esclarecimento à cerca dos riscos provenientes da fração de fato disponível para o ambiente e toda a biota.

Por fim, sugere-se maior profundidade nos estudos de arsênio em ambas as áreas, como a determinação de todas as frações do sedimento para melhor entendimento biogeoquímico, além do estudo do elemento nos demais compartimentos ambientais: MPS, coluna d'água e organismos bentônicos.

### 3. Referências Bibliográficas

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2017. Summary Data for 2017 Priority List of Hazardous Substances, Agency for Toxic Substances and disease registry. U.S. Division of Toxicology and Human Health Sciences, Atlanta.

Aguiar, V.M.C, 2005. Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/S.Vicente e na Porção sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 243p.

Almeida, M. G., 1998. Geoquímica de metais pesados na Lagoa de Cima, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense–Dissertação de mestrado em Biociências e Biotecnologia.

Amorim, A. C. F., & Castillo, A. R. (2009). MACROINVERTEBRADOS BENTÔNICOS COMO BIOINDICADORES DA QUALIDADE DA ÁGUA DO BAIXO RIO PEREQUÊ, CUBATÃO, SÃO PAULO, BRASIL. *Biodiversidade Pampeana*, 7(1).

Arenas-Lago, D., Andrade, M. L., Lago-Vila, M., Rodríguez-Seijo, A., & Vega, F. A. (2014). Sequential extraction of heavy metals in soils from a copper mine: Distribution in geochemical fractions. *Geoderma*, 230, 108-118.

Azevedo, J.S., 2008. *Biomarcadores de Contaminação em Cathorops spixii nos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 218 p.

Azevedo, J. de S., Braga, E. S., 2011. "CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA PARA QUALIFICAÇÃO AMBIENTAL DOS ESTUÁRIOS DE SANTOS-SÃO VICENTE E CANANÉIA." *Arquivos de Ciências do Mar* 44.2.

Baeyens, W., Mirlean, N., Bundschuh, J., de Winter, N., Baisch, P., da Silva Júnior, F. M. R., & Gao, Y. (2019). Arsenic enrichment in sediments and beaches of Brazilian coastal waters: A review. *Science of The Total Environment*, 681, 143-154.

Barra, C. M., Santelli, R. E., Abrão, J. J., & Guardia, M. D. L. (2000). Especiação de arsênio-uma revisão. *Química Nova*, 23(1), 58-70

Berbel, G.B.B, 2008. *Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e plataforma continental sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 283 p.

Bhattacharya, P., Jacks, G., Ahmed, K.M., Routh, J., Khan, A.A., 2002. Arsenic in groundwater of the Bengal delta plain aquifers in Bangladesh. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*. 69: 538-45.

Bícego, M.C.; Taniguchi, S.; Yogui, G.T.; Montone, R.C.; Silva, D.A.M.; Lourenço, R.A.; Martins, C.C.; Sasaki, S.T.; Pellizari, V.H. & Weber, R.R (2006). Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente estuarine system, São Paulo, Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, v.52, p.1784-1832.

Braga, E.S.; Bonetti, C.V.D.H.; Burone, L. & Bonetti Filho, J (2000). Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system - Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, v.40, n.2, p.165-173.

Brandini, N., de Castro Rodrigues, A. P., Abreu, I. M., Cotovicz Jr, L. C., Knoppers, B. A., & Machado, W. (2016). Nutrient behavior in a highly-eutrophicated tropical estuarine system. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 28.

Cagnin, R. C., Quaresma, V. S., Chaillou, G., Franco, T., & Bastos, A. C. (2017). Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Science of the Total Environment*, 607, 304-316.

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada (EC). 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. - Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.

CETESB. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico, 178 p., 2001.

CETESB. *Relatório de qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo*. Relatório Técnico, 227 p., 2002.

CETESB. *Qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo: Relatório Técnico-Balneabilidade das Praias*, 2004, 334 p., 2005.

Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., & Blanc, G. (2003). The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2993-3003.

Cheng, Q., Zhou, W., Zhang, J., Shi, L., Xie, Y., & Li, X. (2019). Spatial variations of arsenic and heavy metal pollutants before and after the water-sediment regulation in the wetland sediments of the Yellow River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 145, 138–147.

Chiozzini, V.G.; Maluf, J.C.C.; Torres, J.L.R. & Braga, E.S, (2006). Variabilidade sazonal (inverno-verão) das especiações químicas de nitrogênio no complexo estuarino-lagunar de Cananéia - SP. *Livro de Resumos, Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo*.

Choueri, R. B., Cesar, A., Abessa, D. M. S., Torres, R. J., Morais, R. D., Riba, I., ... DelValls, T. A. (2009). *Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 320–331.

CONAMA, Resolução nº454, de 01 de novembro de 2012. Revisão de Dragagem. Publicado no D.O.U. de 08 novembro de 2012. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>, acesso em 01/11/2019.

Costa, L., Mirlean, N., & Garcia, F. (2017). *Arsenic Environmental Threshold Surpass in Estuarine Sediments: Effects of Bioturbation. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98(4), 521–524.

COSTA, Sandra Dias (2005). O uso da Avaliação Ambiental Estratégica para definição de políticas portuárias: o caso do Porto de Santos/SP. Universidade de Brasília: Centro de Desenvolvimento Sustentável, Brasília.

Cruz, M. A. S., de Oliveira Santos, L. T. S., Lima, L. G. L. M., & de Jesus, T. B. (2013). Caracterização mineralógica e granulométrica dos sedimentos como suporte para

análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé-Feira De Santana/BA. *Geochimica Brasiliensis*, 27(1), 49-62.

Da Silva, P. S. C., Torrecilha, J. K., Gouvea, P. F. de M., Máduar, M. F., de Oliveira, S. M. B., & Scapin, M. A. (2015). *Chemical and radiological characterization of Peruíbe Black Mud. Applied Clay Science*, 118, 221–230.

de Amorim, E. P. (2012). *Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, Estado de São Paulo, Brasil*

de Moraes, G. M., Mortatti, J., & Lopes, R. A. (2011). Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Geociências*, 41(3), 463-471.

De Oliveira, R. C., & Marins, R. V. (2011). Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático: Revisão. *Revista Virtual de Química*, 3(2), 88-102.

de Souza, A. F., Fostier, A. H., & Hechavarría, A. (2018). Extração sequencial de Arsênio em amostras de sedimentos de lagoas alcalinas do Pantanal da Nhecolândia. *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP*, (26).

Destefani, A., & Resgalla, C. (2019). Integrated evaluation of accumulated sediments in a buried channel of a subtropical estuary. *Regional Studies in Marine Science*, 25, 100453. doi:10.1016/j.rsma.2018.100453

Dos Santos, J. A. P., Schmiegelow, J. M. M., Rotundo, M. M., & Barrella, W. (2018). Composição e variação temporal da assembleia de peixes do alto sistema estuarino de Santos, São Paulo, Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 41(4), 945-959.

dos Santos, Marilene Oliveira; de Melo, Sandra Maria (2017). "A influência do uso e ocupação do solo na qualidade da água de nascentes-Análise de macroinvertebrados Bentônicos como bioindicadores." *Journal of Environmental Analysis and Progress* 2.1: 36-43.

Elbaz-Poulichet, F. çoise, Garnier, J.-M., Guan, D. M., Martin, J.-M., & Thomas, A. J. (1996). *The Conservative Behaviour of Trace Metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the Surface Plume of Stratified Estuaries: Example of the Rh ône River (France)*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42(3), 289–310.

Farias, J. D. S., Milani, M. R., Niencheski, L. F. H., & Paiva, M. L. D. (2012). Especificação química de arsênio inorgânico no estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil). *Química nova*, 35(7), 1401-1406

Fenili, L. H., Gomes, C. C., Rocha, V. F., Zanin, G. R., Masutti, M. B., Gonçalves, C., & Lima, S. N. P. (2011). Avaliação da concentração de metais e arsênio e sua relação com granulometria e ensaios ecotoxicológicos no canal do porto de Santos. *SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA*, 5.

Ferreira, J. A., Amado, L. L., Luczynski, E. (2016). Biomarcadores de poluição em camarões *Macrobrachium amazonicum* (Decapoda: Palaemonidae) oriundos de região Amazônica com histórico de contaminação por arsênio.

Flynn, M. N., SILVA, L., & LOURO, M. (2011). Processo de Bioacumulação na área estuarina de Santos e São Vicente, São Paulo. *RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*, 4(2), 36-58.

Garcia-Ordiales, E., Covelli, S., Rico, J. M., Roqueñí, N., Fontolan, G., Flor-Blanco, G., Loredó, J. (2018). Occurrence and speciation of arsenic and mercury in estuarine sediments affected by mining activities (Asturias, northern Spain). *Chemosphere*, 198, 281–289.

Ghosh, P., Basu, A., Mahata, J., Basu, S., Sengupta, M., Das, J. K. & Giri, A. K. (2006). Cytogenetic damage and genetic variants in the individuals susceptible to arsenic-induced cancer through drinking water. *International journal of cancer*, 118(10), 2470-2478

Gonçalves, J.A.C., Lena, J.C., Paiva, J.F., Nalini, H.A.J., Pereira, J.C., 2007. Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. *Environmental Geology*, 53:785–793.



Hortellani, M.C.; Sarkis, J.E.S.; Bonetti, J. & Bonetti, C. (2005). Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente estuarine system, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* v.16, n.6A, p.1140-1149.

Keon N. E., Swartz C. H., Harvey C., and Hemond H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2778–2784

Khosravi, R., Zarei, M., Vogel, H., & Bigalke, M. (2019). Early diagenetic behavior of arsenic in the sediment of the hypersaline Maharlu Lake, southern Iran. *Chemosphere*, 237, 124465.

Kim, B. S. M., Salaroli, A. B., de Lima Ferreira, P. A., Sartoretto, J. R., de Mahiques, M. M., & Figueira, R. C. L. (2016). Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1-2), 333-338.

Kim, P. J., Lee, J. H., Huh, I. A., & Kong, D. (2018). *Development of benthic macroinvertebrates sediment index (BSI) for bioassessment of freshwater sediment. International Journal of Sediment Research.*

Kostka J. E. and Luther G. W. III. (1994) Portioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701–1710.

Lamparelli, C. C., Moura, D. O. D., Lopes, C. F., Rodrigues, F. D. O., Milanelli, J. C. C., & Vincent, R. D. C. (1998). Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo. In *Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo* (pp. 41-41).

Lamparelli, M.C.; Costa, M.P.; Prósperi, V.A.; Bevilacqua, J.E.; Araújo, R.P.A.; Eysink, G.G.J. & Pompéia, S. (2001). *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Relatório Técnico CETESB, São Paulo.

Liu, J., Yin, P., Chen, B., Gao, F., Song, H., & Li, M. (2016). *Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 633–639. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.05.020

- Mabuchi K., Lilienfeld A.M., Snell L.M., 1980. Cancer and occupational exposure to arsenic: a study of pesticide workers. *Preventive Medicine* 9: 51- 77.
- Maciel, D. C., Costa, B. V. M., Souza Santos, L. P., Souza, J. R. B., & Zanardi-Lamardo, E. (2015). avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do Rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). *Tropical Oceanography, Recife*, 43(1), 26-37.
- Magalhães, V. F., C. E. V. Carvalho, and W. C. Pfeiffer. (2001). "Arsenic contamination and dispersion in the Engenho inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil." *Water, air, and soil pollution* 129.1-4 : 83-90.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., G ret, F., Galgani, F., Battaglia-Brunet, F., Marmier, N., & Rom o, M. (2013). *Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. Chemosphere*, 90(11), 2730–2736.
- Mandal, Badal Kumar; SUZUKI, Kazuo T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, v. 58, n. 1, p. 201-235.
- Mandal, S. K., Majumder, N., Chowdhury, C., Jana, T. K., & Dutta, B. (2016). Arsenic distribution in waters and its geochemical behavior in sediment of Mahanadi estuary in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(8). doi:10.1007/s10661-016-5471-4
- Mathew, J., & Gopinath, A. (2019). Spatial and Temporal Variations of Arsenic Distribution in a Tropical Estuary Along the West Coast of India. *Marine pollution bulletin*, 149, 110567.
- Mirlean, N., Andrus, V. E., Baisch, P., Griep, G., & Casartelli, M. R. (2003). Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine pollution bulletin*, 46(11), 1480-1484.
- Mirlean, N., Baisch, P., Travassos, M. P., & Nassar, C. (2011). Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Marine Letters*, 31(1), 65-73.

Mirlean, N., Medeanic, S., Garcia, F. A., Travassos, M. P., & Baisch, P. (2012). Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. *Continental Shelf Research*, 35, 129-136.

Mirlean, N., P. Baisch, and D. Diniz. (2014). "Arsenic in groundwater of the Paraíba do Sul delta, Brazil: an atmospheric source?." *Science of the Total Environment* 482 : 148-156.

Moreira, L. B., Leite, P. R. B. D., de Lara Dias, M., de Castro Martins, C., & de Souza Abessa, D. M. (2019). Sediment quality assessment as potential tool for the management of tropical estuarine protected areas in SW Atlantic, Brazil. *Ecological indicators*, 101, 238-248.

Mudroch, A.; Macknight, S.D. (1997). Handbook Of Techniques For Aquatic Sediments Sampling. CRC Press, Second edition.

Mukwaturi, M., Lin, C., 2015. Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions. *J. Hazard. Mater.* 285, 445e452.

Pereira, J. C., Silva, A. K. G., Júnior, N., Arias, H., Silva, É. P., & Lena, J. C. D. (2007). Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos-traço em sedimentos superficiais.

Perretti, A.R. (2006). Estudo biogeoquímico das águas de fundo e da matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 106 p.

Pimenta, S. M., Boaventura, G. R., Peña, A. P., & Ribeiro, T. G. (2016). Estudo da qualidade da água por meio de bioindicadores bentônicos em córregos da área rural e urbana. *Revista Ambiente & Água*, 11(1), 198-210.

Prada-Gamero, R. M., Vidal-Torrado, P., & Ferreira, T. O. (2004). Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iri no canal de Bertioga (Santos, SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28(2), 233-243.

Ramirez-Andreotta, M.D., Brusseau, M.L., Beamer, P., Maier, R.M., 2013. Home gardening near a mining site in an arsenic-endemic region of Arizona: Assessing

arsenic exposure dose and risk via ingestion of home garden vegetables, soils, and water. *Sci.Total Environ.*454–455, 373–382.

R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Reigada, Cláudia & Luchini, Luiz & Barbieri, Edison. (2014). Presença de organoclorados em amostras de água e ostras *Crassostrea* sp. do município de Cananéia-SP. *O Mundo da Saúde*. 38. 66-74. 10.15343/0104-7809.20143801066074.

Reynolds, K.A., 2010. Evolving Risk Assessment of Arsenic Contamination in Groundwater. *Water Conditioning & Purification. On Tap*, 31-32.

Riedel, G. F., Sanders, J. G., & Osman, R. W. (1989). *The role of three species of benthic invertebrates in the transport of arsenic from contaminated estuarine sediment. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 134(3), 143–155.

Rodrigues, M., Cravo, A., Fortunato, A. B., Oliveira, A., Jacob, J., Martins, R., ... & Rosa, A. (2017). UBEST: compreensão da capacidade de regulação biogeoquímica dos estuários num contexto de alterações climáticas e das fontes antropogénicas. In *4ª Conferência sobre Morfodinâmica Estuarina e Costeira| MEC2017*.

Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., & Farago, M. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9), 1399-1416.

Rosa, Guilherme Fiurin. Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxos duplos lamelares e seu emprego na remoção deste elemento de águas. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa.

Sá, F., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R., Machado, E. da C., & Lombardi, A. T. (2015). Arsenic fractionation in estuarine sediments: Does coastal eutrophication influence As behavior? *Marine Pollution Bulletin*, 96(1-2), 496–501.

Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., & Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace

metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317-327

Sampaio, A. F. P., Cherbakian, E. H., Giordano, F., Júnior, F. C. R., & Ribeiro, R. B. (2016). Sanitation and microbiological water quality in the watershed of Santos-São Vicente Estuary. *Revista DAE*, 64(4), 64-72

Alberto Paschoa dos Santos, J., Marcos Miragaia Schmiegelow, J., Marcos Rotundo, M., & Barrella, W. (2015). Composition and temporal variation of the fish assemblages in upper Santos estuarine system, São Paulo, Brazil. *B. Inst. Pesca*, 945-959

Santos, M. C. B. (2016). "Avaliação da contaminação por arsênio em solos, sedimentos e águas fluviais na região da mina de ouro "Morro do Ouro", Paracatu-MG."

SEVERINO-RODRIGUES, E., PITA, J. B., & da GRAÇA-LOPES, R. (2018). Pesca artesanal de siris (Crustacea, Decapoda, Portunidae) na região estuarina de Santos e São Vicente (SP), Brasil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 27(1), 7-19

Silva, L. S., Ferreira, F. J., & Fávaro, D. I. T. (2018). Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). *Geochimica Brasiliensis*, 31(1), 37-56.

Siqueira, G.W., Lima, W.N., Mendes, A.S., Aprile, F.M., Braga, E.S., Mahiques, M.M., 2004. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Geochimica Brasiliensis*, v. 18, n. 1, p. 54-63.

Siqueira, G. W., de Lima, W. N., Mendes, A. S., Aprile, F. M., Braga, E. D. S., & de Mahiques, M. M. (2012). Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Geochimica Brasiliensis*, 18(1), 54-63.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.

Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., ... & Alonso, M. S. (2005). Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied geochemistry*, 20(5), 989-1016.

Soares, Wálace Anderson Almeida. Estudo da distribuição de metais em água, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do Estado de São Paulo, Brasil. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Sobrinho, E. M. G., Carlos R. A (2015). "Aglomerações industriais relevantes do Brasil em 2010." *Revista Brasileira de Estudos Regionais e Urbanos* 9.1: 1-18.

Soghoian, S., Sinert, R.H., Heavy Metal Toxicity, 2009. Disponível em: (<http://emedicine.medscape.com/article/814960-overview>).

Souza, Annaliza Carvalho Meneguelli. Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. 2018. Tese de doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Souza, V. L., Lima, V. L., Hazin, C. A., Fonseca, C. K., & Santos, S. O. (2015). Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, 3(1A).

Sutti, B. O., Borges, R. P., Guimarães, L. L., & Schmiegelow, J. M. M. (2016). Nitrogênio e matéria orgânica em dois rios com diferentes graus de impactos no sistema estuarino de Santos (São Paulo, Brasil). *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 20(1), 93-104

Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175-192.

Venables, W., N., Ripley, B.D., 2002. Modern Applied Statistics with S. Fourth Edition. Springer, New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21706-2>

Viana, L. C. D. A. (2009). Acumulação de metais-traço em sedimentos de áreas adjacentes ao porto de Niterói (Enseada de São Lourenço, Baía de Guanabara, RJ).

Viana, Pitter Pimenta (2013). Aporte continental de mercúrio e arsênio em três estuários da costa Norte do estado do Rio de Janeiro, sob diferentes impactos antrópicos. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Wang, P., Sun, G., Jia, Y., Meharg, A. A., & Zhu, Y. (2014). A review on completing arsenic biogeochemical cycle: microbial volatilization of arsines in environment. *Journal of Environmental Sciences*, 26(2), 371-381.

Wei, X., Han, L., Gao, B., Zhou, H., Lu, J., Wan, X., 2016. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment. *Ecol. Indic.* 61, 667e675.