

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS  
CENTRO ESTADUAL DE PESQUISAS EM SENSORIAMENTO REMOTO E  
METEOROLOGIA - CEPSRM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS  
SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO  
RIO DOS SINOS (RS)**

**ISMAEL LUÍS SCHNEIDER**

Porto Alegre – RS

2012

**Ismael Luís Schneider**

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS SEDIMENTOS DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO DOS SINOS (RS)**

Orientadora: Profa. Dra. Elba Calessio Teixeira

Co-orientadora: Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues

**Banca Examinadora:** Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba (Química – UFRGS)

Dra. Sylvania Maria Netto (UNIP)

Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim (PPGSR – UFRGS)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Sensoriamento Remoto do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia – UFRGS, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Sensoriamento Remoto, área de concentração em Sensoriamento Remoto Aplicado.

Porto Alegre – RS

2012

*Aos meus pais*

*Ari e Ivanisse Schneider*

*e meus irmãos*

*Adriano e Patrícia.*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) pelo ensino de qualidade e pela estrutura disponibilizada, sem a qual não seria possível a realização desta pesquisa.

Às minhas orientadoras, Dra. Elba Calesso Teixeira e Dra. Maria Lucia Kolowski Rodrigues, pelo auxílio e incentivo em todas as etapas do Mestrado e pela grandiosa dedicação nas orientações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade de bolsa de pós-graduação, auxílio financeiro indispensável para a realização deste trabalho.

À Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM) por viabilizar a realização deste estudo através da disponibilização da infraestrutura necessária.

À Profa. Dra. Silvia Beatriz Alves Rolim pela dedicação, ensinamentos e auxílio nas análises de reflectância das amostras de sedimentos.

Ao colega Rodrigo Ferreira de Azevedo pelo auxílio na elaboração dos mapas e classificação da bacia do rio dos Sinos.

Às amigas Jovana Bavaresco, Larissa Meincke e Camila Cerveira pelo auxílio na preparação das amostras de sedimentos e análises químicas.

Aos colegas e professores do Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto.

À minha família e amigos, em especial à Patrícia, Júlia, Juliana e Willian pela compreensão da minha ausência em alguns momentos, bem como pelo incentivo para a realização do Mestrado.

Enfim, a todos que de alguma maneira me ajudaram durante a realização deste trabalho.

## Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar o teor de Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn, Al e Fe e sua partição geoquímica em sedimentos da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, Sul do Brasil. Esta bacia apresenta elevada densidade populacional e industrial, especialmente dos setores de metalurgia, galvanoplastia, siderurgia, petroquímica e curtumes. As concentrações totais de metais, determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X, e as concentrações nas fases dos sedimentos, determinadas através da aplicação do esquema de extração sequencial BCR-701 proposto pelo *Community Bureau of Reference*, da Comunidade Europeia, utilizando ICP/OES, foram avaliadas nos sedimentos com granulometria  $<63 \mu\text{m}$ . Também foram considerados os teores extraídos através de uma solução de HCl 0,5 mol/L nesta fração dos sedimentos. Os resultados na região industrializada e com alta densidade populacional mostraram um aumento nas concentrações totais, para Cu, Cr, Zn e Pb, e nas frações potencialmente móveis para os metais Cu, Cr, Zn e Ni extraídos sequencialmente. O Cr destacou-se especialmente no arroio Portão, apresentando uma concentração total de 1286 mg/kg, devido à influência de curtumes localizados nesta região. Os sedimentos também foram caracterizados através de espectroscopia de reflectância, método rápido e não destrutivo de caracterização dos diferentes materiais, na região entre 400 e 2500 nm. Nos espectros de reflectância das amostras avaliadas observou-se que as principais feições espectrais são resultantes das absorções decorrentes da água, das ligações Al-OH e dos teores de ferro presentes. Ainda ficou evidenciada a influência da granulometria, dos teores de ferro e matéria orgânica sobre os espectros de reflectância resultantes. Não foi possível observar as feições espectrais decorrentes dos metais pesados, provavelmente devido às altas concentrações de ferro observadas nas amostras e devido ao fato destes metais apresentarem as suas feições espectrais nas mesmas regiões de comprimento de onda onde ocorrem as feições do ferro.

**Palavras-chave:** Sedimento, metais, extração sequencial, espectroscopia de reflectância, rio dos Sinos.

## Abstract

The present study aimed to evaluate the content of Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn, Al, and Fe as well as their geochemical partitioning in sediments of the Sinos river basin in southern Brazil. This basin has a high population density and a great number of industries, especially metallurgy, electroplating works, steel mills, petrochemicals, and tanneries. The total metal concentrations, determined by X-ray fluorescence, and the concentrations in the sediment phases, determined by applying the BCR-701 sequential extraction method proposed by the Community Bureau of Reference of the European Community, using ICP/OES, were evaluated in the sediment fraction <math><63\ \mu\text{m}</math>. The contents extracted by a solution of 0.5 mol/L HCl were also considered in this fraction. Results in the industrialized and densely populated region showed an increase in the total concentrations for Cu, Cr, Zn, and Pb, and in the potentially mobile fractions for the sequentially extracted metals Cu, Cr, Zn and Ni. Cr stood out particularly in the Portão stream, showing a total concentration of 1,286 mg/kg, due to the influence of tanneries in this region. The sediments were also characterized by reflectance spectroscopy, a rapid and nondestructive method for characterization of different materials, in the region between 400 and 2500 nm. The reflectance spectra of the samples showed that the main spectral features are the result of the absorptions due to water, Al-OH bonds and contents of iron. The influences of particle size, organic matter and mineral composition on the absorption features and on the reflection coefficient of the spectra were also evidenced. It was not possible to observe the spectral features resulting from metals, probably due to high iron concentrations observed in the samples, and because these metals make their spectral features on the same wavelength regions where there are the iron spectral features.

**Keywords:** sediment, metals, sequential extraction, reflectance spectroscopy, Sinos River.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Localização da bacia hidrográfica do rio dos Sinos no Estado do Rio Grande do Sul .....	5
<b>Figura 2:</b> Hidrografia da bacia do rio dos Sinos, com destaque para seu curso principal.....	6
<b>Figura 3:</b> Mapa geológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos.....	7
<b>Figura 4:</b> Mapa geomorfológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos .....	8
<b>Figura 5:</b> Uso e ocupação da bacia hidrográfica do rio dos Sinos.. ..	9
<b>Figura 6:</b> Locais de amostragem de sedimentos na bacia do rio dos Sinos .....	11

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Área ocupada pelos diferentes tipos de uso e cobertura na bacia do rio dos Sinos...9	9
<b>Tabela 2:</b> Descrição dos pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio dos Sinos..... 10	10
<b>Tabela 3:</b> Esquema do procedimento de extração sequencial ..... 13	13
<b>Tabela 4:</b> Recuperações para os materiais de referência certificados de metais totais analisados por XRF ..... 15	15
<b>Tabela 5:</b> Recuperações para o procedimento de extração sequencial do material de referência certificado BCR-701..... 15	15

## SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Material e métodos .....	5
2.1.	Área de estudo .....	5
2.2.	Seleção dos pontos de amostragem.....	10
2.3.	Coleta e preparação dos sedimentos .....	11
2.4.	Análises dos metais.....	12
2.4.1.	Concentração total dos metais.....	12
2.4.2.	Concentrações dos metais potencialmente móveis .....	12
2.4.3.	Metais extraídos com HCl 0,5 mol/L.....	13
2.5.	Controle de qualidade das análises de metais .....	14
2.6.	Características gerais dos sedimentos .....	16
2.7.	Espectroscopia de reflectância.....	16
3.	Resultados.....	18
3.1.	Artigo científico 1 .....	18
3.2.	Artigo científico 2 .....	39
4.	Conclusões.....	59
5.	Referências bibliográficas .....	61

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais são um dos poluentes mais comuns em ambientes aquáticos e podem ser provenientes de fontes naturais, a partir do intemperismo geológico, ou de fontes antropogênicas, tais como efluentes industriais, agrícolas, urbanos e domésticos (Hang *et al.*, 2009; Davutluoglu *et al.*, 2011). Quando dispersos no ambiente aquático, tendem a depositar-se nos sedimentos, que além de possuírem alta capacidade de retenção, possuem potencial de liberação destes poluentes (Passos *et al.*, 2011). Esta liberação para a coluna d'água sobrejacente poderá ocorrer mediante alterações nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, bioturbação e decomposição da matéria orgânica (Davutluoglu *et al.*, 2011). Apesar disso, os sedimentos agem como reservatórios de metais, integrando todas as contribuições antropogênicas, fornecendo um histórico razoavelmente preciso da poluição no rio (Filgueiras *et al.*, 2002; Hang *et al.*, 2009; Davutluoglu *et al.*, 2011). Desta forma, o diagnóstico da qualidade dos sedimentos fluviais representa uma importante ferramenta para a avaliação do impacto ambiental sofrido por uma bacia hidrográfica ao longo do tempo (Rodrigues, 2007).

Entretanto, a determinação da concentração total de um metal em sedimentos não é um indicador particularmente útil quando se busca uma distinção entre os componentes naturais e antropogênicos do metal (Quevauviller *et al.*, 1996; Relic *et al.* 2010; Passos *et al.* 2011). Assim, estudos recentes têm utilizado procedimentos de extração sequencial para compreender associações químicas específicas com as fases sedimentares e fontes de metais (Rodrigues e Formoso, 2006; Hang *et al.*, 2009; Davutluoglu *et al.*, 2011). Nestes procedimentos são utilizados reagentes seletivos para extrair consecutivamente “fases operacionalmente definidas” a partir dos sedimentos, permitindo quantificar os teores de metais potencialmente móveis e estabelecer associações com a contribuição antropogênica (Rauret *et al.*, 1999; Lerner *et al.*, 2008). Desta forma, são simuladas alterações nas condições ambientais tornando possível prever o impacto de uma possível mobilização dos metais sobre o meio circundante (Bacon e Davidson, 2008). A quantificação de metais potencialmente móveis também pode ser realizada através de técnicas de extração simples (Gleyzes *et al.*, 2002).

Uma das técnicas de extração sequencial bastante utilizada é o esquema proposto pelo *Community Bureau of Reference* (BCR) (agora *Standards, Measurement and Testing Programme*), o qual envolve três etapas – metais trocáveis e associados a carbonatos, redutíveis e oxidáveis (Quevauviller *et al.*, 1996; Rauret, 1998; Davidson *et al.*, 1999; Pueyo *et al.*, 2001; Teixeira *et al.*, 2003; Rodrigues e Formoso, 2006; Boughriet *et al.*, 2007; Davutluoglu *et al.*, 2011; Passos *et al.*, 2011; Dundar *et al.*, 2012). A fração trocável contém os metais que são precipitados ou co-precipitados com carbonato, e é afetada por mudanças de pH. A fração redutível contém metais associados com óxidos de Fe-Mn, que podem ser dissolvidos por mudanças no potencial redox. Na fração oxidável, os metais podem estar associados através de processos de complexação ou de bioacumulação com várias formas de matéria orgânica e sulfetos. Em geral também é considerada uma quarta etapa, a fração de metal associada com a fração residual (silicática), que só poderá ser mobilizada como resultado do intemperismo e, portanto, causar efeitos em longo prazo (Filgueiras *et al.*, 2002).

Alguns problemas ainda não foram inteiramente solucionados no uso de extrações sequenciais, como redistribuição dos analitos entre as fases geoquímicas, falta de seletividade dos reagentes, extração incompleta e precipitação de novas fases minerais durante a extração. Mesmo assim, o crescente emprego de tais esquemas na avaliação de metais em sedimentos tem demonstrado a utilidade das informações obtidas, que inúmeras vezes encontram correspondência com efeitos ambientais observáveis, como, por exemplo, a redução da biodiversidade local (Rauret *et al.*, 1999; Rodrigues *et al.*, 2008; Bacon e Davidson, 2008).

Para a avaliação dos metais potencialmente móveis, também podem ser utilizados procedimentos de extração ácida a frio, os quais procuram simular processos naturais de remoção desses elementos mais “reativos” nos sedimentos (Bevilacqua *et al.*, 2009). O procedimento de extração com ácido clorídrico (HCl) diluído tem sido comumente aplicado (Sutherland e Tack, 2008; Bevilacqua *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009), podendo ser empregado como uma primeira técnica de avaliação no monitoramento da contaminação potencial por metais. Assim, altos teores identificados pela extração com HCl podem ser objeto de uma avaliação mais aprofundada, utilizando procedimentos de extração sequencial (Sutherland e Tack, 2008).

No entanto, para uma melhor avaliação e caracterização da poluição por metais pesados, é necessário conhecer o perfil dos sedimentos em que estes contaminantes estão armazenados. Além da avaliação de parâmetros como a composição granulométrica, teores de enxofre e matéria orgânica, a determinação dos argilominerais que compõem estes sedimentos

podem fornecer importantes informações sobre como esses metais estão associados e podem ser remobilizados. Assim, a espectroscopia de reflectância, um método rápido e não destrutivo, pode ser utilizada na caracterização dos sedimentos (Kemper e Sommer, 2002). Ao analisar as características espectrais e, assim, as suas ligações químicas específicas, é possível mapear onde essas ligações ocorrem, e, conseqüentemente, identificá-los (Meneses e Netto, 2001). O comportamento espectral dos sedimentos é uma propriedade cumulativa derivada da resposta espectral combinada das frações mineral, orgânica e fluida que os compõem. Tal resposta varia de acordo com fenômenos específicos de absorção da energia eletromagnética (faixa do visível e parte do infravermelho) pelos elementos que constituem tais frações possibilitando, desta forma, a identificação de atributos físicos, químicos e mineralógicos (Madeira Netto, 1996; Genú et al., 2010).

Grande parte das feições espectrais de maior interesse em sensoriamento remoto situa-se no intervalo entre 450 e 2500 nm, sendo devidas às transições eletrônicas e vibracionais que ocorrem quando a energia eletromagnética é absorvida pelo material analisado (Ferreira Júnior et al., 1993). As absorções de origem eletrônica, observadas para comprimentos de onda menores que 1200 nm, envolvem os elementos de transição com elétrons de valência preenchendo os orbitais 3d, entre os quais o mais comum é o Fe. Estas transições resultam de efeitos de campo cristalino sobre os íons e de transferências de carga entre íons do mesmo retículo. Por outro lado, as absorções observadas para comprimentos de onda maiores que 1200 nm são devidas às transições vibracionais, que ocorrem tanto a no nível molecular quanto no nível de retículo cristalino.

Porém, uma característica, aparentemente restritiva da espectroscopia é sua sensibilidade a pequenas mudanças na química e/ou estrutura de um material. As variações na composição do material muitas vezes provocam mudanças na posição e na forma das bandas de absorção no espectro. Assim, com a grande variedade química normalmente encontrada, as assinaturas espectrais podem ser bastante complexas e às vezes de difícil interpretação. No entanto, o aumento do conhecimento da variação natural nas características espectrais e as causas das mudanças têm permitido, cada vez mais, investigar detalhadamente a química do ambiente natural. Além deste avanço, outra vantagem da espectroscopia de reflectância é o fato de ser uma técnica não destrutiva, podendo ser utilizada sem a preparação da amostra, em campo ou no laboratório (Meneses e Netto, 2001).

Apesar das vantagens da espectroscopia de reflectância acima apontadas, existem relativamente poucos estudos que utilizam esta técnica para caracterizar sedimentos (Malley e

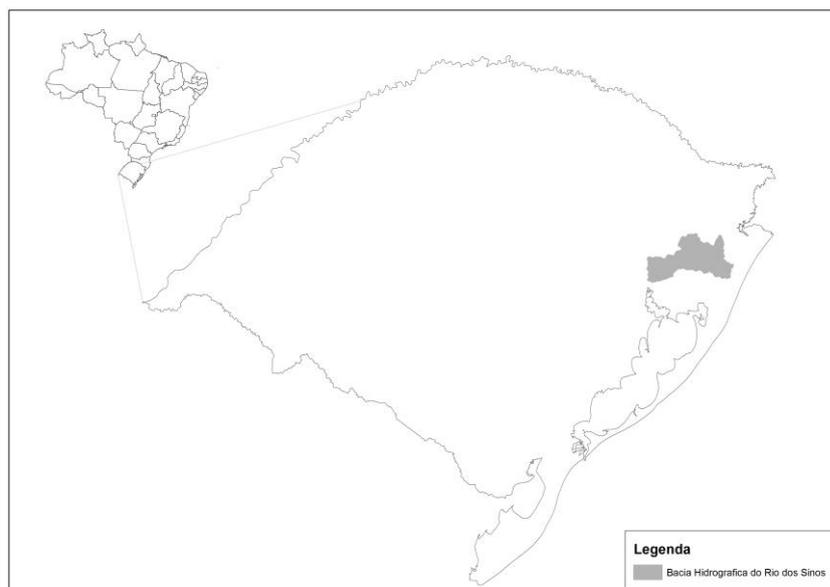
Williams, 1997; Moros et al., 2008; Moros et al., 2009). Portanto, como os sedimentos agem como reservatórios de contaminantes, especialmente para metais pesados, e fornecem um histórico razoavelmente preciso da poluição fluvial (Filgueiras *et al.*, 2002; Hang *et al.*, 2009; Davutluoglu *et al.*, 2011), torna-se evidente o uso desta ferramenta para caracterizar esta importante matriz ambiental. Além de proporcionar uma maneira prática e econômica de caracterizar os sedimentos, a aplicação da técnica poderá auxiliar no entendimento de como poluentes, por exemplo, metais pesados, podem se comportar no meio ambiente.

Portanto, o presente estudo propõe-se a avaliar, na camada ativa dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, a concentração dos metais selecionados (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn, Al e Fe). Além disso, pretende avaliar a distribuição dos metais nas diferentes fases geoquímicas dos sedimentos, e, assim, estabelecer associações com o grau de mobilidade potencial desses agentes tóxicos no ambiente fluvial investigado. Para uma melhor interpretação dos resultados, também serão avaliados parâmetros ambientais complementares nas amostras, como granulometria, teor de matéria orgânica, enxofre e argilominerais, necessários à elaboração do diagnóstico da qualidade ambiental dos sedimentos. Os sedimentos também são caracterizados utilizando espectroscopia de reflectância na região entre 400 e 2500 nm. Além disso, ainda é discutida a influência da granulometria, dos teores de óxidos de ferro e matéria orgânica no comportamento espectral das amostras avaliadas. Os resultados do presente trabalho são apresentados na forma de dois artigos científicos e são destacados a seguir.

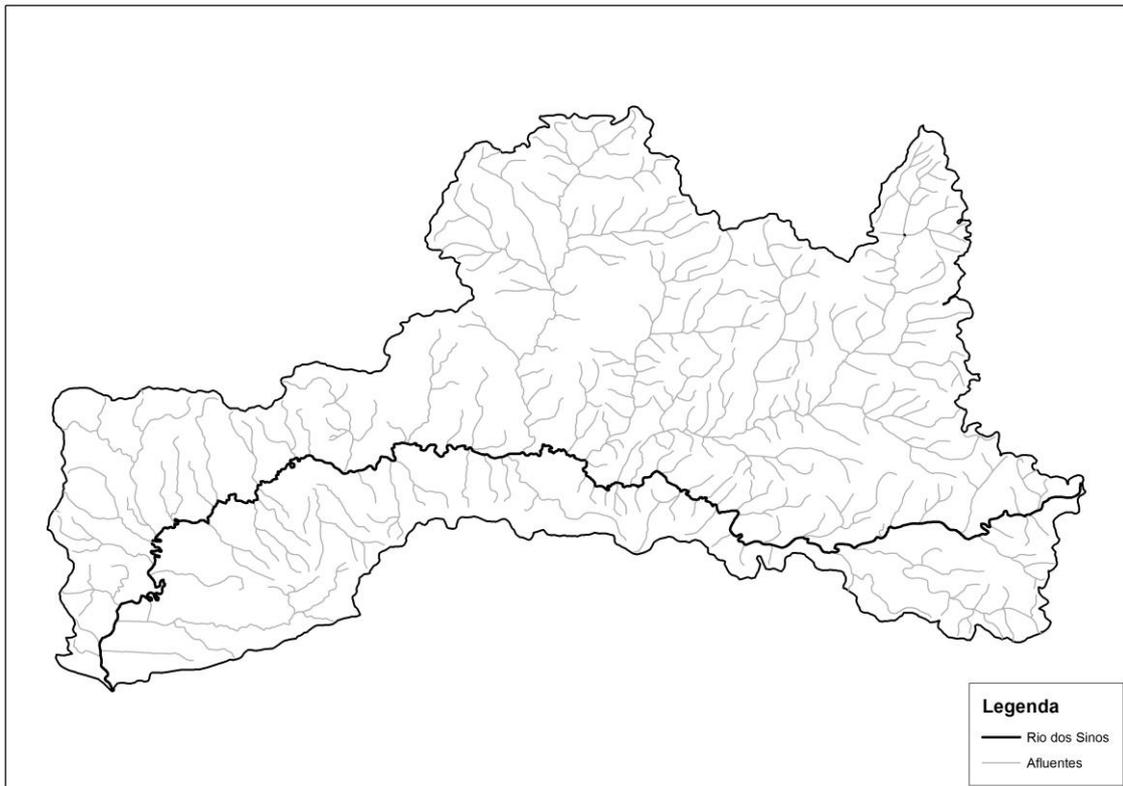
## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Área de estudo

A bacia hidrográfica do rio dos Sinos está situada no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, ocupando uma área de 3820 km<sup>2</sup>, e engloba total ou parcialmente 29 municípios, sendo 21 pertencentes à Região Metropolitana de Porto Alegre, capital do Estado (Figura 1). É delimitada a leste pela Serra Geral, a oeste e a norte pela bacia do rio Caí, e a sul pela bacia do rio Gravataí. O curso principal do rio dos Sinos percorre 190 km (Figura 2), nascendo a uma altitude de 600 m e desaguando no delta do rio Jacuí numa altitude de 12 m. A bacia é habitada por aproximadamente 1,3 milhões de pessoas (Comitesinos, 2009), representando 13% da população total do Estado concentrada em apenas 3,5% do seu território. O clima da região é subtropical, com médias anuais de temperatura em torno de 20 °C e de precipitação pluviométrica em torno de 1600 mm, bem distribuídos nas quatro estações (FEPAM, 2006).



**Figura 1:** Localização da bacia hidrográfica do rio dos Sinos no Estado do Rio Grande do Sul



**Figura 2:** Hidrografia da bacia do rio dos Sinos, com destaque para seu curso principal

Sob o ponto de vista morfológico, a bacia pode ser dividida em três diferentes regiões, sendo estas relacionadas ao trecho do rio em questão:

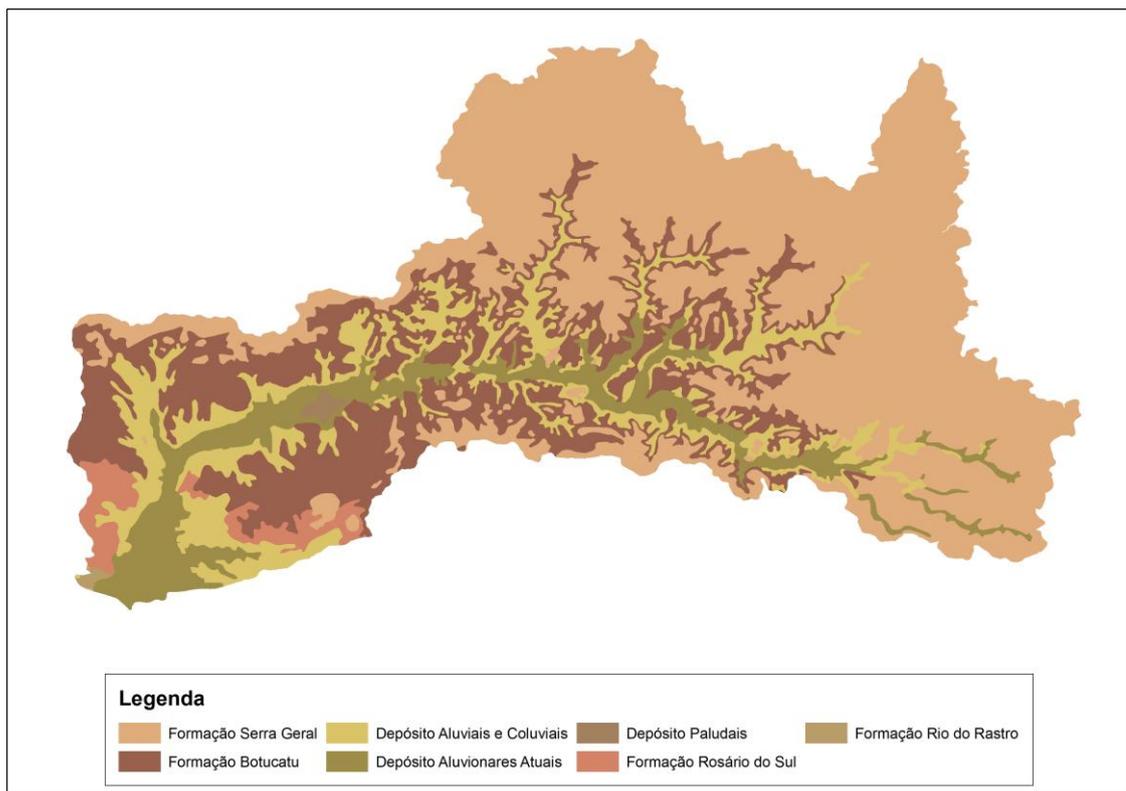
- Curso superior: corresponde ao trecho compreendido entre a nascente do rio dos Sinos até a confluência com o rio Rolante, caracterizando-se por apresentar um terreno acidentado e pelo desenvolvimento de atividades agrícolas em pequenas propriedades. Nesta parte do rio dos Sinos, com cerca de 25 km de extensão, ocorre uma alta declividade, onde a altitude varia da cota 600 m até 60 m.

- Curso médio: com aproximadamente 125 km de extensão, compreende a região entre o rio Rolante e o arroio Sapiranga. Esta região apresenta uma redução na declividade e recebe a contribuição dos afluentes rio Paranhana, rio Rolante e rio da Ilha.

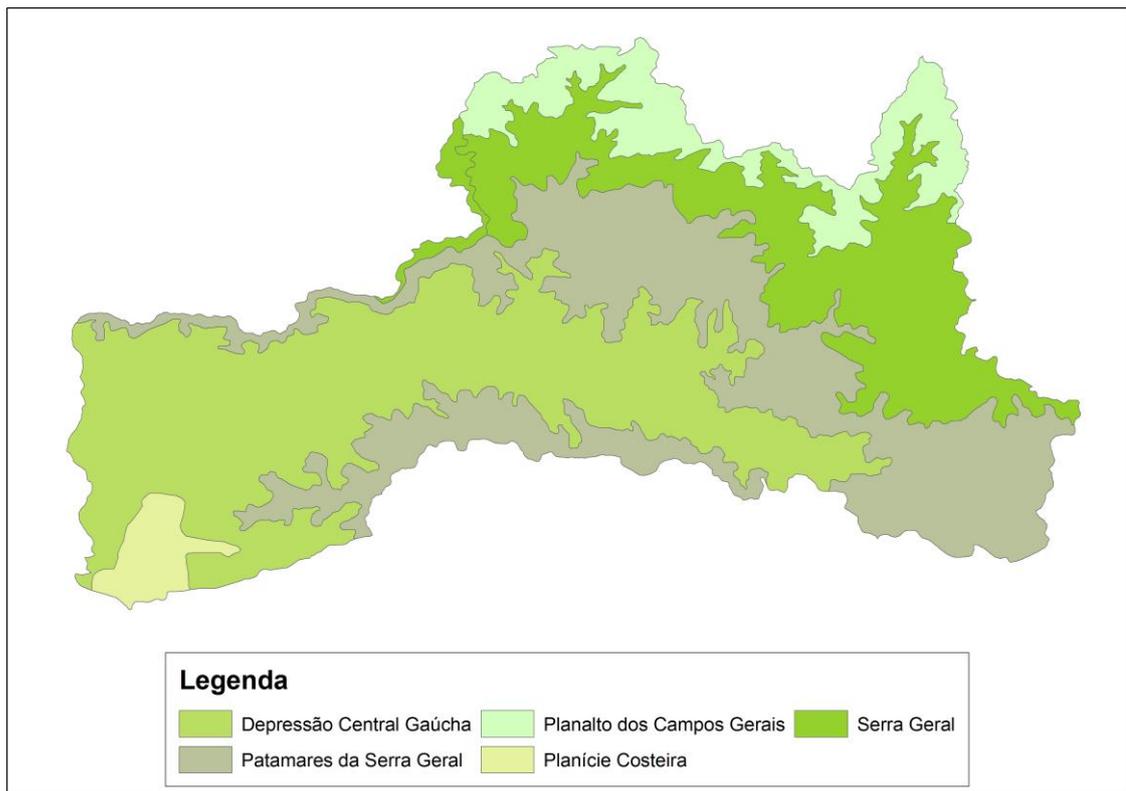
- Curso inferior: correspondente ao trecho entre Campo Bom e o delta do Jacuí. Apresenta grande concentração populacional e industrial, onde os principais arroios formadores drenam grandes centros urbanos.

A bacia hidrográfica do rio dos Sinos está situada sobre as unidades vulcano-sedimentares da Bacia do Paraná (basaltos da Formação Serra Geral e arenitos da Formação

Botucatu). No entanto, à medida que se aproxima da foz do rio observa-se o afloramento dos depósitos aluvionares atuais e dos depósitos aluviais e colúviais (Figura 3). Na Formação Serra Geral, observam-se basaltos e andesitos toleíticos, de cor cinza a preta acinzentada com intercalações de lentes arenosas (arenitos interderrames). Subordinariamente, rochas ácidas (3%) e intermediárias (7%) com derrames e diques (Hatje, 1996). Já a Formação Botucatu é formada por rochas de origem eólica constituídas por arenitos quartzosos (máximo 5% de feldspato) de granulação fina a média, com estratificação cruzada em cunha e cores que variam do amarelo ao vermelho. Apresentam cimento de origem ferruginosa e raramente de origem silicosa (Hatje, 1996). Em termos de compartimentação geomorfológica, a região é composta pelo Planalto dos Campos Gerais, Serra Geral, Patamares da Serra Geral e Depressão Central Gaúcha (Figura 4).

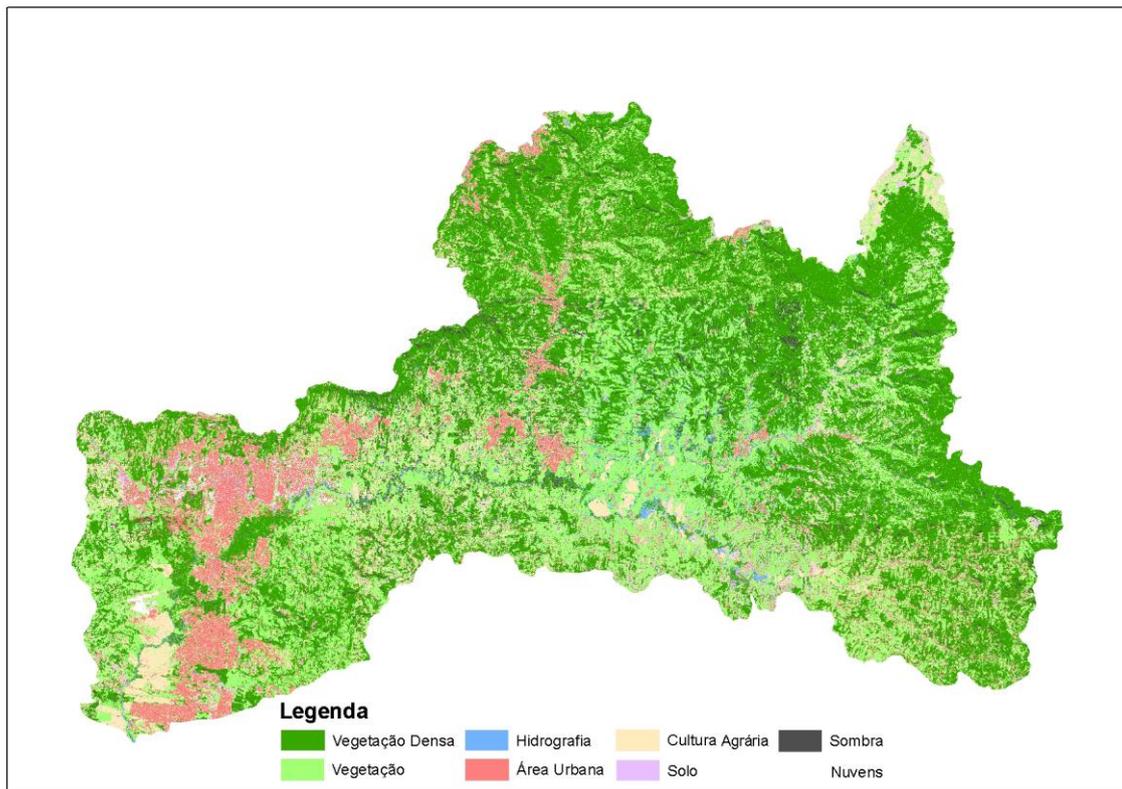


**Figura 3:** Mapa geológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos



**Figura 4:** Mapa geomorfológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos

Quanto ao uso e ocupação da bacia do rio dos Sinos, Azevedo (2012) apresenta uma classificação realizada em 15 imagens do sensor RapidEye (Figura 5), que, conjuntamente, compõem a área de estudo. A classificação das imagens foi realizada utilizando o algoritmo de máxima verossimilhança, que é paramétrico, e utiliza a média e a covariância das amostras de treinamento selecionadas, assumindo que estas classes possuem distribuição normal. Com estes parâmetros, é computada a probabilidade estatística de um pixel desconhecido pertencer a uma ou outra classe. Depois de avaliar a probabilidade para cada categoria, o pixel é assinalado à classe cuja probabilidade tenha sido a mais alta, ou a nenhuma delas no caso dos valores de probabilidade estar abaixo de um determinado limite estipulado pelo analista. Para que a classificação por máxima verossimilhança seja precisa o suficiente, é necessário um número razoavelmente elevado de pixels para cada amostra de treinamento (Moreira, 2001). Segundo Azevedo (2012), os principais usos e ocupações da bacia do rio dos Sinos (Tabela 1) seguem a ordem: vegetação densa (42,4%) > vegetação (30,8%) > cultura agrícola (10,3%) > área urbana (8,67%) > solo exposto (2,27%) > hidrografia (2,02%).



**Figura 5:** Uso e ocupação da bacia hidrográfica do rio dos Sinos. Fonte: Azevedo (2012).

**Tabela 1:** Área ocupada pelos diferentes tipos de uso e cobertura na bacia do rio dos Sinos

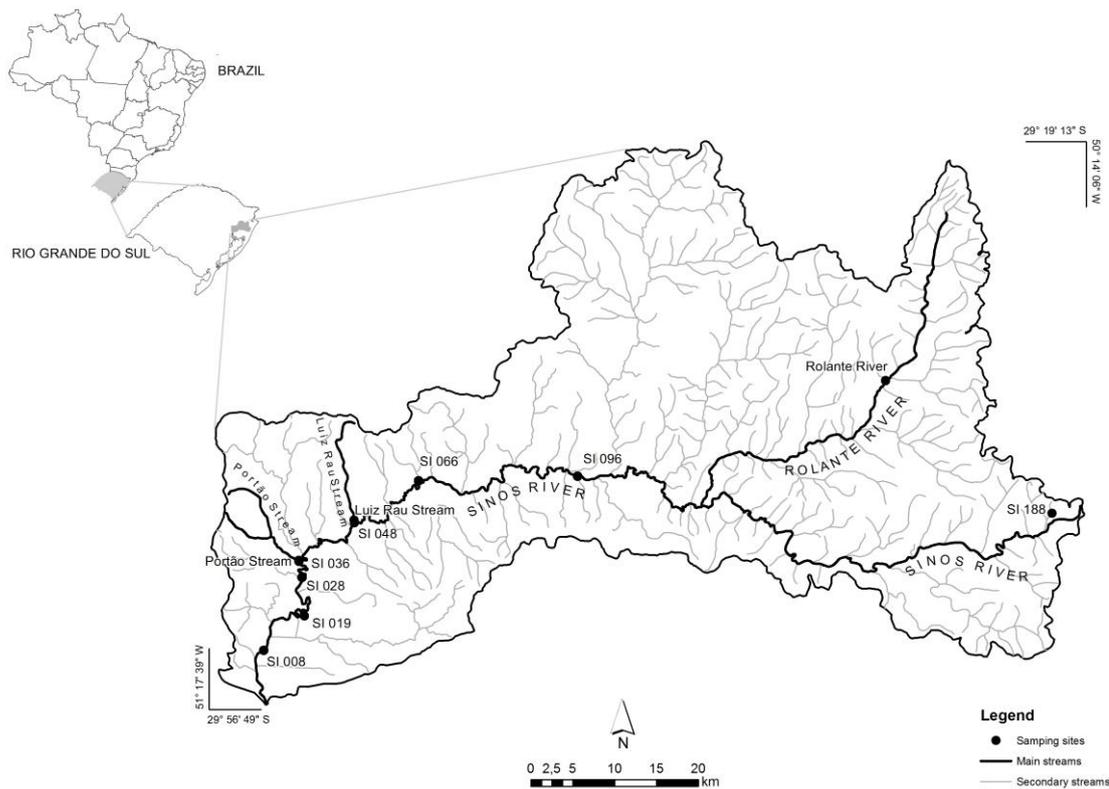
Classe	Área (km <sup>2</sup> )	Área (%)
Vegetação densa	1561	42,4
Vegetação	1133	30,8
Cultura agrícola	379,0	10,3
Área urbana	319,3	8,67
Sombra	128,7	3,49
Solo	83,69	2,27
Hidrografia	74,53	2,02
Nuvens	2,90	0,08
<b>Total</b>	<b>3682</b>	<b>100</b>

## 2.2. Seleção dos pontos de amostragem

A definição dos pontos de coleta de sedimentos baseou-se em ida a campo a fim de encontrar os locais que pudessem ser mais representativos das condições ambientais de toda a bacia hidrográfica. Além disso, foram priorizados os pontos avaliados pela FEPAM em estudos de monitoramento de qualidade de água que ocorrem em toda a bacia dos Sinos. Foram escolhidos pontos principalmente ao longo do trecho principal do rio dos Sinos, exceto por 3 locais onde foi avaliada a contribuição dos afluentes. Deste modo, foram contemplados 11 pontos de amostragem (Tabela 2 e Figura 6), onde a maioria destes pontos concentra-se no trecho inferior do rio dos Sinos, sabidamente mais impactado ambientalmente por descargas urbanas e industriais. Os códigos dos pontos indicam a distância, em quilômetros, desde o ponto de coleta até a foz do rio dos Sinos, no delta do rio Jacuí.

**Tabela 2:** Descrição dos pontos de amostragem na bacia hidrográfica do rio dos Sinos

Local	Coordenadas		Trecho do rio	Descrição
	X	Y		
SI 188	-50,263	-29,725	Superior	Nascente do rio dos Sinos
Rio Rolante	-50,470	-29,581	Superior	Afluente rio Rolante, a 29 km da confluência com o rio dos Sinos
SI 096	-50,850	-29,686	Médio	Balneário Santa Cristina
SI 066	-51,046	-29,691	Inferior	Jusante do arroio Schmidt
Arroio Luiz Rau	-51,126	-29,734	Inferior	Foz do arroio Luiz Rau
SI 048	-51,126	-29,737	Inferior	Jusante do arroio Luiz Rau
Arroio Portão	-51,195	-29,778	Inferior	Foz do arroio Portão
SI 036	-51,194	-29,779	Inferior	Jusante do arroio Portão
SI 028	-51,191	-29,796	Inferior	
SI 019	-51,188	-29,838	Inferior	Captação de água da CORSAN em Esteio
SI 008	-51,238	-29,875	Inferior	Montante da ponte da rodovia BR 386 (Tabaí-Canoas)



**Figura 6:** Locais de amostragem de sedimentos na bacia do rio dos Sinos

### 2.3. Coleta e preparação dos sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas entre fevereiro e agosto de 2010. As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com o emprego de um coletor manual em forma de “L” confeccionado em PVC. O material recolhido foi armazenado em sacos plásticos e transportado a 4 °C até o laboratório, onde foi homogeneizado e quarteado, de modo a separar uma porção para a análise granulométrica e mineralógica, uma para os estudos de comportamento espectral, uma para a análise de metais, e a última foi armazenada como contra-prova. A alíquota separada para os estudos de comportamento espectral foi colocada em um recipiente de vidro aberto e seca em estufa a 37 °C, sendo então peneirada em uma peneira de inox com abertura de 2 mm. A alíquota destinada à análise de metais passou por um processo de peneiração a úmido, de modo a separar a fração com granulometria fina, <63  $\mu\text{m}$ . O conteúdo de interesse foi seco em estufa a 37 °C e em seguida, foi finamente macerado em gral de ágata (Rodrigues e Formoso, 2006; Rodrigues, 2007). A alíquota de contra-prova

foi congelada em freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Foram tomadas precauções para evitar a contaminação durante a secagem, moagem, peneiramento e armazenamento.

## **2.4. Análises dos metais**

### **2.4.1. Concentração total dos metais**

Para a avaliação das concentrações totais dos metais as amostras de sedimento foram preparadas na forma de pastilha prensada e analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X no Laboratório de Geoquímica Analítica da Universidade Estadual de Campinas.

### **2.4.2. Concentrações dos metais potencialmente móveis**

Dada a falta de uniformidade de esquemas de fracionamento de metais (Tessier et al., 1979; Meguellati et al., 1983; Leleyter e Probst, 1999; e outros), o procedimento de extração sequencial proposto pelo BCR (agora *Standards, Measurement and Testing Programme*) (Pueyo et al., 2001; Teixeira et al., 2003; Rodrigues e Formoso, 2006; Davutluoglu et al., 2011; Passos et al., 2011; Dundar et al., 2012), foi lançado com o objetivo de harmonizar os procedimentos de extração. Este procedimento consiste em uma extração de três etapas dos metais potencialmente móveis, seguido de um quarto passo para determinar a fase residual, e segue descrito na Tabela 3. Este esquema parece ser mais reproduzível do que outros métodos e identifica frações complexas que podem ser mobilizadas por mudanças nas condições ambientais, incluindo mudanças na força iônica ou pH, mudanças no estado redox ou oxidação da matéria orgânica. Os extratores utilizados sequencialmente neste procedimento representam um aumento na força do reagente químico (Rey et al. 2010).

A leitura das concentrações de metais extraídas sequencialmente foi realizada em um espectrômetro de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. No presente estudo, a quarta etapa, correspondente à fração residual de metal, foi determinada pela diferença entre a soma das

três etapas sequencialmente extraídas em relação ao teor total do metal considerado, previamente obtido por fluorescência de raios-x. No final de cada etapa da extração sequencial, os extratos foram separados dos sólidos residuais por centrifugação por 20 min a 3.000 rpm. O resíduo foi lavado pela adição de 20 mL de água, agitando por 15 min, e finalmente centrifugando a suspensão resultante. O sobrenadante foi decantado e descartado, tomando cuidado para não descartar nada do resíduo sólido. O material de referência BCR-701 foi utilizado para verificar as condições operacionais, e, conseqüentemente, a precisão e as percentagens de recuperação obtidas para os metais analisados. Além dos metais certificados Cu, Cr, Ni, Pb e Zn para este material de referência, também foram determinadas as concentrações potencialmente móveis de Al, Fe e Mn.

**Tabela 3:** Esquema do procedimento de extração sequencial

ETAPAS	REAGENTES	PROCEDIMENTO	FASES DO SEDIMENTO
1	Ácido acético 0,11 mol/L	1 g de amostra + 40 mL de CH <sub>3</sub> COOH agitados por 16 h a 30 rpm	Trocável – espécies solúveis em água e ácido
2	Cloridrato de hidroxilamina 0,10 mol/L, a pH 1,5	Resíduo da etapa 1 + 40 mL de NH <sub>2</sub> OH.HCl agitados por 16 h a 30 rpm	Redutível – espécies associadas a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês
3	Acetato de amônio 1,0 mol/L, após digestão com peróxido de hidrogênio 8,8 M a pH 2	Resíduo da etapa 2 + 20 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 85°C até quase a secura; 50 mL de CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> agitados por 16 h a 30 rpm	Oxidável – espécies ligadas a matéria orgânica e sulfetos
4*	Concentração total menos a soma das três etapas anteriores		Residual – espécies associadas à matriz silicática

Fonte: Adaptado de Davutluoglu *et al.* (2011). \* Adotada neste estudo.

#### 2.4.3. Metais extraídos com HCl 0,5 mol/L

A análise dos metais potencialmente móveis extraídos por uma solução de HCl 0,5 mol/L foi realizada segundo recomendações de Sutherland (2002) e Sutherland e Tack (2007, 2008). O procedimento envolveu a extração de 0,5 g de amostra com 10 mL de uma solução de HCl 0,5 mol/L, sob agitação a 200 rpm por 1 h, a uma temperatura ambiente de 20 °C. A suspensão obtida foi filtrada em filtro de éster de celulose com 0,20 µm de porosidade, previamente à quantificação de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, metais certificados para o material

certificado BCR-701. A leitura das concentrações de metais foi realizada em ICP-OES no Laboratório de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A fim de avaliar se este procedimento de extração rápido, de apenas uma etapa, poderia auxiliar na identificação das amostras com teores potencialmente móveis, os teores extraídos pela solução HCl 0,5 mol/L e as concentrações extraídas sequencialmente foram relacionados através de regressões.

## **2.5. Controle de qualidade das análises de metais**

As análises de determinação de metais foram realizadas utilizando material previamente lavado com água de torneira e imerso por 48 horas em solução de ácido nítrico concentrado p.a. a 40%. Após enxague com água destilada e ultrapurificada em sistema Milli-Q, o material foi seco ao ar (Rodrigues, 2007). As análises químicas e a preparação das soluções utilizadas foram realizadas com o emprego de reagentes de grau analítico ou Suprapur (Merck) e água ultrapurificada. As curvas analíticas foram obtidas a partir da diluição de soluções estoques de 1000 mg/L (Merck e Spex). Para a calibração dos equipamentos, as curvas analíticas preparadas utilizaram fundo similar ao das amostras, com a finalidade de evitar problemas de matriz, ocasionados por diferentes viscosidades (Rodrigues, 2007).

Para avaliação da exatidão das concentrações totais dos metais foram utilizados dois materiais de referência de solos (GSS-2 e GSS-5, China), mostrando recuperações médias de 85-110% (Tabela 4) para Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A determinação das concentrações de metais nos materiais de referência foi realizada em duplicata, com coeficientes de variação <10%.

**Tabela 4:** Recuperações para os materiais de referência certificados de metais totais analisados por fluorescência de raios-X

Elemento	GSS-2			GSS-5		
	Média	Valor certificado $\pm\sigma$	Recup. (%)	Média	Valor certificado $\pm\sigma$	Recup. (%)
Cr	46	47 $\pm$ 6	98	127	118 $\pm$ 10	108
Cu	18	16,3 $\pm$ 1,4	110	137	144 $\pm$ 9	95
Ni	16,5	19,4 $\pm$ 1,9	85	36	40 $\pm$ 5	90
Pb	20	20 $\pm$ 4	100	551	552 $\pm$ 44	100
Zn	43	42 $\pm$ 5	102	488	494 $\pm$ 39	99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,89	10,31 $\pm$ 0,15	106	22,74	21,58 $\pm$ 0,23	105
MnO	0,061	0,066 $\pm$ 0,003	92	0,176	0,176 $\pm$ 0,015	100
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29	3,52 $\pm$ 0,10	93	12,84	12,62 $\pm$ 0,27	102

Um material de referência certificado de sedimento (BCR-701) foi analisado para determinar a exatidão do procedimento de extração sequencial acima descrito. Os valores certificados e analisados, e suas recuperações em cada etapa da extração foram calculadas com recuperações médias de 75-121% (Tabela 5) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. As análises deste material de referência certificado foram realizadas em triplicata e as amostras de sedimentos em duplicata, apresentando coeficientes de variação <10%.

**Tabela 5:** Recuperações para o procedimento de extração sequencial do material de referência certificado BCR-701

Metal	1ª Etapa			2ª Etapa			3ª Etapa		
	Média	Valor certificado $\pm\sigma$	Recup. (%)	Média	Valor certificado $\pm\sigma$	Recup. (%)	Média	Valor certificado $\pm\sigma$	Recup. (%)
Cu	50,4	49,3	102	110	124	89	66,9	55,2	121
Zn	158	205	77	97,2	114	85	41,6	45,7	91
Ni	13,4	15,4	87	23,4	26,6	88	14,6	15,3	95
Cr	2,22	2,26	98	34,4	45,7	75	131	143	92
Pb	3,04	3,18	95	118	126	94	10,0	9,3	108

Para o procedimento de extração com a solução de HCl 0,5 mol/L, uma das amostras foi fortificada com uma quantidade conhecida de cada um dos metais avaliados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e analisado em triplicata, com recuperações médias de 91-97%. A determinação das concentrações de metais nas amostras de sedimentos foi realizada em duplicata e apresentou coeficientes de variação <10%.

## 2.6. Características gerais dos sedimentos

A determinação do conteúdo de enxofre total (S) para as amostras de sedimentos foi realizada através de fluorescência de raios-X, correspondendo a valores indicativos. Matéria orgânica foi obtida pelo método da perda de massa por ignição (2 h a 360°C) (Schulte *et al.*, 1987; University of Wisconsin/Madison, 2007).

A análise granulométrica foi realizada no laboratório do Centro de Estudos Costeiros (CECO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e envolveu a separação das principais classes texturais dos sedimentos através de técnicas de peneiração e sedimentação. O fracionamento dos sedimentos mais grossos (<62,5 µm) foi realizado através de um arranjo de peneiras, enquanto os sedimentos finos (>62,5 µm) foram separados pelo método de pipetagem, baseado na lei de sedimentação de Stokes.

A identificação dos argilominerais das amostras de sedimentos também foi realizada no CECO, após preparação de lâminas com os argilominerais orientados. As lâminas, após serem secas ao ar, solvatadas com etilenoglicol e calcinadas, foram analisadas sucessivamente através de um difratômetro de raios-X, na faixa de 2θ entre 2-28°, utilizando radiação CuKα.

## 2.7. Espectroscopia de reflectância

As medições de reflectância em laboratório das amostras de sedimentos foram realizadas por meio de um espectrorradiômetro de alta resolução espectral ASD Fieldspec II. Este instrumento cobre um intervalo espectral entre 400 e 2500 nm, com uma resolução espectral entre 3 e 10 nm, interpolados a 1 nm. A iluminação foi fornecida por uma sonda de alta reflectância ASD, e um painel de calibração Spectralon foi utilizado como referência (100 % de reflectância). A geometria do sistema baseou-se no posicionamento perpendicular do sensor em relação à amostra, que foi colocada em placa de Petri, mantendo entre ambos uma distância de 5,6 cm. A fonte de iluminação, uma lâmpada halógena de 650 W com refletor parabólico e feixe não colimado para o plano do alvo, foi posicionada formando um ângulo de 45° com o zênite. Para cada amostra foram feitas 4 leituras, de modo que a cada leitura a placa de Petri sofreu um giro de 90°, sendo considerada a média dessas leituras. Todas as medições

espectrais foram realizadas numa sala escura para evitar a interferência por dispersão de luz. O processamento espectral foi realizado utilizando os softwares ViewSpecPro e ENVI.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Artigo científico 1

##### **Metal content and geochemical distribution in surface sediments of the Sinos river basin, RS, Brazil**

I.L. Schneider<sup>1</sup>, E.C. Teixeira<sup>2</sup>, M.L.K. Rodrigues<sup>3</sup> and S.B.A. Rolim<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Postgraduate Program in Remote Sensing – Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil, [ismaelquimrs@yahoo.com.br](mailto:ismaelquimrs@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Postgraduate Program in Remote Sensing - Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil, [gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br](mailto:gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br)

<sup>3</sup> State Foundation for Environmental Protection, Brazil, [metaisfepam@hotmail.com](mailto:metaisfepam@hotmail.com)

<sup>4</sup> Postgraduate Program in Remote Sensing - Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil, [silvia.rolim@ufrgs.br](mailto:silvia.rolim@ufrgs.br)

#### **Abstract**

The present study aimed to evaluate the content of Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn, Al, and Fe as well as their geochemical partitioning in sediments of the Sinos river basin in southern Brazil. This basin has a high population density and a great number of industries, especially metallurgy, electroplating works, steel mills, petrochemicals, and tanneries. The total metal concentrations were determined by X-ray fluorescence, and the concentrations in the sediment phases were determined by applying the BCR-701 sequential extraction method proposed by the Community Bureau of Reference of the European Community, using ICP/OES. The

contents extracted by a solution of 0.5 mol/L HCl were also considered. Metal contents were evaluated in the sediment fraction  $<63 \mu\text{m}$ . Results in the industrialized and densely populated region showed an increase in the total concentrations for Cu, Cr, Zn, and Pb, and in the potentially mobile fractions for the sequentially extracted metals Cu, Cr, Zn and Ni. Cr stood out particularly in the Portão stream, showing a total concentration of 1,286 mg/kg, due to the influence of tanneries in this region.

**Keywords:** Metals, Sediments, Sequential Extraction, BCR-701

## 1. Introduction

Metals are one of the most common pollutants in aquatic environments and may be originated from natural sources, from geological weathering or anthropogenic sources, such as industrial, agricultural, urban and domestic effluents (Hang et al., 2009; Davutluoglu et al., 2011). Metals when dispersed in aquatic environments tend to deposit in the sediments, which besides having high retention capacity, have the potential of releasing these pollutants (Passos et al., 2011). This release into the overlying water column may occur by changes in environmental conditions such as pH, redox potential, bioturbation, and decomposition of organic matter (Davutluoglu et al., 2011). Nevertheless, the sediments act as reservoirs of heavy metals, providing a reasonably accurate history of the river pollution (Filgueiras et al., 2002; Hang et al., 2009; Davutluoglu et al., 2011).

However, determination of the total concentration of a metal in sediments is not a particularly good indicator when one looks for a distinction between natural and anthropogenic contributions (Quevauviller et al., 1996; Relic et al. 2010; Passos et al., 2011). Thus, recent studies have used sequential extraction procedures to understand the specific chemical associations with sedimentary phases and metal sources (Rodrigues and Formoso, 2006; Hang et al., 2009; Davutluoglu et al., 2011). These procedures use selective reagents to consecutively extract "operationally defined phases" from the sediments, allowing to quantify the levels of potentially mobile metals and to establish associations with anthropogenic contributions (Rauret et al., 1999; Larner et al., 2008). Thus, alterations in the environmental conditions are simulated, allowing to predict the impact of a potential mobilization of metals on the surrounding environment (Bacon and Davidson, 2008). The quantification of potentially mobile metals can also be done by simple extraction techniques (Gleyzes et al., 2002).

One technique often used is the sequential extraction procedure proposed by the Community Bureau of Reference (BCR) (now Standards, Measurement and Testing Programme), which involves three steps – exchangeable metals associated with carbonates, reducible metals, and oxidizable metals (Quevauviller et al., 1996; Rauret, 1998; Davidson et al., 1999; Pueyo et al., 2001; Teixeira et al., 2003; Rodrigues and Formoso, 2006; Boughriet et al., 2007; Davutluoglu et al., 2011; Passos et al., 2011; Dundar et al., 2012). The exchangeable fraction contains the metals that are precipitated or co-precipitated with carbonate, and it is affected by pH changes. The reducible fraction contains metals associated with Fe-Mn oxides, which may be dissolved by changes in the redox potential. In the oxidizable fraction, the metals can be associated by complexation or bioaccumulation processes with various forms of organic matter and sulfides. Usually, a fourth step is also considered, a metal fraction associated with the residual (silicatic) fraction, which can only be mobilized as a result of weathering and, thus, cause long-term effects (Filgueiras et al., 2002).

Some problems have not yet been fully resolved in the use of sequential extractions, such as redistribution of analytes between the geochemical phases, lack of selectivity of reagents, incomplete extraction and precipitation of new mineral phases during extraction. Even so, the growing use of such schemes in the evaluation of metals in sediments has shown the usefulness of the information obtained, which many times corresponds to observable environmental effects, such as the decrease in local biodiversity (Rauret et al. 1999; Bacon and Davidson, 2008; Rodrigues et al. 2008).

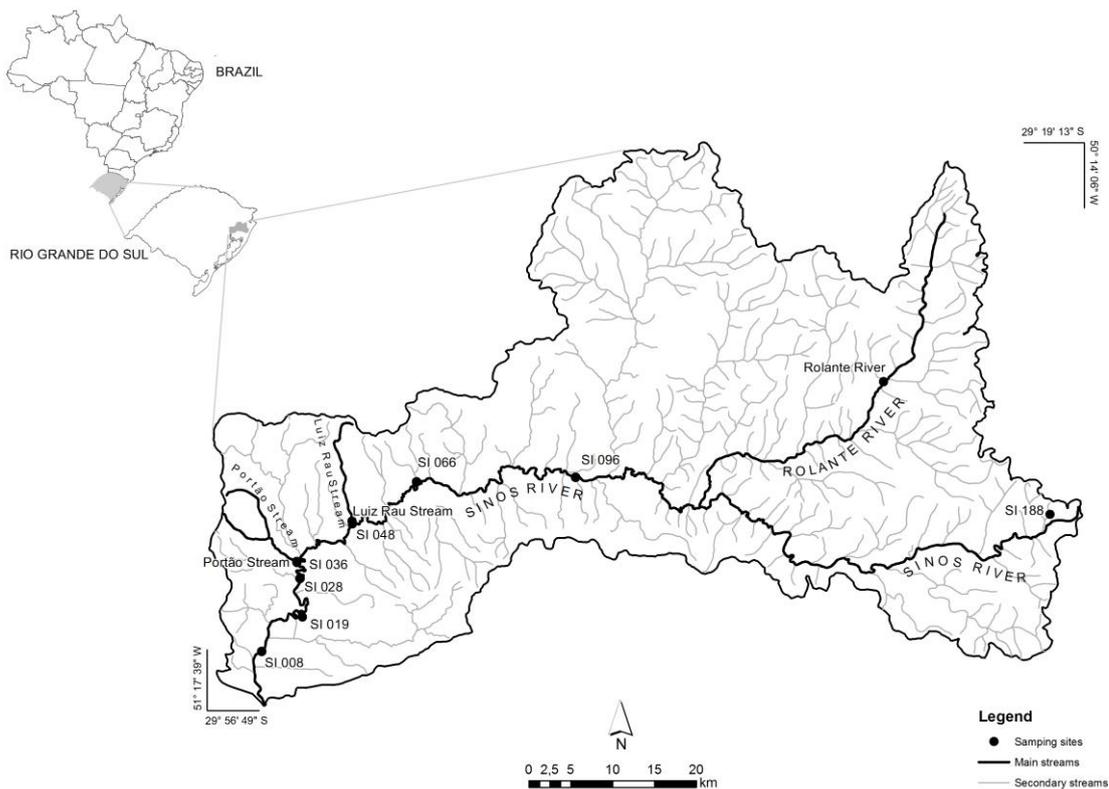
To evaluate the potentially mobile metals, cold acid extraction procedures may also be used, which seek to simulate the natural processes of removal of these more "reactive" elements of the sediments (Bevilacqua et al., 2009). The extraction procedure with diluted hydrochloric acid (HCl) has been usually applied (Sutherland and Tack, 2008; Bevilacqua et al., 2009; Li et al., 2009) and can be used as a first evaluation technique for monitoring the potential contamination by metals. Thus, high levels identified by the extraction with HCl may be subject to further assessment, using sequential extraction procedures (Sutherland and Tack, 2008).

The aim of this study is to evaluate the geochemical distribution and potential mobility of some metals (Cu, Cr, Ni, Zn, Pb, Mn, Al, and Fe) in sediments of the Sinos river basin.

## 2. Methodology

### 2.1. Study area

The Sinos river basin is located in the northeast of the state of Rio Grande do Sul, Brazil. It occupies an area of 3,820 km<sup>2</sup> and encompasses all or part of 29 counties, of which 21 are part of the metropolitan area of Porto Alegre (MAPA), the capital of the state (Fig. 1). It is bounded to the east by the Serra Geral, to west and north by the Caí river basin, and to the south by the Gravataí river basin. The Sinos river has its source at an altitude of 600 m, its main course flows for 190 km, and it finally discharges its waters at an altitude of 12 m. The basin is inhabited by approximately 1.3 million people (Comitesinos, 2009), representing 13% of the total population of the state concentrated in only 3.5% of its territory. The climate is subtropical with an annual average temperature of around 20 °C and about 1,600 mm of rain annually, well distributed over the four seasons (FEPAM, 2006).



**Fig. 1:** Area of study with the sampling sites in the Sinos river basin

The basin can be divided into three different regions, all of which related to the corresponding section of the river: upper, middle, and lower. In the upper part, characterized by a more rugged terrain and by agricultural activities in small farms, we selected two

sampling sites (Table 1). This part of the Sinos river, about 25 km long, has high declivity, with altitudes ranging between 600 m and 60 m. In the middle section of the basin, with about 125 km, the declivity of the Sinos river decreases, and we chose there one sampling site (Table 1). As one moves downstream, the population density and urbanization as well as the industrial concentration increase. Presently, industrial activity (especially metallurgy, electroplating works, steel mills, petrochemicals and tanneries), domestic sewage, and rice farming are the main sources of concern with regard to water quality of this river basin (FEPAM, 2006). The lower stretch of the Sinos river has as major tributaries streams that drain large urban centers, especially the Luiz Rau stream and Portão stream. Besides choosing sampling sites near the mouth of these streams, we also selected six additional sites along the main course of the Sinos river (Table 1). The codes of the points indicate the distance in kilometers from the sampling point to the mouth of the Sinos river.

**Table 1:** Location of the sediment sampling sites

Site	Coordinates		Stretch of river
	X	Y	
SI 188	-50.263	-29.725	Upper
Rolante river	-50.470	-29.581	Upper
SI 096	-50.850	-29.686	Middle
SI 066	-51.046	-29.691	Lower
Luiz Rau stream	-51.126	-29.734	Lower
SI 048	-51.126	-29.737	Lower
Portão stream	-51.195	-29.778	Lower
SI 036	-51.194	-29.779	Lower
SI 028	-51.191	-29.796	Lower
SI 019	-51.188	-29.838	Lower
SI 008	-51.238	-29.875	Lower

## 2.2. Collection and preparation of samples

Sediment samples were collected between February and August 2010, at eight points along the main course of the Sinos river and three tributaries (the Rolante river and the mouths of the Luiz Rau and Portão streams). Samples of surface sediments were collected by using a PVC, L-shaped manual collector. The material collected was stored in plastic bags, cooled to 4 °C and sent to the laboratory, where the fraction with particle size <63 µm was

separated by wet sieving. The content of interest was oven-dried at 37 °C and was then finely homogenized in an agate mortar (Rodrigues and Formoso, 2006).

## 2.3. Chemical analyses

### 2.3.1. Total metal concentration

To evaluate the total concentration of metals, the sediment samples were prepared as compressed pellets and analyzed in a X-ray fluorescence spectrometer at the Laboratory of Analytical Geochemistry of the State University of Campinas.

### 2.3.2. Sequential extraction

The fractioning of metal concentrations in the geochemical phases of the sediments was carried out according to the sequential extraction method proposed by the BCR (now Standards, Measurement and Testing Programme) (Pueyo et al., 2001; Teixeira et al., 2003; Rodrigues and Formoso, 2006; Davutluoglu et al., 2011; Passos et al., 2011; Dundar et al., 2012). The procedure is explained in Table 2. The reading of metal concentrations was performed in an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) at the Laboratory of Soils of the Federal University of Rio Grande do Sul. In this study, the fourth stage, corresponding to the residual fraction of metal was determined by the difference between the sum of the three sequentially extracted stages in relation to the total content of the metal under study, previously obtained by X-ray fluorescence.

**Table 2:** The BCR sequential extraction procedure

STEPS	REAGENTS	PROCEDURE	SEDIMENT PHASES
1	Acetic acid 0.11 mol/L	1 g of sample + 40 mL of CH <sub>3</sub> COOH stirred for 16 h at 30 rpm	Exchangeable – water soluble species and acid
2	0.10 mol/L hydroxylamine hydrochloride, pH 1.5	Residue of step 1 + 40 mL of NH <sub>2</sub> OH.HCl stirred for 16 h at 30 rpm	Reducible – species bound to Fe and Mn oxides and hydroxides
3	1.0 mol/L ammonium acetate, after digestion with 8.8 mol/L hydrogen peroxide at pH 2	Residue of step 2 + 20 mL of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at 85 °C almost until dry; 50 mL CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> stirred for 16 h at 30 rpm	Oxidizable – species bound to organic matter and sulfides
4*	Total concentration minus the sum of the previous three steps		Residual – species bound to the silicate matrix

Source: Adapted from Davutluoglu *et al.* (2011). \* Adopted herein.

### **2.3.3. Extraction with 0.5 mol/L HCl**

The analysis of potentially mobile metals extracted with a solution of 0.5 mol/L HCl was performed as recommended by Sutherland (2002), Sutherland and Tack (2007), and Sutherland and Tack (2008). The procedure involved the extraction of 0.5 g of sample with 10 mL of a solution of 0.5 mol/L HCl under continuous stirring at 200 rpm for 1 h at 20 °C. The suspension obtained was filtered through cellulose ester filter of 0.20 mm porosity prior to quantification of Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn, certified metals for the certified material BCR-701. The reading of metal concentrations was performed in an ICP-OES at the Laboratory of Soils of the Federal University of Rio Grande do Sul. Subsequently, the contents extracted by 0.5 mol/L HCl solution and those by sequential extraction were correlated by regressions, with the model with higher  $r^2$  being reported in this study.

### **2.4. General characteristics of the sediments**

Total sulfur (S) was determined by X-ray fluorescence and corresponds to the indicative values. Organic matter was obtained by the loss of mass by ignition (2 h at 360 °C) (Schulte et al., 1987; University of Wisconsin/Madison, 2007). The analysis of particle size was performed in the laboratory of the Center for Coastal Studies (CECO) of the Federal University of Rio Grande do Sul and it involved the separation of the main textural classes of sediments by sieving and sedimentation techniques. The clay minerals were also analyzed at the CECO, after preparation of slides with the oriented clay minerals. The slides were air-dried, solvated with ethylene glycol and calcinated, and were then successively analyzed by an X-ray diffractometer in the range of between  $2\theta$  2-28 °, by using  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

### **2.5. Accuracy of the chemical analyzes**

To assess the accuracy of the total concentrations of metals, two soil reference materials were used (GSS-2 and GSS-5, China), showing mean recoveries of 88-105% for Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, MnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The determination of metal concentrations in the reference material was performed in duplicate, with coefficients of variation <10%.

One certified sediment reference material (BCR-701) was analyzed to determine the accuracy of the sequential extraction procedure described above. The certified and analyzed values and their recoveries at each extraction step were calculated with mean recoveries of

85-104% for Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn. The analyses of this certified reference material were performed in triplicate and of the sediment samples in duplicate, showing coefficients of variation <10%.

For the extraction procedure with a solution of 0.5 mol/L HCl, one of the samples was spiked with a known amount of each metal evaluated (Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) and then analyzed in triplicate, with average recoveries of 91-97%. The determination of metal concentrations in the sediment samples was performed in duplicate, with coefficients of variation <10%.

## **2.6. Risk assessment and sediment quality**

To assess the ecotoxicological implications of total metal concentrations in sediments, we considered sediment quality guidelines (SQGs). We considered the indices established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999) and by the study of Long et al. (1995). Long et al. (1995) define two sets: i) effects range low (ERL)/effects range median (ERM) and ii) the threshold effects level (TEL)/probable effects level (PEL). ERL and TEL indices refer to concentrations below which adverse effects on the wildlife in the sediment are unlikely and which would be expected only infrequently. In contrast, adverse effects are more likely to occur when metal concentrations are above ERM and PEL. The Canadian study reports the indices interim freshwater sediment quality guideline (ISQG) and probable effects level (PEL).

## **3. Results and discussion**

### **3.1. General characteristics of the sediments**

Table 3 shows the general characteristics of the sediments. The highest levels of sulfur (S) were found at the sites near the mouth of the Sinos river (SI 019 and SI 008) and Portão stream, while organic matter (OM) at sites SI 188 (16.8%) and Portão stream (15.8%). The highest levels of S and OM observed in the Portão stream, an area under the influence of tanneries, showed similar results to that reported by Rodrigues and Formoso (2006). On the other hand, the OM content observed of the source of the Sinos river (SI 188) can be attributed to the influence of well-preserved vegetation of the river margins (Rodrigues and Formoso, 2006).

The texture of the sediments (Table 3) was predominantly sand, except for site SI 028, which showed 61.7% of silt. At sites with a greater incidence of smaller particle sizes, there was a tendency of accumulation of heavy metal in the sediments. The coarse sediments were found at site SI 188, in the upper part of the river basin, indicating its proximity to the bedrock (Rodrigues and Formoso, 2006).

Concerning mineralogical analyses, quartz, kaolinite and smectite are scattered over the entire river basin (Table 3), except for kaolinite at the source of the Sinos river (SI 188). According to Rodrigues and Formoso (2006), sediments containing smectite, expansive clays of high cation exchange capacity, can retain metals, which are subject to remobilization under changes in environmental conditions. Furthermore, illite, zeolite, K-feldspar, and barite were also identified. These minerals were probably formed by alteration of volcanic rocks of the Serra Geral Formation and sandstones of the Botucatu Formation (Oliveira et al., 2008).

**Table 3:** Additional parameters used for characterizing sediment samples from the Sinos river basin

Site	Particle size fraction (%)				Particle size classification	S (mg/kg)	OM (%)	Clay minerals
	gravel	sand	silt	clay				
SI 188	75.0	16.2	7.7	1.0	gravel and sand	764	16.8	smectite, illite, quartz, zeolite
Rolante river	12.8	84.6	1.9	0.8	sand	394	10.6	kaolinite, smectite, illite, k-feldspar, quartz
SI 096	0.0	48.8	34.5	16.7	mud with sand	224	8.7	kaolinite, smectite, k-feldspar, quartz
SI 066	0.0	46.0	41.6	12.4	mud with sand	511	12.1	kaolinite, smectite, k-feldspar, quartz
Luiz Rau stream	0.0	75.8	15.3	8.9	sand	267	11.1	kaolinite, smectite, illite, quartz
SI 048	0.0	71.3	19.5	9.2	sand with mud	286	10.0	kaolinite, smectite, k-feldspar, quartz
Portão stream	0.0	98.3	0.6	1.1	sand	922	15.8	barite, kaolinite, smectite, quartz
SI 036	0.0	92.7	4.6	2.7	sand	637	9.8	kaolinite, smectite, illite, k-feldspar, quartz
SI 028	0.0	18.0	61.7	20.3	mud	729	11.5	kaolinite, smectite, quartz
SI 019	0.0	66.1	25.4	8.5	sand with mud	1301	12.0	kaolinite, smectite, k-feldspar, quartz
SI 008	0.0	52.2	37.4	10.3	sand with mud	1205	11.5	kaolinite, smectite, illite, quartz

### 3.2. Total contents and metal fractionation

Table 4 shows the results of metal concentrations in sediments (fraction <63  $\mu\text{m}$ , dry weight) of the Sinos river and its tributaries and Fig. 2 shows the percentage distribution of the selected metals in the four geochemical phases of sediments. The average potential availability in relation to total metal content, as measured by the sum of the three mobile phases of the BCR sequential procedure, showed some differences between the various subdivisions of the river basin. In the upper stretch, the following sequence of metal bioavailability was observed: Mn (71%) > Pb (54%) > Zn (26%) > Cr (13%) > Cu (12%) > Ni (11%) > Fe (9%) > Al (5%). For the middle stretch, the sequence was Mn (43%) > Pb (42%) > Cu (14%) > Zn (13%) > Cr (12%) > Ni (8%) > Fe (5%) > Al (4%). For the lower stretch, the sequence was Mn (76%) > Zn (65%) > Pb (51%) > Cr (46%) > Ni (45%) > Cu (41%) > Fe (17%) > Al (4%). Some differences were observed in the sequence of mobility potential in the three parts of the river basin, so that in the lower part, which shows a higher concentration of industries and habitants, there is an increase in potentially mobile fractions of Zn, Cr, Ni, Cu, and Fe. It is worth noting the high percentage of Al and Fe in the residual phase (Fig. 2) in all samples of the basin, indicating that these elements have a low mobility in the environment and that they are little affected by human activity in the area of study (Rodrigues and Formoso, 2006; Li et al., 2009).

When analyzing Cu (Table 4), we see that total concentrations varied from 69 to 121 mg/kg, and the maximum values were found in the Luiz Rau stream, followed by sites from the point SI 028 onwards. As for the potential mobility (Fig. 2), there is an increase from site SI 066 on, located at the beginning of the lower part of the basin. The most affected site is the Luiz Rau stream (121 mg/kg), where the potentially mobile phases reached 62% of the total content. Cu was extracted mainly in reducible (1-24%) and oxidized (6-29%) fractions of the sequential extraction procedure, according to results from other studies (Davidson et al., 1994; Kubová et al. 2004; Davidson et al., 2006; Rodrigues and Formoso, 2006; Hang et al., 2009; Li et al., 2009; Vymazal et al., 2010; Davutluoglu et al., 2011). In addition, a high percentage in the exchangeable phase (21%) was also observed in the Luiz Rau stream, in accordance with studies by Irabien and Velasco (1999), Hang et al. (2009), and Liu et al. (2009).

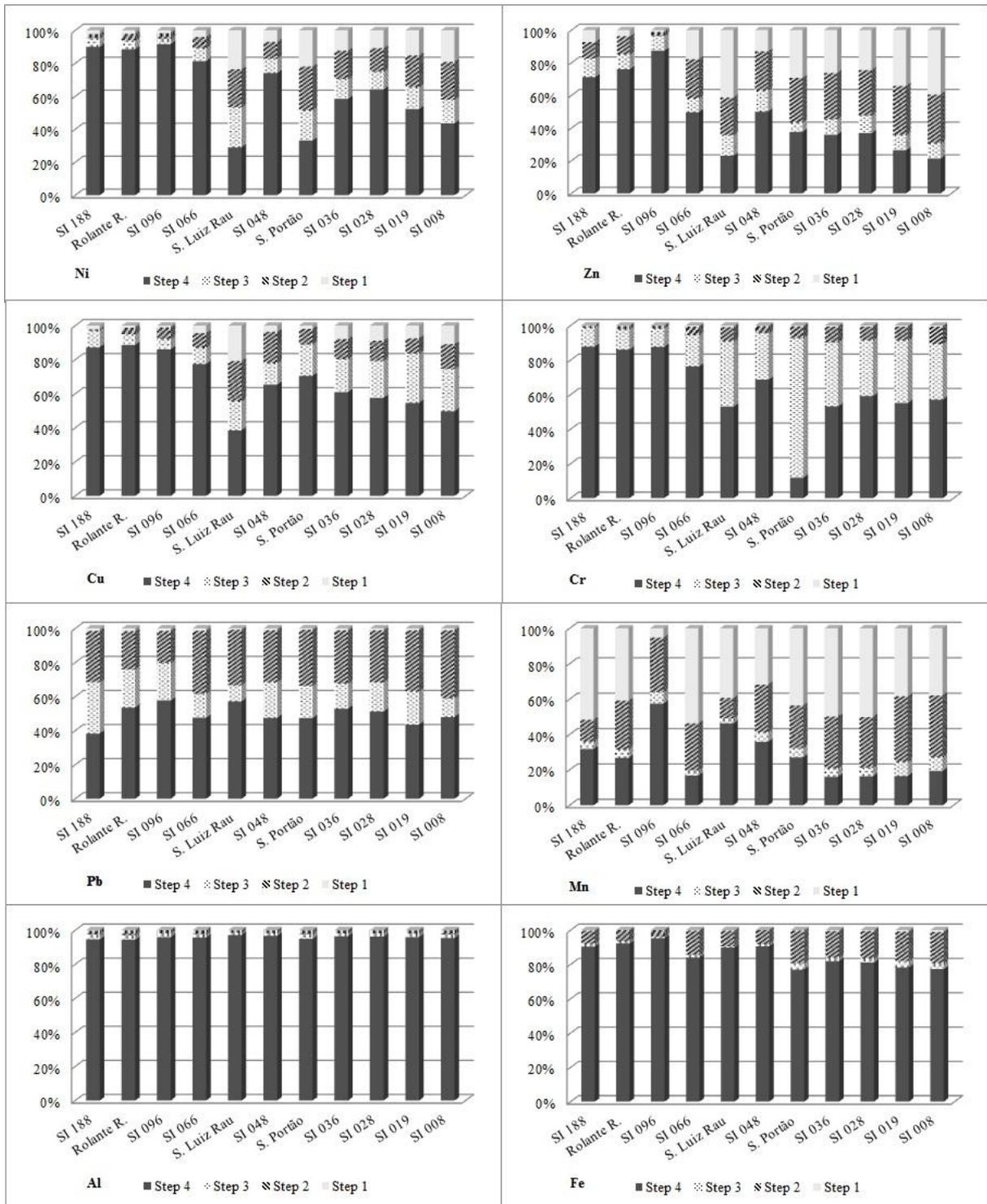
**Table 4:** Concentrations of metals for the sequential extraction procedure BCR, extraction with 0.5 mol/L HCl and total contents with X-ray fluorescence

Site	Procedure analytical	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Al mg/g	Fe mg/g	Mn mg/g
SI 188	Step 1	1.50	9.76	0.89	0.31	<2.0	0.19	0.28	0.55
	Step 2	<0.60	13.2	0.98	1.32	8.24	2.19	6.57	0.13
	Step 3	6.87	15.2	2.06	13.2	8.32	2.78	1.45	0.04
	Step 4	60.9	94.1	35.2	106	10.6	91.2	77.6	0.34
	0.5 M HCl	-	-	-	-	-	-	-	-
	Total	69.8	132	39.2	121	27.5	96.4	85.9	1.07
Rolante river	Step 1	0.87	4.55	1.11	0.39	<2.0	0.07	0.04	0.74
	Step 2	2.87	13.5	2.15	2.10	5.68	2.54	5.67	0.50
	Step 3	4.71	10.9	2.91	13.3	5.74	2.32	0.99	0.09
	Step 4	65.8	92.0	47.9	96.6	13.6	83.2	79.4	0.48
	0.5 M HCl	16.2	13.8	2.37	1.84	7.02	-	-	-
	Total	74.2	121	54.1	112	25.4	88.1	86.1	1.81
SI 096	Step 1	0.77	1.17	0.73	0.18	<2.0	0.02	0.00	0.06
	Step 2	4.59	2.77	1.38	1.84	5.22	1.73	3.02	0.36
	Step 3	4.24	10.1	1.31	12.3	6.06	2.19	0.78	0.07
	Step 4	59.6	97.6	38.1	101.6	16.0	92.9	77.4	0.66
	0.5 M HCl	11.5	6.23	1.43	0.80	3.64	-	-	-
	Total	69.2	112	41.5	116	27.7	96.9	81.2	1.15
SI 066	Step 1	3.31	26.6	1.92	0.79	<2.0	0.07	0.19	1.02
	Step 2	6.46	36.1	3.28	6.71	11.1	2.31	9.92	0.51
	Step 3	7.29	12.5	3.73	25.2	4.16	1.90	1.10	0.05
	Step 4	58.7	74.2	39.1	105	14.2	95.2	59.0	0.32
	0.5 M HCl	29.1	48.4	3.74	5.95	11.3	-	-	-
	Total	75.8	149	48.0	138	29.9	99.4	70.2	1.90
Luiz Rau stream	Step 1	25.1	120	8.23	1.14	<2.0	0.13	0.20	0.16
	Step 2	28.8	66.6	7.98	10.6	19.4	1.60	4.75	0.05
	Step 3	20.6	36.8	8.51	48.4	5.70	1.54	0.31	0.01
	Step 4	46.6	66.3	10.2	68.1	34.0	113	47.2	0.18
	0.5 M HCl	87.2	139.1	12.0	10.5	19.1	-	-	-
	Total	121	289.2	34.9	128	59.5	116	52.4	0.40
SI 048	Step 1	2.87	22.8	3.03	0.50	<2.0	0.03	0.01	0.44
	Step 2	14.4	41.8	4.42	6.74	11.6	1.58	5.61	0.38
	Step 3	9.88	22.6	3.79	43.6	8.04	1.69	0.85	0.08
	Step 4	51.2	87.4	32.1	111	18.1	94.7	62.4	0.50
	0.5 M HCl	32.9	48.8	5.68	5.16	11.6	-	-	-
	Total	78.3	175	43.4	162	38.1	98.0	68.9	1.39
Portão stream	Step 1	1.62	66.5	11.0	5.91	<2.0	0.08	0.13	0.18
	Step 2	7.63	61.6	13.4	87.9	16.5	2.20	7.95	0.10
	Step 3	15.5	13.3	9.12	1038	9.48	2.51	1.54	0.02
	Step 4	59.1	85.0	16.8	154	23.9	90.1	32.2	0.11
	0.5 M HCl	45.6	91.9	20.9	117	18.9	-	-	-
	Total	83.9	226	50.3	1286	50.3	94.9	41.8	0.41
SI 036	Step 1	6.64	57.8	4.95	1.34	<2.0	0.05	0.32	0.53
	Step 2	9.79	62.0	6.92	18.4	11.6	1.74	9.98	0.31
	Step 3	16.2	20.7	4.81	76.2	5.43	1.77	1.24	0.05
	Step 4	51.1	78.8	23.6	108	19.6	96.8	52.2	0.17
	0.5 M HCl	45.1	92.8	9.41	18.6	12.7	-	-	-
	Total	83.7	219	40.2	204	37.1	100	63.8	1.07
SI 028	Step 1	8.49	52.4	5.15	1.07	<2.0	0.05	0.29	0.57
	Step 2	11.4	59.6	6.78	14.7	10.9	1.79	10.6	0.33

Site	Procedure analytical	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Ni mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Al mg/g	Fe mg/g	Mn mg/g
SI 019	Step 3	20.8	23.3	5.06	59.0	6.20	1.98	1.57	0.06
	Step 4	55.5	79.0	30.5	108	18.4	96.2	53.3	0.19
	0.5 M HCl	53.8	88.3	10.2	15.7	12.5	-	-	-
	Total	96.1	214	47.5	183	35.9	100	65.8	1.15
	Step 1	7.51	108	6.65	1.06	<2.0	0.07	0.55	0.32
	Step 2	9.10	95.2	8.34	14.2	13.8	1.86	10.7	0.31
	Step 3	29.1	29.4	5.76	64.2	7.46	2.01	2.34	0.06
	Step 4	55.2	83.4	22.8	97.8	16.6	92.7	48.9	0.14
SI 008	0.5 M HCl	59.5	154	11.9	16.1	15.6	-	-	-
	Total	101	316	43.5	177	38.2	96.7	62.4	0.82
	Step 1	11.9	124	7.83	1.10	<2.0	0.09	0.68	0.28
	Step 2	15.8	93.7	9.40	16.8	14.7	2.31	11.0	0.26
	Step 3	27.3	29.0	5.90	54.5	4.06	1.90	2.07	0.06
	Step 4	54.4	67.0	17.9	96.0	17.7	90.4	46.7	0.14
	0.5 M HCl	73.4	156	13.0	15.8	14.6	-	-	-
	Total	109	314	41.0	168	36.8	94.7	60.4	0.73

The concentrations of Zn (Table 4) ranged from 112 to 316 mg/kg, with an increase in the lower part of the Sinos basin, in particular at the sites Luiz Rau stream, SI 019, and SI 008. In this same part, there is also an increase in the potential mobility of Zn (Fig. 2), which increased from about 28% (SI 188 at the source of the Sinos river) to almost 80% at some sites (Luiz Rau stream, SI 019, and SI 008). Zn was extracted mainly from the exchangeable (1-41%) and reducible (2-30%) phases. In the study of Hang et al. (2009), which evaluates the influence of electroplating industries, Zn was extracted preferably in the exchangeable fraction. In the reducible step of the sequential extraction, Zn associated with Fe and Mn oxides, hydroxides and oxyhydroxides capable of removing this metal from the aqueous phase (Boughriet et al., 2007), was also extracted mainly in this step in studies of Irabien and Velasco (1999), Rodrigues and Formoso (2006), Boughriet et al. (2007), Li et al. (2009), Liu et al. (2009), Vymazal et al. (2010), and Dundar et al. (2012).

Total Ni concentrations (Table 4) showed no significant variations throughout the basin and varied from 35 to 54 mg/kg. With regard to the geochemical distribution of Ni (Fig. 2), there was an increase in the potentially mobile fractions of this metal from the site SI 066 on. Noteworthy are the high rates of mobility observed for streams Luiz Rau and Portão (about 70%), probably in response to urban and agricultural drainage, wastewater from tanneries and electroplating industries, atmospheric deposition, among others. Ni was sequentially extracted in the three steps of the sequential extraction procedure: exchangeable (2-24%), reducible (2-27%) and oxidizable (3-24%).



**Fig. 2:** Geochemical distribution of Ni, Zn, Cu, Cr, Pb, Mn, Al and Fe in the sediments of the Sinos river basin (Step 1 = available fraction, ie, exchangeable and bound to carbonates; Step 2 = reducible fraction; Step 3 = oxidizable fraction; Step 4 = residual fraction).

For Cr, there was also an increase in total concentrations (Table 4) from the lower section of the Sinos basin on, varying between 112 and 1,286 mg/kg. The concentration observed in Portão stream (1,286 mg/kg) was higher than the other sites studied and well above the reference value of the study area (121 mg/kg), used here as Cr concentration at the river source (SI 188). As for the geochemical distribution of Cr, we also observed an increase in the potentially mobile fractions (Fig. 2) from point SI 066 on. Cr was associated mainly with the oxidizable fraction, thus evidencing its preferential binding to organic matter (Rodrigues and Formoso, 2006; Vymazal et al., 2010; Davutluoglu et al., 2011; Dundar et al., 2012). For Portão stream, we extracted 1,039 mg/kg in the oxidizable step, equivalent to 81% of the total concentration of this metal. This high association of Cr to the oxidizable fraction is evidenced by the higher OM content in relation to other sites. These high Cr levels are environmental markers of effluents from tanneries, as already reported by Rodrigues and Formoso (2006), and they possibly reflect the influence of around 40 tanneries located in that region (FEPAM, 2006).

Pb total concentrations (Table 4) ranged from 25.4 to 59.5 mg/kg, with highest levels found in streams Luiz Rau and Portão. The geochemical distribution of Pb was associated with the reducible (19-40%) and oxidizable (10-30%) steps, indicating a potential average mobility of about 50%. The association of Pb to these phases has been reported by several authors e.g. Davidson et al. (1994), Kubová et al. (2004), Davidson et al. (2006), Boughriet et al. (2007), Li et al. (2009), Vymazal et al. (2010), Davutluoglu et al. (2011), and Dundar et al. (2012). The presence of oxidizable Pb fraction may be due to the formation of metal complexes with humic substances and/or metal sulfides insoluble in the sediments (Davutluoglu et al., 2011). Anthropogenic Pb contributions arise from solid waste material containing batteries, electronic devices with Pb/Sn solder, and lead paint (Oliveira et al., 2008).

Total Mn concentrations (Table 4) vary a lot at the studied sites (397-1,901 mg/kg), especially at streams Luiz Rau and Portão, which showed the lowest concentrations. Mn showed a high degree of geochemical mobility at all sites (Fig. 2), which is not necessarily due to anthropogenic contributions, but also due to environmental and geochemical characteristics of the region (Teixeira et al., 2003, Rodrigues and Formoso, 2006). This is because Mn tends to be present in thermodynamically less stable phases in sediments in the form of the exchangeable ion  $Mn^{2+}$ , easily reducible Mn oxides and Mn trapped in carbonate minerals (Davidson et al., 1994; Robaina et al. 2002; Sakan et al., 2009). Mn was extracted

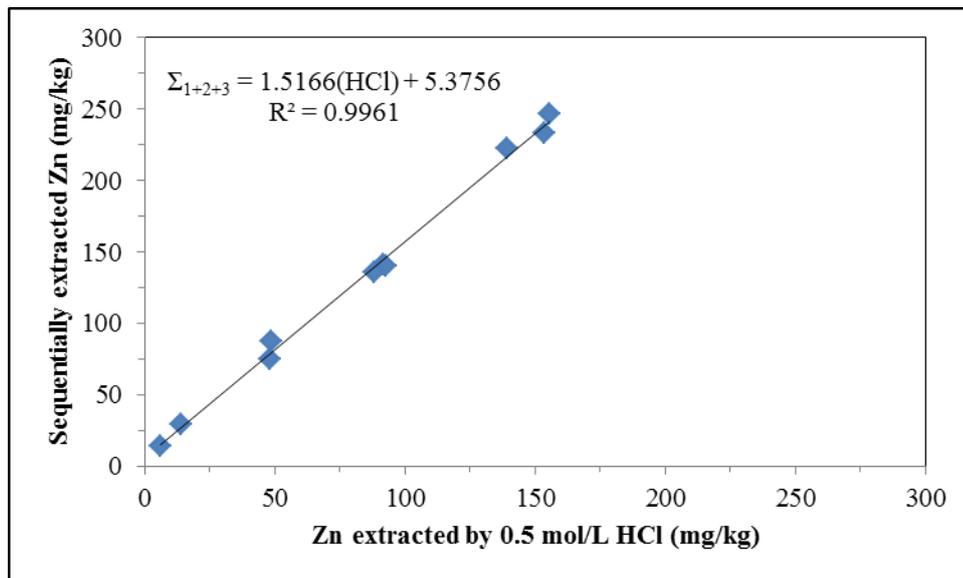
mainly in the exchangeable (5-54%) and reducible (11-37%) fractions and showed a behavior similar to that in other studies (Davidson et al., 1994; Rodrigues and Formoso, 2006; Hang et al., 2009; Li et al., 2009; Liu et al., 2009; Davutluoglu et al., 2011; Dundar et al., 2012). Mn associated with the exchangeable fraction indicates that the metal is weakly adsorbed onto the sediment surface by relatively weak electrostatic interactions and that it can be easily released by ion exchange processes and dissociation of Mn bound to carbonates (Hang et al., 2009).

In the present study, we found that the lower stretch of the Sinos river basin was the most affected part of the study area. Robaina et al. (2002) have already indicated that the sediments from the Luiz Rau stream were strongly affected by Cu (up to 900 mg/kg), Zn (up to 3,000 mg/kg), Pb (200 mg/kg), and Ni (200 mg/kg), meaning highest pollution level according to the index adopted in that study. They also found metal levels in sediments of the main course of the Sinos river similar to those reported in our study. Oliveira et al. (2008) analyzed soil at two landfills near the Sinos river and found contamination from waste from leather industries and electroplating industries. They found concentrations of up to 1,744 mg/kg of Cr, 355 mg/kg of Zn, 94 mg/kg of Cu, and 44 mg/kg of Ni. They also pointed out the high levels of Pb (up to 70 mg/kg), reported in the study as from the disposal of urban solid waste that may contain batteries, electronic devices with Pb/Sn solder, material colored with lead paint, and packaging labels.

In this study, we also evaluated potentially mobile concentrations of Cu, Zn, Ni, Cr, and Pb (Table 5) extracted by a solution of 0.5 mol/L HCl. As indicated by Sutherland and Tack (2008), it is possible to establish a linear regression between the concentrations extracted by 0.5 mol/L HCl and the sum of the first three steps of the sequential extraction procedure. The best linear regression was observed for Zn and is shown in Figure 3. Linear regressions found for the studied metals are shown in Table 5. All of them showed satisfactory  $r^2$  values: Cu ( $r^2=0.9587$ ), Zn ( $r^2=0.9961$ ), Ni ( $r^2=0.9762$ ), Cr ( $r^2=0.9877$ ) and Pb ( $r^2=0.9049$ ). Through this simple, fast (1 h) and low-cost extraction procedure, it is possible to identify the samples that show higher levels of mobile metals in sediments, derived from anthropogenic contributions. This screening of samples allows to evaluate more carefully only anthropogenically impacted samples, saving time, costs, and chemical reagents.

**Table 5:** Best-fit regression models correlating concentrations of metals from sediments and extracted by 0.5 mol/L HCl, as well as the sum of the three labile phases extracted by sequential extraction procedure BCR (n = 10)

Metal	Linear regression	r <sup>2</sup>
Cu	$\Sigma_{1+2+3} = 0.8483(\text{HCl}) - 5.0143$	0.9587
Zn	$\Sigma_{1+2+3} = 1.5166(\text{HCl}) + 5.3756$	0.9961
Ni	$\Sigma_{1+2+3} = 1,5554(\text{HCl}) + 2,4542$	0.9762
Cr	$\Sigma_{1+2+3} = 0.2278(\text{HCl}) - 2.4881$	0.9378
Pb	$\Sigma_{1+2+3} = 0.9854(\text{HCl}) + 6.1679$	0.9049



**Fig. 3:** Correlation between the concentration of Zn extracted from sediment samples with 0.5 mol/L HCl, and the sum of three labile phases extracted by sequential extraction procedure BCR (n = 10)

### 3.3. Risk assessment and sediment quality

In order to evaluate sediment quality, Table 6 compares the average total concentration of metals with sediment quality guidelines (SQGs) of Canada (2001) and of the study of Long et al. (1995). With regard to the Canadian study, it can be seen that Cu and Cr in the three stretches of the river basin, Zn in the upper and lower stretches, and Pb in the lower stretch, showed higher average concentrations than the interim freshwater sediment quality (ISQG) value. As for the probable effects level (PEL) criterion, only Cr, in the lower stretch of the basin, showed higher average concentration. Considering the criteria of the study by Long et al. (1995), we see that the average concentrations of Cu, Ni and Cr in three stretches, and Zn and Pb in the lower stretch, were higher than effect range low (ERL) and

threshold effects level (TEL). As for PEL, only the average levels of Ni and Cr in the lower basin were higher. There were no average concentrations higher than the effect range median (ERM) criterion. Therefore, based on the SQGs approach, the Sinos river basin would be classified as an area of risk-free to moderate toxicological risk, when considering only the total concentration of metals, except the Portão stream, that showed moderate to high pollution.

**Table 6:** Comparison of average metal concentrations in sediments of three stretches of the Sinos river basin with sediment quality guidelines (SQGs)

Metal	Canadian Sediment Quality Guidelines <sup>a</sup>		Sediment quality guidelines <sup>b</sup>				Average by stretch of the Sinos river basin		
	ISQG	PEL	TEL	PEL	ERL	ERM	Upper	Middle	Lower
Cu (mg/kg)	35.7	197	18.7	108.2	43	270	72.0	69.2	93.6
Zn (mg/kg)	123	315	124	271	150	410	127	112	238
Ni (mg/kg)	*	*	15.9	42.8	20.9	51.6	46.6	41.5	43.6
Cr (mg/kg)	37.3	90.0	52.3	160.4	81.0	370	116	116	306
Pb (mg/kg)	35.0	91.3	30.2	112.2	46.7	218	26.5	27.7	40.7
Al (mg/g)	*	*	*	*	*	*	92.2	96.9	100
Fe (mg/g)	*	*	*	*	*	*	86.0	81.2	60.7
Mn (mg/g)	*	*	*	*	*	*	1.44	1.15	0.98

<sup>a</sup>CCME (2001)

<sup>b</sup>Long et al. (1995)

\* Not available

## 4. Conclusions

The analysis of sediments from the Sinos river basin shows an increase in the concentrations of Cr, Cu, Zn and Pb in the lower part of the basin. In this region, with its higher population density and industrial plants (mainly metal works, electroplating industries, and tanneries), there is an increase both in the total concentrations (Cu, Cr, Zn and Pb) as in the sequentially extracted mobile fractions (Cu, Cr, Ni and Zn). Cr concentrations increased in the lower section of the Sinos basin, especially in the Portão stream, with total concentration of 1,286 mg/kg and potential mobility, some of the three extracted fractions, of 88 %. By using sequential extraction as a tool for assessing the mobility of metals in sediments, it is possible to estimate the potential availability and behavior of these pollutants in the environment. Moreover, the results obtained by extraction with 0.5 mol/L HCl indicate the

possibility of applying this rapid test as a screening procedure of contaminated samples so that only the samples of interest are analyzed in detail.

### **Acknowledgements**

We are grateful to the CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) for granting the master's scholarship and to the Laboratory of Chemistry and Sampling Service of FEPAM.

### **References**

- Bacon, J.F., Davidson, C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25-46.
- Bevilacqua, J.E., Silva, I.S., Lichtig, J., Masini, J.C., 2009. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Quim. Nova* 32-1, 26-33.
- Boughriet, A., Proix, N., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., 2007. Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical fractionation. *Water Air Soil Poll.* 180, 83–95.
- CCME - Canadian Council of Ministers for the Environment, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Available: <http://sts.ccme.ca/>
- Comitesinos – Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, 2009. Caracterização da bacia. Available: <http://www.comitesinos.com.br/>
- Davidson, C.M., Ferreira, P.C.S., Ure, A.M., 1999. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresen. J. Anal. Chem.* 363, 446–451.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., Mcvey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A.M., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta* 291, 277-286.
- Davidson, C.M., Urquhart, G.J., Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Duarte, A.C., Díaz-Barrientos, E., Grcman, H., Hossack, I., Hursthouse, A.S., Madrid, L., Rodrigues, S., Zupan, M., 2006. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 565, 63–72.

- Davutluoglu, O.I., Seckin, G., Ersu, C.B., Yilmaz, T., Sari, B., 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *J. Environ. Manage.* 92, 2250-2259.
- Dundar, M.S., Altundag, H., Eyupoglu, V., Keskin, S.C., Tutunoglu, C., 2012. Determination of heavy metals in lower Sakarya river sediments using a BCR-sequential extraction procedure. *Environ. Monit. Assess.* 184, 33–41.
- FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 2006. Qualidade das águas da bacia hidrográfica do rio dos Sinos. [http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade\\_sinos/sinos.asp](http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp)
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trend. Anal. Chem.* 21-6+7, 451-467.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Du, C., Chen, X., 2009. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *J. Hazard. Mater.* 163, 922-930.
- Irabien, M.J., Velasco, F., 1999. Heavy metals in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): lithogenic and anthropogenic effects. *Environ. Geol.* 37-1-2, 54-63.
- Kubová, J., Matús, P., Budjos, M., Hagarová, I., Medved, J., 2008. Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta* 75, 1110–1122.
- Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Anal. Chim. Acta* 608, 147–157.
- Li, L.Y., Hall, K., Yuan, Y., Mattu, G., McCallum, D., Chen, M., 2009. Mobility and bioavailability of trace metals in the water-sediment system of the highly urbanized Brunette watershed. *Water Air Soil Poll.* 197, 249–266.
- Liu, C., Xu, J., Liu, C., Zhang, P., Dai, M. Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 26–30.

- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *J. Environ. Manag.* 19, 81-97.
- Oliveira, M.T.G., Rolim, S.B.A., Mello-Farias, P.C., Meneguzzi, A., Lutckmeier, C., 2008. Industrial pollution of environmental compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: geochemical–biogeochemical characterization and remote sensing. *Water Air Soil Poll.* 192, 183-198.
- Passos, E.A., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B., Costa, A.C.S., 2011. Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 22-5, 828-835.
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32, 2054-2066.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1996. The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure – EUR17554 EN. Office for Official Publications of the European Communities, BCR Information, Luxembourg.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedure for the determination of heavy metals contaminated soil and sediment. *Talanta* 46, 449–455.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauvillier, Ph, 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61.
- Relic, D., Dordevic, D., Popovic, A., Jadranin, M., Polic, P, 2010. Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone. *Environ. Monit. Assess.* 171, 229–248.
- Robaina, L.E., Formoso, M.L.L., Pires, C.A.F., 2002. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos Sinos, RS. *Rev. Inst. Geol.* 23-2, 35-47.
- Rodrigues, M.L.K., Formoso, M.L.L., 2006. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water Air Soil Poll.* 169, 167–184.

- Rodrigues, M.L.K., Teixeira, E.C., Franco, D.V., Grassi, M.T., Anjos, V.E., Jardim, W.F., 2008. Especificação de metais em sedimentos. In: Poletto, C. (ed.), *Ambiente e Sedimentos*. ABRH, Porto Alegre, pp. 229-290.
- Sakan, S.M., Dordevic, D.S., Manojlovic, D.D., Predrag, P.S., 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *J. Environ. Manag.* 90, 3382–3390.
- Schulte, E.E. et al., 1987. *Wisconsin Procedures for soil testing, plant analysis and fud & forage analysis*. Madison: University of Wisconsin/ Department of soil Science.
- Sutherland, R.A., 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Appl. Geochem.* 17, 353–365.
- Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2007. Sequential extraction of lead from grain size fractionated river sediments using the optimized BCR procedure. *Water Air Soil Poll.* 184, 269–284.
- Sutherland, R.A., Tack, F.M.G., 2008. Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. *Environ. Monit. Assess.* 138, 119–130.
- Teixeira, E.C., Rodrigues, M.L.K., Alves, M.F.C., Barbosa, J.R., 2003. Study of geochemical distribution of heavy metals in sediments in areas impacted by coal mining. In: Locat, J., Galvez-Cloutier, R., Chaney, R.C., Demars, K., (Eds.), *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance*, ASTM STP 1442, ASTM International, West Conshohocken, USA, pp. 72–86.
- University of Wisconsin/Madison, 2007. *Soil & Plant Analysis Laboratory Procedures for Soil Testing, Plant Analysis and Feed & Forage Analysis*. Available: <http://datcp.wi.gov/uploads/Farms/pdf/WIProcSoilTestingAnaysis.pdf/>
- Vymazal, J., Svehla, J., Kröpfelová, L., Nemcová, J., Suchy, V., 2010. Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater. *Biogeochemistry* 101, 335–356.

### 3.2. Artigo científico 2

#### **Caracterização dos sedimentos superficiais da bacia do rio dos Sinos, sul do Brasil, utilizando espectroscopia de reflectância**

I.L. Schneider<sup>1</sup>, E.C. Teixeira<sup>2</sup>, M.L.K. Rodrigues<sup>3</sup> e S.B.A. Rolim<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, [ismaelquimrs@yahoo.com.br](mailto:ismaelquimrs@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, [gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br](mailto:gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br)

<sup>3</sup> Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), Brasil, [metaisfepam@hotmail.com](mailto:metaisfepam@hotmail.com)

<sup>4</sup> Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasil, [silvia.rolim@ufrgs.br](mailto:silvia.rolim@ufrgs.br)

#### **Resumo**

O objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras de sedimentos fluviais da bacia hidrográfica do rio dos Sinos através de espectroscopia de reflectância. Além dos espectros de reflectância obtidos na região entre 400 e 2500 nm, foram considerados parâmetros como composição mineralógica, granulometria, matéria orgânica e teor de metais. Nos espectros de reflectância das amostras avaliadas observou-se que as principais feições espectrais são resultantes das absorções decorrentes da água, das ligações Al-OH e dos teores de ferro presentes. Ainda ficou evidenciada a influência da granulometria, da matéria orgânica e da composição mineralógica sobre as feições de absorção e sobre o albedo dos espectros. Não foi possível observar as feições espectrais decorrentes dos metais, provavelmente devido às altas concentrações de ferro, cujas feições ocorrem na mesma região espectral das feições dos demais metais, e devido aos teores de matéria orgânica observados nas amostras.

**Palavras-chave:** Sedimentos, Espectroscopia de reflectância, Rio dos Sinos

## 1. Introdução

A espectroscopia de reflectância é um método rápido e não destrutivo para a caracterização de diferentes materiais (Kemper e Sommer, 2002). Ao analisar as características espectrais e, assim, as ligações químicas específicas dos materiais, é possível mapear onde essas ligações ocorrem, e, conseqüentemente, identificá-los (Clark, 1999). O comportamento espectral dos solos e sedimentos é uma propriedade cumulativa derivada da resposta espectral combinada de suas frações mineral, orgânica e fluida. Tal resposta varia de acordo com fenômenos específicos de absorção da energia eletromagnética (faixa do visível e parte do infravermelho) pelos elementos que constituem tais frações, possibilitando, desta forma, a identificação de atributos físicos, químicos e mineralógicos (Madeira Netto, 1996; Genú et al., 2010).

Grande parte das feições espectrais de maior interesse em sensoriamento remoto situa-se no intervalo entre 450 e 2500 nm, sendo devidas às transições eletrônicas e vibracionais que ocorrem quando a energia eletromagnética é absorvida pelo material analisado (Ferreira Júnior et al., 1993). As absorções de origem eletrônica, observadas para comprimentos de onda menores que 1200 nm, envolvem os elementos de transição com elétrons de valência preenchendo os orbitais 3d, entre os quais o mais comum é o ferro. Estas transições resultam de efeitos de campo cristalino sobre os íons e de transferências de carga entre íons do mesmo retículo. Por outro lado, as absorções observadas para comprimentos de onda maiores que 1200 nm são devidas às transições vibracionais, que ocorrem tanto no nível molecular quanto no nível de retículo cristalino.

No entanto, uma característica aparentemente restritiva da espectroscopia é a sua alta sensibilidade a pequenas mudanças na química e/ou estrutura de um material. As variações na composição do material muitas vezes provocam mudanças na posição e na forma das bandas de absorção no espectro. Assim, com a grande variedade química normalmente encontrada, as assinaturas espectrais podem ser bastante complexas e às vezes de difícil interpretação. No entanto, o aumento do conhecimento da variação natural nas características espectrais e as causas das mudanças tem permitido, cada vez mais, investigar detalhadamente as características químicas do ambiente natural (Clark, 1999). Além deste avanço, outra vantagem da espectroscopia de reflectância é ser uma técnica não destrutiva, podendo ser utilizada em campo ou no laboratório.

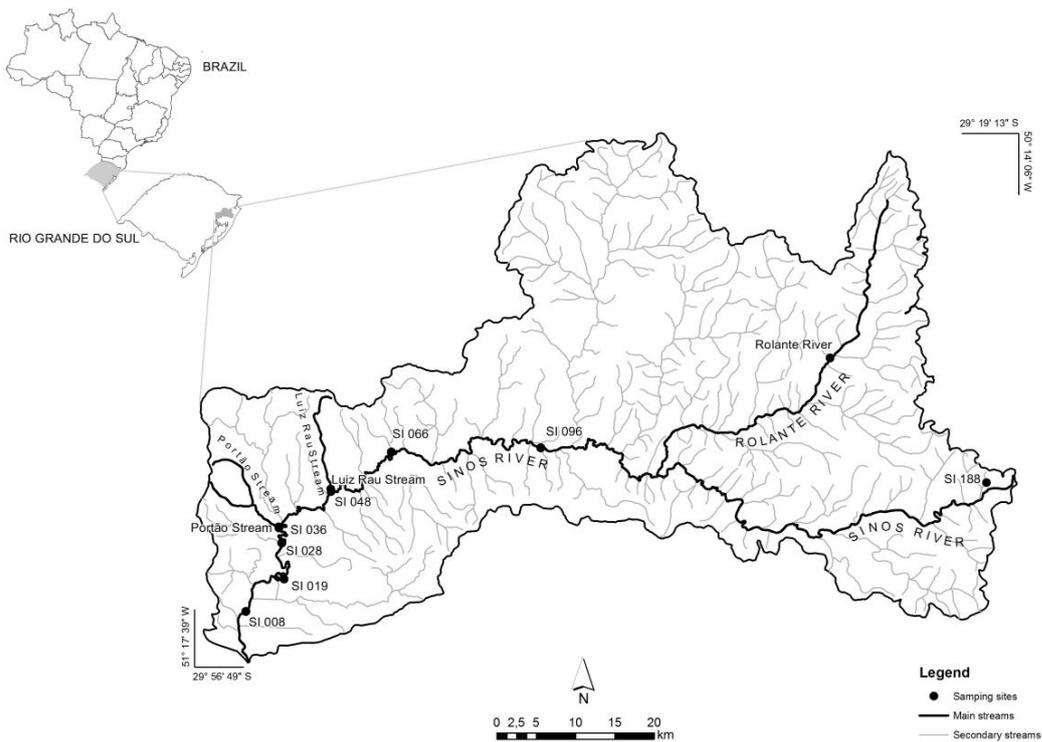
Apesar das vantagens da espectroscopia de reflectância acima apontadas, existem relativamente poucos estudos que utilizam esta técnica para caracterizar sedimentos (Malley e Williams, 1997; Moros et al., 2008; Moros et al., 2009). Portanto, como os sedimentos agem como reservatórios de contaminantes, especialmente para metais, e fornecem um histórico razoavelmente preciso da poluição fluvial (Filgueiras et al., 2002; Hang et al., 2009; Davutluoglu et al., 2011), torna-se evidente o uso desta ferramenta para caracterizar esta importante matriz ambiental. Além de proporcionar uma maneira prática e econômica de caracterizar os sedimentos, a aplicação da técnica poderá auxiliar no entendimento de como poluentes, por exemplo, metais, podem se comportar no meio ambiente.

No presente estudo são caracterizados os sedimentos da bacia hidrográfica do rio dos Sinos, sul do Brasil, utilizando espectroscopia de reflectância na região entre 400 e 2500 nm. Também são discutidas a influência da granulometria, dos teores de ferro e de matéria orgânica no comportamento espectral das amostras avaliadas.

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Área de estudo**

A bacia hidrográfica do rio dos Sinos está situada no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, ocupando uma área de 3820 km<sup>2</sup>, e engloba total ou parcialmente 29 municípios, sendo 21 pertencentes à Região Metropolitana de Porto Alegre, capital do Estado (Figura 1). É delimitada a leste pela Serra Geral, a oeste e a norte pela bacia do rio Caí, e a sul pela bacia do rio Gravataí. O curso principal do rio dos Sinos percorre 190 km, nascendo a uma altitude de 600 m e desaguando no delta do rio Jacuí numa altitude de 12 m. A bacia é habitada por aproximadamente 1,3 milhões de pessoas (Comitesinos, 2009), representando 13% da população total do Estado concentrada em apenas 3,5% do seu território. O clima da região é subtropical, com médias anuais de temperatura em torno de 20 °C e de precipitação pluviométrica em torno de 1600 mm, bem distribuídos nas quatro estações (FEPAM, 2006).



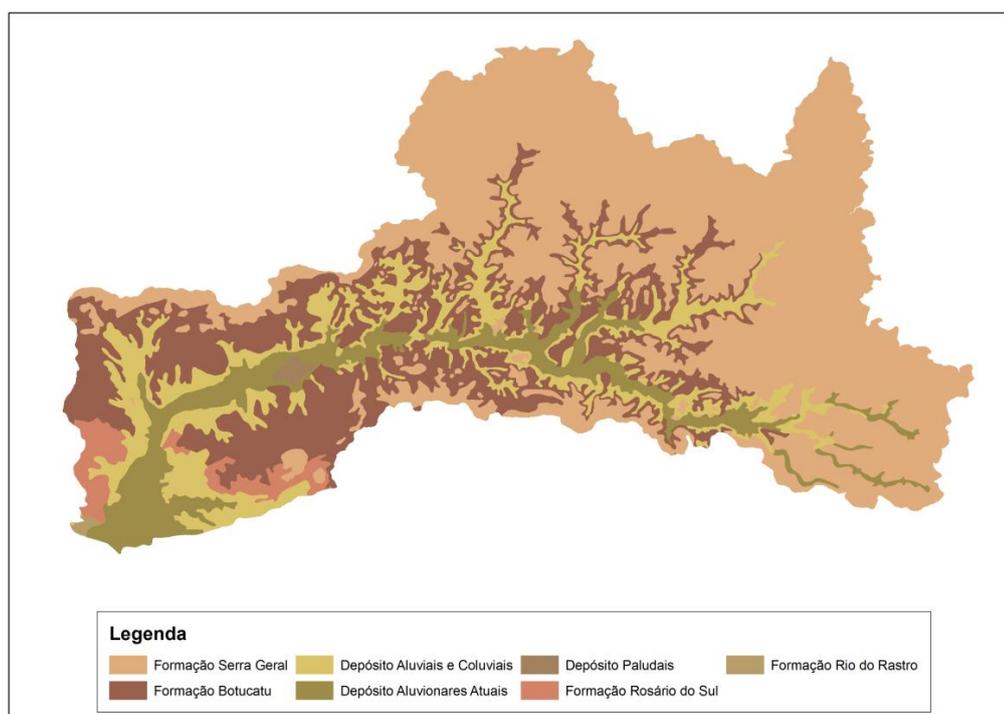
**Figura 1:** Área de estudo com a localização dos pontos de amostragem

**Tabela 1:** Localização dos pontos de amostragem de sedimentos

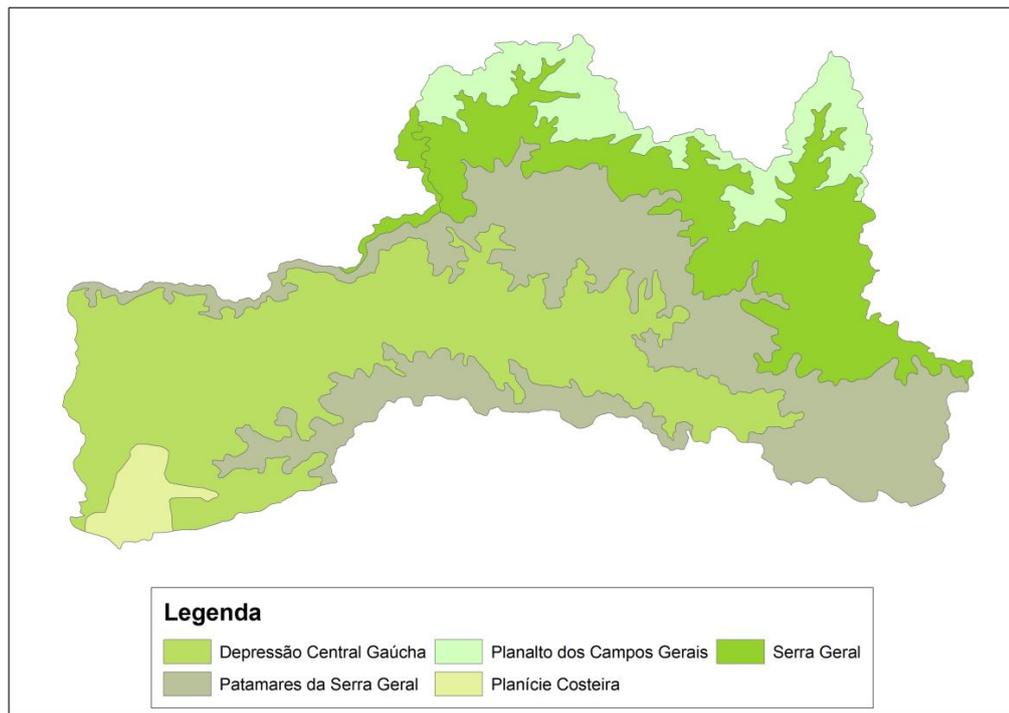
Local	Coordenadas		Trecho do rio
	X	Y	
SI 188	-50,263	-29,725	Superior
Rio Rolante	-50,470	-29,581	Superior
SI 096	-50,850	-29,686	Médio
SI 066	-51,046	-29,691	Inferior
Arroio Luiz Rau	-51,126	-29,734	Inferior
SI 048	-51,126	-29,737	Inferior
Arroio Portão	-51,195	-29,778	Inferior
SI 036	-51,194	-29,779	Inferior
SI 028	-51,191	-29,796	Inferior
SI 019	-51,188	-29,838	Inferior
SI 008	-51,238	-29,875	Inferior

A bacia pode ser dividida em três diferentes regiões, sendo estas relacionadas ao trecho do rio em questão: superior, médio e inferior. Na parte superior, caracterizada por apresentar um terreno mais acidentado e pelo desenvolvimento de atividades agrícolas em pequenas propriedades, foram selecionados dois pontos de amostragem (Tabela 1). Nesta parte do rio dos Sinos, com cerca de 25 km de extensão, ocorre uma alta declividade, onde a

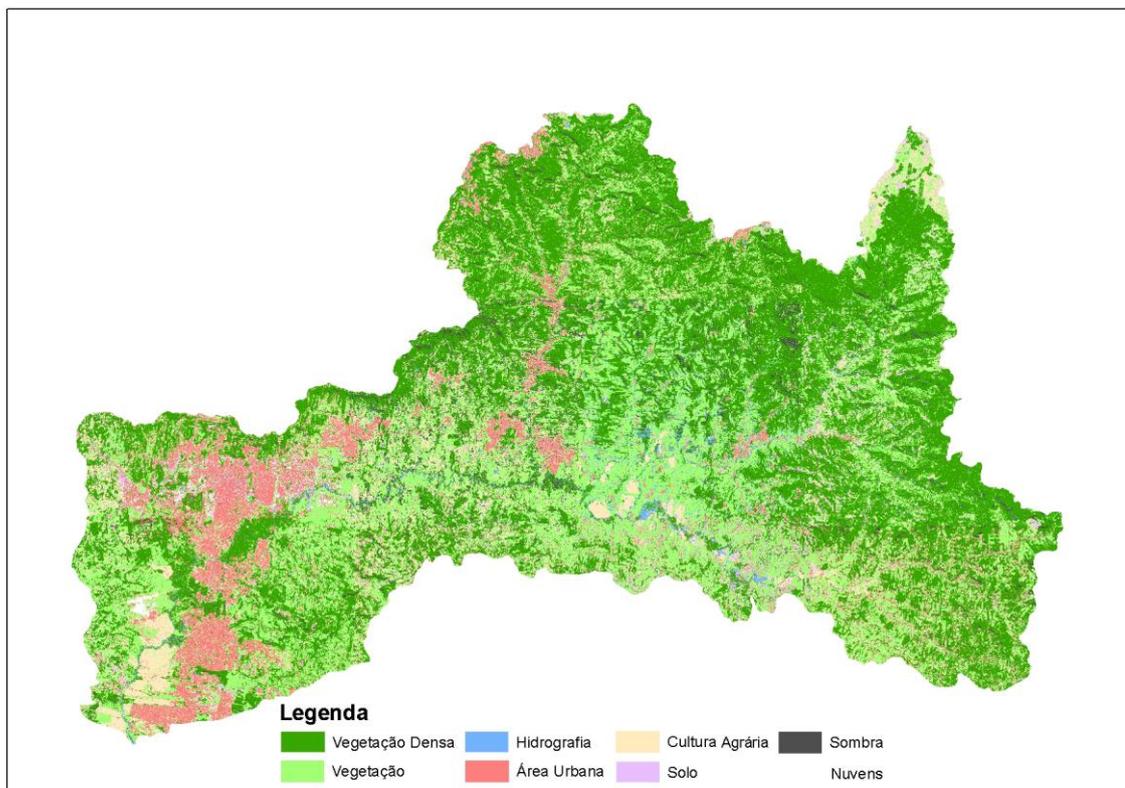
altitude varia da cota 600 m até 60 m. Já no trecho médio da bacia, com aproximadamente 125 km de extensão, a declividade do rio dos Sinos diminui e foi selecionado um ponto (Tabela 1). Estes trechos da bacia do rio dos Sinos estão situados sobre as unidades vulcano-sedimentares da Bacia do Paraná (basaltos da Formação Serra Geral e arenitos da Formação Botucatu) (Figura 2). Em termos de compartimentação geomorfológica, a região é composta pelo Planalto dos Campos Gerais, Serra Geral, Patamares da Serra Geral e Depressão Central Gaúcha (Figura 3), apresentando uma maior área de vegetação densa, sendo encontradas pequenas propriedades agrícolas (Figura 4). No entanto, à medida que se aproxima da foz do rio observa-se o afloramento dos depósitos aluvionares atuais, dos depósitos aluviais e colúviais e da formação Botucatu (Figura 2), bem como um aumento da densidade populacional e da urbanização, além da concentração industrial (Figura 4). Atualmente, a atividade industrial (principalmente metalurgia, galvanoplastia, siderurgia, petroquímica e curtumes), os esgotos domésticos e a rizicultura constituem as principais fontes de preocupação quanto à qualidade das águas da bacia (FEPAM, 2006). O trecho inferior do rio dos Sinos tem como principais afluentes arroios que drenam grandes centros urbanos, destacando-se o arroio Luiz Rau e o arroio Portão. Além da escolha de pontos de amostragem próximos à foz destes arroios, foram selecionados mais seis locais ao longo do curso principal do rio dos Sinos (Tabela 1). Os códigos dos pontos indicam a distância, em quilômetros, desde o ponto de coleta até a foz do rio dos Sinos.



**Figura 2:** Mapa geológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos



**Figura 3:** Mapa geomorfológico da bacia hidrográfica do rio dos Sinos



**Figura 4:** Uso e ocupação da bacia hidrográfica do rio dos Sinos a partir de classificação supervisionada em imagens RapidEye

## **2.2. Coleta das amostras**

As amostras de sedimentos foram coletadas entre fevereiro e agosto de 2010, em 8 pontos ao longo do curso principal do rio dos Sinos e em 3 afluentes (rio Rolante, e foz dos arroios Luiz Rau e Portão). As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com o emprego de um coletor manual em forma de “L” confeccionado em PVC. O material recolhido foi armazenado em sacos plásticos e transportado a 4 °C até o laboratório, onde foi separada uma fração com granulometria <2 mm e outra com granulometria <63 µm através de peneiração a úmido. Os conteúdos de interesse foram secos em estufa a 37 °C, sendo a menor fração finamente macerada em gral de ágata (Rodrigues e Formoso, 2006).

## **2.3. Caracterização das amostras através de técnicas geoquímicas e granulometria**

Para a avaliação das concentrações totais dos metais, as amostras de sedimento foram preparadas na forma de pastilha prensada e analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, no Laboratório de Geoquímica Analítica da Universidade Estadual de Campinas. A matéria orgânica foi obtida pelo método da perda de massa por ignição (2 h a 360°C) (Schulte et al., 1987; University of Wisconsin/Madison, 2007). A análise granulométrica foi realizada no laboratório do Centro de Estudos Costeiros (CECO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e envolveu a separação das principais classes texturais dos sedimentos através de técnicas de peneiração e sedimentação. Os argilominerais também foram analisados no CECO, após preparação de lâminas com os argilominerais orientados. As lâminas, após serem secas ao ar, solvatadas com etilenoglicol e calcinadas, foram sucessivamente analisadas através de um difratômetro de raios X, na faixa  $2^\circ < 2\theta < 28^\circ$ , utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

## **2.4. Espectroscopia de reflectância**

As medições de reflectância das amostras de sedimentos em laboratório foram realizadas por meio de um espectrorradiômetro de alta resolução espectral ASD FieldSpec<sup>®</sup>3 da Analytical Spectral Devices, Inc. (ASD) nas frações com granulometria <2 mm e <63 µm. Este instrumento cobre um intervalo espectral entre 400 e 2500 nm, com uma resolução espectral entre 3 e 10 nm, interpolados a 1 nm. A iluminação foi fornecida por uma sonda de alta reflectância, e um painel de calibração Spectralon foi utilizado como referência (100% de

reflectância). A geometria do sistema baseou-se no posicionamento perpendicular do sensor em relação à amostra, que foi colocada em placa de Petri, mantendo entre ambos uma distância de 5,6 cm. A fonte de iluminação, uma lâmpada halógena de 650 W com refletor parabólico e feixe não colimado para o plano do alvo, foi posicionada formando um ângulo de 45° com o zênite. Para cada amostra foram realizadas 4 leituras, de modo que a cada leitura a placa de Petri sofreu um giro de 90°, sendo considerada a média dessas leituras. Todas as medições espectrais foram realizadas numa sala escura para evitar a interferência por dispersão de luz. O processamento espectral foi realizado utilizando os softwares ViewSpecPro e ENVI.

### **3. Resultados e discussão**

#### **3.1. Características gerais das amostras**

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações totais de metais nos sedimentos (fração <63 µm, peso seco) do rio dos Sinos e seus afluentes. Ao analisar o Cu (Tabela 2) observa-se que as concentrações totais variaram de 69 a 121 mg/kg, destacando-se principalmente o arroio Luiz Rau, além dos locais SI 028, SI 019 e SI 008. As concentrações de Zn (Tabela 2) variaram de 112 a 316 mg/kg, observando-se um aumento no trecho inferior da bacia dos Sinos, em especial nos pontos arroio Luiz Rau, SI 019 e SI 008. As concentrações totais de Ni (Tabela 2) não apresentaram variações importantes ao longo da bacia, variando de 35 a 54 mg/kg. As concentrações totais de Pb (Tabela 2) variaram de 25,4 a 59,5 mg/kg, sendo os maiores teores encontrados nos arroios Luiz Rau e Portão. As concentrações totais de Mn (Tabela 2) foram bastante variadas nos pontos avaliados (397 a 1901 mg/kg), destacando-se os arroios Luiz Rau e Portão, que apresentaram as menores concentrações. Para o Cr também se observou um aumento nas concentrações totais (Tabela 2) a partir do trecho inferior da bacia do rio dos Sinos, variando de 112 a 1286 mg/kg. A concentração de Cr observada no arroio Portão (1286 mg/kg) foi mais elevada em relação aos demais locais estudados e muito superior ao valor de referência da área de estudo (121 mg/kg), aqui adotado como a concentração de Cr na nascente do rio (SI 188). Estes altos teores de Cr são marcadores ambientais de efluentes de curtume, como já reportado por Rodrigues e Formoso (2006), e possivelmente refletem a influência de aproximadamente 40 curtumes instalados na região (FEPAM, 2006). As concentrações mais elevadas de Cu, Ni, e Zn, especialmente as do arroio Luiz Rau, são originários da elevada densidade populacional e de indústrias, especialmente

dos setores de metalurgia, galvanoplastia, siderurgia, petroquímica. As contribuições antropogênicas de Pb podem ser resíduos de sólidos que contenham baterias, eletrônicos com solda Pb/Sn, tinta de chumbo, etc. (Oliveira et al., 2008).

**Tabela 2:** Concentrações totais de metais nas amostras de sedimentos (fração <63 µm, base seca)

Local	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Al (mg/g)	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)
SI 188	121	69.8	39.2	27.5	132	96.4	85.9	1.07
Rio Rolante	112	74.2	54.1	25.5	121	88.1	86.1	1.81
SI 096	116	69.1	41.5	27.7	112	96.9	81.2	1.15
SI 066	138	75.8	48.0	29.9	149	99.4	70.2	1.90
Arroio Luiz Rau	128	121	34.9	59.5	289	116	52.4	0.40
SI 048	162	78.3	43.4	38.1	175	98.0	68.9	1.39
Arroio Portão	1286	83.9	50.3	50.3	226	94.9	41.8	0.41
SI 036	204	83.7	40.3	37.1	219	100	63.8	1.07
SI 028	183	96.1	47.5	35.9	214	100	65.8	1.15
SI 019	177	101	43.5	38.2	316	96.7	62.4	0.82
SI 008	168	109	41.1	36.8	314	94.7	60.4	0.73

Assim, fica evidenciado que os sedimentos do trecho inferior da bacia do rio dos Sinos são os mais impactados por metais na área de estudo. Robaina et al. (2002) mostraram que os sedimentos do arroio Luiz Rau eram fortemente impactados por teores de Cu (até 900 mg/kg), Zn (até 3000 mg/kg), Pb (até 200 mg/kg) e Ni (até 200 mg/kg), representando grau de poluição extremo conforme índice adotado naquele estudo. Também encontraram teores de metais em sedimentos no curso principal do rio dos Sinos semelhantes aos reportados em nosso estudo. Oliveira et al. (2008) avaliaram solos localizados juntos a dois aterros localizados nas proximidades do rio dos Sinos e encontraram contaminações oriundas de resíduos da indústria do couro e galvanoplastia. Encontraram concentrações de até 1744 mg/kg de Cr, 355 mg/kg de Zn, 94 mg/kg de Cu e 44 mg/kg de Ni. Também destacaram os altos teores de Pb, até 70 mg/kg, como provenientes da eliminação de resíduos urbanos sólidos que podem conter baterias, eletrônicos com solda Pb/Sn, material colorido com tinta de chumbo e rótulos de embalagens.

Na Tabela 3 são apresentadas as características dos sedimentos - distribuição e classificação granulométrica, teores de enxofre (S) e matéria orgânica (MO), e argilominerais identificados por difração de raios-X. Os maiores teores de S foram encontrados nos pontos próximos à foz do rio dos Sinos (SI 019 e SI 008) e no arroio Portão e para MO nos locais SI

188 (16,8%) e arroio Portão (15,8%). Os maiores teores de S e MO observados no arroio Portão, área sob influência de curtumes, indicaram comportamento semelhante ao relatado por Rodrigues e Formoso (2006) e que em seu estudo também avaliaram uma região impactada por curtumes. Já o teor de MO observado na nascente do rio dos Sinos (SI 188) pode ser atribuído à influência da vegetação bem preservada das margens do rio (Rodrigues e Formoso, 2006).

**Tabela 3:** Parâmetros complementares utilizados na caracterização das amostras de sedimentos da bacia hidrográfica do rio dos Sinos

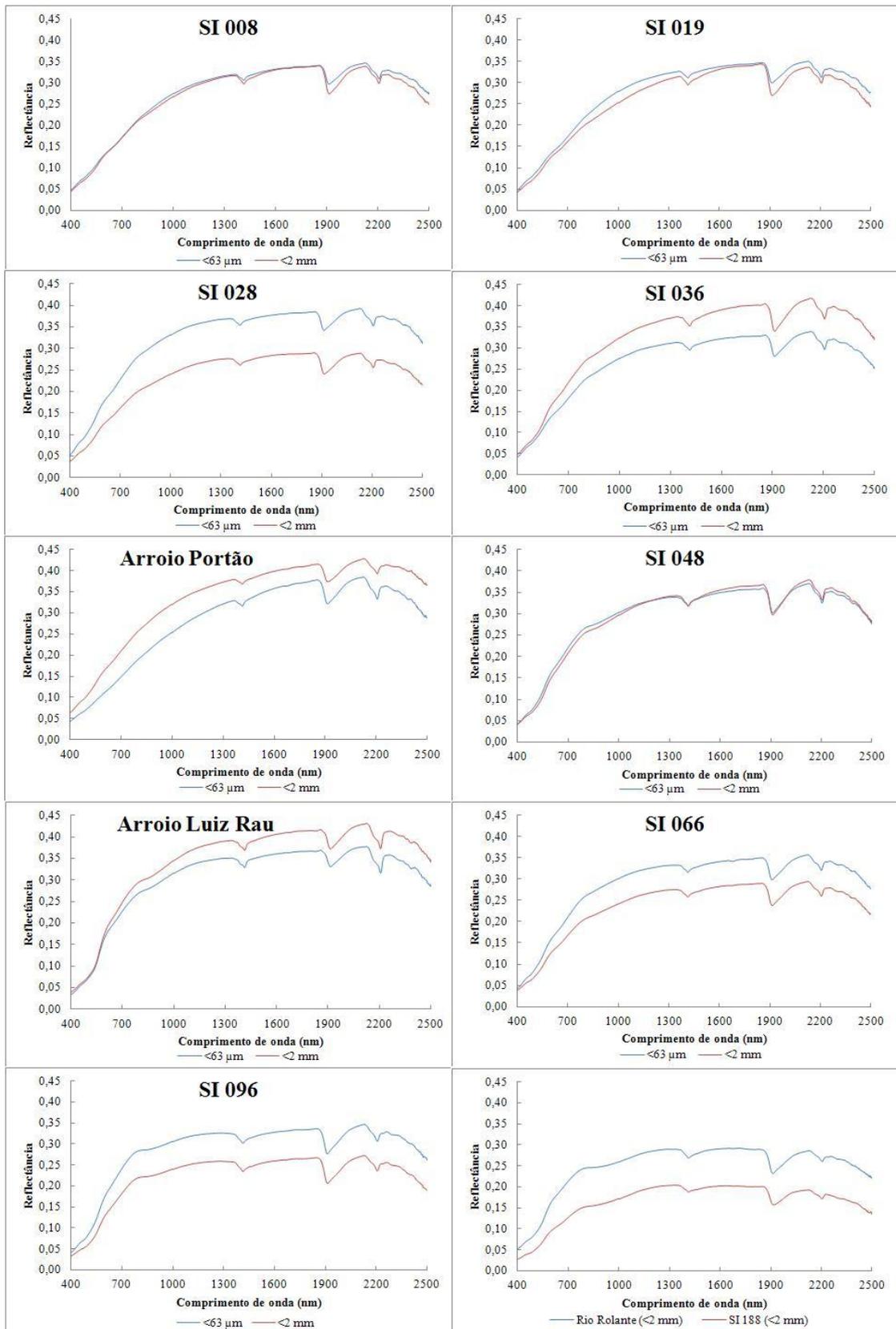
Local	Fração granulométrica (%)				Classificação granulométrica	S (mg/kg)	MO (%)	Argilominerais
	cascalho	areia	silte	argila				
SI 188	75.0	16.2	7.7	1.0	cascalho com areia	764	16.8	esmectita, ilita, quartzo, zeolita
Rio Rolante	12.8	84.6	1.9	0.8	areia	394	10.6	caulinita, esmectita, ilita, k-feldspato, quartzo
SI 096	0.0	48.8	34.5	16.7	lama com areia	224	8.7	caulinita, esmectita, k-feldspato, quartzo
SI 066	0.0	46.0	41.6	12.4	lama com areia	511	12.1	caulinita, esmectita, k-feldspato, quartzo
Arroio Luiz Rau	0.0	75.8	15.3	8.9	areia	267	11.1	caulinita, esmectita, ilita, quartzo
SI 048	0.0	71.3	19.5	9.2	areia com lama	286	10.0	caulinita, esmectita, k-feldspato, quartzo
Arroio Portão	0.0	98.3	0.6	1.1	areia	922	15.8	barita, caulinita, esmectita, quartzo
SI 036	0.0	92.7	4.6	2.7	areia	637	9.8	caulinita, esmectita, ilita, k-feldspato, quartzo
SI 028	0.0	18.0	61.7	20.3	lama	729	11.5	caulinita, esmectita, quartzo
SI 019	0.0	66.1	25.4	8.5	areia com lama	1301	12.0	caulinita, esmectita, k-feldspato, quartzo
SI 008	0.0	52.2	37.4	10.3	areia com lama	1205	11.5	caulinita, esmectita, ilita, quartzo

Mineralogicamente, quartzo, caulinita e esmectita encontram-se disseminados ao longo da bacia (Tabela 3), exceto caulinita na nascente do rio dos Sinos (SI 188). Segundo Rodrigues e Formoso (2006) sedimentos contendo esmectitas, argilas expansivas com alta capacidade de troca catiônica, podem reter os metais e sofrer remobilização quando ocorrem alterações nas condições ambientais. Além disso, ilita, zeolita, k-feldspato e barita também foram identificados. Estes minerais foram provavelmente formados pela alteração de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral e arenitos da Formação Botucatu (Oliveira et al., 2008).

Estes autores também reportam que em menores altitudes, correspondentes ao trecho inferior da bacia do rio dos Sinos, ocorre a deposição dos sedimentos devido à baixa energia das águas.

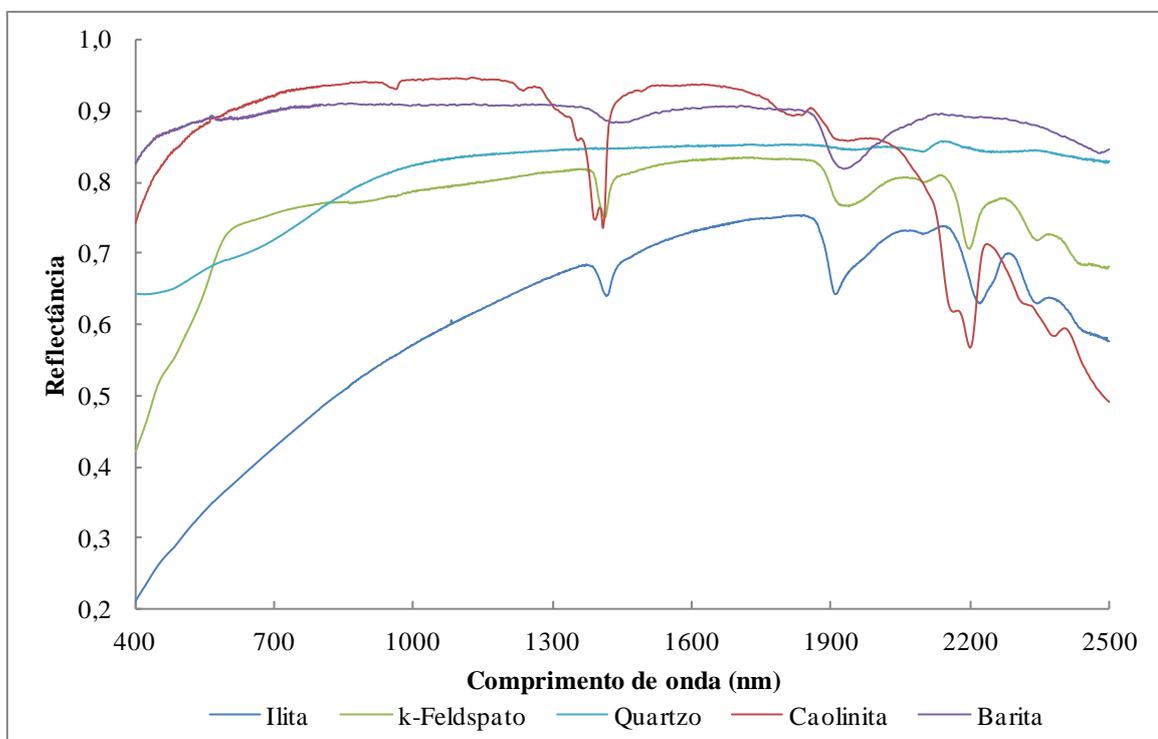
### 3.2. Análise das curvas espectrais

Na Figura 5 são apresentados os espectros de reflectância para as amostras de sedimentos nas frações  $<63 \mu\text{m}$  e  $<2 \text{ mm}$ . As amostras de sedimentos classificadas granulometricamente como areia com lama (SI 008, SI 019 e SI 048) (Tabela 3) apresentaram curvas espectrais com reflectâncias similares para ambas as frações granulométricas (Figura 5). No entanto, as amostras SI 036, arroio Portão e arroio Luiz Rau, classificadas como areia (Tabela 3), apresentaram maior reflectância para a fração  $<2 \text{ mm}$ , alcançando reflectância de até 0,43 em 2123 nm na amostra arroio Luiz Rau (Figura 5). Em geral, esperar-se-ia que as amostras com menor fração granulométrica apresentassem maiores reflectâncias, já que quanto menor for o tamanho das partículas, maior será o albedo das amostras. Isso seria esperado, pois as partículas menores apresentam superfície mais uniforme, com número menor de poros para reter a luz incidente, enquanto a maior granulometria cria superfícies mais irregulares, com sombreamento e maior retroespalhamento interno da luz (Meneses e Netto, 2001). No entanto, esse efeito pode estar sendo mascarado devido ao efeito da areia (quartzo), que aumenta a reflectância, e está presente em altos teores nestas amostras (Demattê et al., 1995; Hunt e Salisbury, 1970). As amostras classificadas como lama com areia (SI 066 e SI 096) (Tabela 3), apresentaram maior albedo para a fração  $<63 \mu\text{m}$ , com reflectância de até 0,35 em 2130 nm na amostra SI 096 (Figura 5). Já para as amostras rio Rolante e SI 188, para as quais foi analisada apenas a fração  $<2 \text{ mm}$ , observa-se que a amostra rio Rolante apresenta maior albedo, até 0,29 de reflectância em 1716 nm, do que a amostra da nascente do rio (SI 188) (Figura 5). Um dos fatores que pode contribuir para a menor reflectância da amostra SI 188, até 0,20 em 1328 nm, pode ser o elevado teor de matéria orgânica (16,8%), oriundo provavelmente da decomposição das folhas da mata ciliar. Também pode haver a influência da granulometria, já que essa amostra é composta por partículas com maior tamanho de grão.



**Figura 5:** Espectros de reflectância das amostras de sedimentos no intervalo de 400 a 2500 nm

Sempre que a água estiver presente, duas feições de absorção aparecerão no espectro de reflectância: uma em 1400 nm e outra em 1900 nm. Essas bandas são devidas às vibrações de moléculas de água adsorvidas nos minerais (Lindberg e Snyder, 1972; Demattê et al., 1998; Meneses e Netto, 2001). Ao serem atingidas pela energia eletromagnética, ocorre vibração dessas moléculas com conseqüente diminuição da reflectância, promovendo a formação das bandas de absorção. A presença conjunta dessas duas feições, em qualquer mineral, rocha, solo ou sedimento pode sempre ser utilizada como diagnóstico da presença da água, porém a presença da banda em 1400 nm, e a ausência da banda em 1900 nm indica que somente a hidroxila está presente. A hidroxila, responsável pelo intenso pico em 1400 nm também pode apresentar feições de absorção devido à ligação com algum metal, geralmente Al ou Mg ou também Fe, bem como poderá apresentar outras feições na região entre 2000 e 2500 nm. Em geral, se aceita que, se a banda de absorção ocorrer próxima de 2200 nm, ela será decorrente da ligação Al-OH, se for próxima a 2300 nm, será devida à ligação Mg-OH, e se for próxima de 2290 nm, devida à ligação Fe-OH (Clark et al., 1990; Meneses e Netto, 2001; Chabrilat et al., 2002). Para alguns dos argilominerais encontrados nas nossas amostras de sedimentos, caulinita, ilita e k-feldspato (Figura 6), observam-se nos espectros de reflectância dos minerais puros as feições bem definidas para as ligações Al-OH em 2200 nm.



**Figura 6:** Espectros de reflectância dos minerais puros obtidos a partir da biblioteca espectral da NASA

Nos espectros de reflectância das amostras de sedimentos analisados (Figura 5) verifica-se que os picos de água encontram-se presentes em todas as amostras com intensidades similares, fato este relacionado à similaridade dos teores de água observados nas amostras, cuja umidade variou de 2,67 a 5,33%. Ao analisar os espectros de reflectância também se verifica que todas as amostras apresentam uma banda de absorção em 2200 nm, típica da presença de caulinita (Figura 6) (Demattê, 1995; Demattê et al., 1995; Demattê et al., 1998, Fiorio, 2002; Demattê, 2002; Genú et al., 2010). Apesar do mineral caulinita não ter sido identificado pela análise de difratometria de raios-x na amostra SI 188, este pico pode ser resultante da ligação Al-OH de algum outro mineral, tal como ilita e/ou esmectita. Essa absorção ocorre devido à presença dos grupos OH<sup>-</sup>, conforme já comprovado pelos trabalhos de Lindberg e Snyder (1972), Riazza (1993), Demattê (1995) e Demattê et al. (1998). Assim, observa-se nitidamente uma feição dupla, em 2200 nm, na curva do mineral caulinita puro (Figura 6), e menos evidente nas amostras de sedimentos (Figura 5), justamente devido à variabilidade mineralógica de cada amostra de sedimento, ou, ainda, devido à presença de matéria orgânica, que pode mascarar esta feição (Demattê et al., 2000).

Outro efeito que poderia ser esperado é a diminuição da reflectância à medida que houvesse um aumento no teor de matéria orgânica, a qual absorve a energia reduzindo o albedo da amostra (Henderson et al., 1992; Galvão et al., 1997; Madeira Netto, 1996; Demattê e Garcia, 1999; Demattê et al., 2000; Demattê, 2002; Genú et al., 2010). Além de reduzir a reflectância, a presença da matéria orgânica pode mascarar o efeito do ferro na resposta espectral dos sedimentos, já que absorvendo energia diminui a sua intensidade (Fernandes et al., 2004; Genú et al., 2010). No entanto, ao analisar os espectros de reflectância das amostras de sedimentos (Figura 5), não se verifica influência da matéria orgânica, fato que pode estar relacionado aos teores similares encontrados nas amostras avaliadas. A amostra SI 188, que possui 16,8% de matéria orgânica, é a amostra que apresenta o espectro com menor albedo, fato que poderia estar relacionado à influência da matéria orgânica.

A feição espectral do ferro, na faixa do visível ao infravermelho, é resultante das transições eletrônicas do Fe<sup>3+</sup> porém, os diferentes compostos de ferro possuem respostas espectrais em comprimentos de onda distintos devido às diferenças estruturais dos minerais (Demattê et al., 1995; Formaggio e Epiphano, 2001). O ferro apresenta sua principal banda de absorção, que ocorre devido à transferência de carga metal-ligante, na faixa do ultravioleta, entretanto, Hunt et al. (1971) observaram que outra banda de menor intensidade para o ferro ocorre na faixa de 450-600 nm (visível) (Hunt, 1977, Demattê et al., 1995; Meneses e Netto,

2001). Segundo Hunt (1977), Vitorello e Galvão (1996) e Meneses e Netto (2001) a presença de Fe também pode ser indicada pela presença de uma forma côncava da curva espectral em 850 nm. No presente trabalho são observadas tanto as feições entre 450 e 500 nm, como a concavidade na região de 880 nm. Para as amostras com os maiores teores de Fe (SI 188, rio Rolante e SI 096) a concavidade em 880 nm fica evidenciada com maior destaque.

Apesar do quartzo não apresentar nenhuma absorção característica na região do visível e infravermelho próximo (Figura 6), este material apresenta alta intensidade de reflectância (Hunt e Salisbury, 1971; White et al., 1997; Demattê et al., 2000), enquanto materiais argilosos absorvem mais energia (Al-Abbas et al., 1972). Em nosso estudo o efeito do quartzo pode ser observado especialmente nas amostras SI 048 e arroios Luiz Rau e Portão, com teores de areia de 71,3, 75,8 e 98,3, respectivamente, cujas reflectâncias alcançaram valores próximos a 0,40.

Além de caracterizar composições mineralógicas, a espectroscopia de reflectância também tem sido utilizada para prever propriedades microbianas, micronutrientes, cátions trocáveis, C e N e metais em amostras de solo e sedimentos (Chodak et al 2007). Apesar dos metais puros não absorverem energia na região do visível e infravermelho próximo, estes poluentes podem ser detectados quando complexados com a matéria orgânica, associados como hidróxidos, sulfetos, carbonatos, ou óxidos, ou também quando adsorvidos por argilas que absorvem luz nesta faixa de comprimento de onda (Malley e Williams, 1997). No entanto, quando depositados nas formas inorgânicas, os metais pesados não podem ser determinados pela espectroscopia de reflectância (Chodak et al., 2007). Concentrações de metais têm sido detectadas em amostras de solos e sedimentos em vários estudos (Malley e Williams, 1997; Malley, 1998; Kooistra et al., 2001; Kemper e Somers, 2002; Moron e Cozzolino, 2003; Siebielec et al., 2004; Moros et al., 2008, 2009). No entanto, no presente estudo não foi possível fazer este tipo de análise e, por isso, focamos nossas discussões quanto à influência dos teores de ferro, granulometria, matéria orgânica e composição mineralógica. A não detecção dos metais nos espectros de reflectância das nossas amostras pode ser decorrente do fato destes metais apresentarem as suas feições espectrais nas mesmas regiões de comprimento de onda onde ocorrem as feições do Fe, que se encontra presente em altos teores nas nossas amostras, e pode estar mascarando essas absorções características. Por exemplo, o Cu apresenta feição característica em 800 nm, o Cr em 400 e 550 nm, o Mn em 410, 450 e 500 nm, e o Ni em 400 e 740 nm (Hunt, 1977; Meneses e Netto, 2001), e o Fe entre 450-600 nm e em 800 nm (Hunt, 1977, Demattê et al., 1995; Vitorello e Galvão, 1996; Meneses e

Netto, 2001). Outro fator que pode ter influenciado na não percepção das feições dos metais são os teores de matéria orgânica nas amostras (8,7-16,8%, Tabela 3), já que a matéria orgânica pode agir sobre o espectro de reflectância mascarando as feições (Henderson et al., 1992; Galvão et al., 1997; Genú et al., 2010; Meneses e Netto, 2001). Assim, provavelmente devido a estes efeitos de mascaramento, nem para a amostra arroio Portão, com alta concentração de Cr observada (1286 mg/kg), observou-se feição característica decorrente deste metal.

#### **4. Conclusões**

A caracterização por espectroscopia de reflectância das amostras de sedimentos da bacia do rio dos Sinos aponta que as amostras avaliadas apresentam comportamento similar, sendo as feições espectrais detectadas associadas à presença de água e ligação Al-OH. Além das feições espectrais da caulinita, ficou evidenciada a influência dos teores de ferro sobre o comportamento espectral resultante, especialmente pelas feições entre 450 e 500 nm e em 880 nm. Também foi constatada a influência da granulometria, da matéria orgânica e da composição mineralógica sobre as feições de absorção e intensidade de reflectância observados. A não observação de resposta espectral para os metais detectados nas amostras provavelmente é decorrente da influência dos altos teores de ferro presentes, cujas feições são encontradas nas mesmas regiões onde são observadas as feições características dos demais metais estudados. Apesar disso, a aplicação dessa técnica de caracterização das amostras mostra utilidade, pois permite identificar a presença de alguns argilominerais, em especial a caulinita, bem como verificar a influência do ferro e composição granulométrica no comportamento espectral dos sedimentos.

#### **Agradecimentos**

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida; ao Serviço de Amostragem e Laboratório de Química da FEPAM pelo auxílio na coleta e preparo das amostras; e ao Laboratório de Sensoriamento Remoto Geológico pelas análises por espectroscopia de reflectância.

### Referências bibliográficas

- Al-Abbas, A.H., Swain, P.H., Baumgardner, M.F., 1972. Relating organic matter and clay content to multispectral radiance of soils. *Soil Sci.* 114, 477-485.
- Chodak, M., Niklinska, M., Beese, F., 2007. Near-infrared spectroscopy for analysis of chemical and microbiological properties of forest soil organic horizons in a heavy-metal-polluted area. *Biol. Fertil. Soils* 44, 171-180.
- Clark, R.N., 1999. Chapter 1: Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. In: *Manual of Remote Sensing, Volume 3, Remote Sensing for the Earth Sciences*, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York, p 3-58.
- Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G.A., 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.* 95-8, 12653-23680.
- Comitesinos – Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, 2009. Caracterização da bacia. Available: <http://www.comitesinos.com.br/>
- Davutluoglu, O.I., Seckin, G., Ersu, C.B., Yilmaz, T., Sari, B., 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *J. Environ. Manage.* 92, 2250-2259.
- Demattê, J.A.M., Campos, R.C., Alves, M.C., 2000. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma topossequência de diabásio e folhelho da região de Piracicaba, SP. *Pesq. Agropec. Bras.* 35-12, 2447-2460.
- Demattê, J.A.M., Garcia, G.J., 1999. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63-2, 337-342.
- Demattê, J.A.M., Mafra, L., Bernardes, F.F., 1998. Comportamento espectral de materiais de solos e de estruturas biogênicas associadas. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 22-4, 621-630.
- FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 2006. Qualidade das águas da bacia hidrográfica do rio dos Sinos. [http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade\\_sinos/sinos.asp](http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp)
- Fernandes, R.B.A., Barrón, V., Torrent, J., Fontes, M.P.F., 2004. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 28-2, 245-257.
- Ferreira Júnior, L.G., Meneses, P.R., Martins, E.S., 1993. Efeitos do intemperismo sobre o comportamento espectral de produtos de alteração termal. *Anais do VII SBSR*, 28-35.

- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857.
- Galvão, L.S., Vitorello, I., Formaggio, A.R., 1997. Relationships of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. *Remote Sens. Environ.* 61-1, 24-33.
- Genú, A.M., Demattê, J.A.M., Fiorio, P.R., 2010. Spectral analysis of soils from Mogi-Guaçu (SP) Region. *Semina Ciênc. Agrar.* 31-1, 1235-1244.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Du, C., Chen, X., 2009. Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *J. Hazard. Mater.* 163, 922-930.
- Henderson, T.L., Szilagy, A., Baumgardner, M.F., Chen, C.T., Landgrebe, D., 1989. Spectral band selection form classification of soil organic matter content. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 778-1784.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1970. Visible and infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Mod. Geol.* 1, 283-300.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., Lenhoff, C.J., 1971. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. III Oxides and hydroxides. *Mod. Geol.* 2, 195-205.
- Hunt, G.R., 1977. Spectral signatures or particulate minerals in the visible and near infrared. *Geophysics* 42-3, 501-513.
- Kemper, T., Sommer, S., 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2742-2747.
- Kooistra, L., Wehrens, R., Leuven, R.S.E.W., Buydens, L.M.C., 2001. Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. *Anal. Chim. Acta* 446, 97–105.
- Lindberg, J.D., Snyder, D.G., 1972. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. *Am. Mineral.* 57, 485-493.
- Madeira Netto, J.S., 1996. Spectral reflectance properties of soils. *Photo Interpretation* 34-2, 59-70.
- Malley, D.F., 1998. Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency. *Water Sci. Technol.* 37, 181–188.

- Malley, D.F., Williams, P.C., 1997. Use of near-infrared spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3461–3467.
- Meneses, P.R., Netto, J.S.M., 2001. Sensoriamento Remoto: reflectância dos alvos naturais. UnB, Planaltina: Embrapa Cerrados, Brasília, DF, 262p.
- Moreira, M.A., 2001. Fundamentos do Sensoriamento Remoto e Metodologia de Aplicação, INPE, São José dos Campos - SP. 250p
- Moron, A., Cozzolino, D., 2003. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 145–154.
- Moros, J., Barciela-Alonso, M.C., Pazos-Capeáns, P., Bermejo-Barrera, P., Peña-Vázquez, E., Garrigues, S., Guardia, M., 2008. Characterization of estuarine sediments by near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 624, 113-127.
- Moros, J., Vallejuelo, S.F.O., Gredilla, A., Diego, A., Madariaga, J.M., Garrigues, S., Guardia, M., 2009. Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-Ibaizabal River (Metropolitan Bilbao, Bay of Biscay, Basque Country). *Environ. Sci. Technol.* 43, 9314–9320.
- NASA – National Aeronautics and Space Administration, 2012. ASTER Spectral Library. <http://speclib.jpl.nasa.gov/search-1/mineral>
- Oliveira, M.T.G., Rolim, S.B.A., Mello-Farias, P.C., Meneguzzi, A., Lutckmeier, C., 2008. Industrial pollution of environmental compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: geochemical–biogeochemical characterization and remote sensing. *Water Air Soil Poll.* 192, 183-198.
- Riaza, A., 1993. Study of reflectance of pre-Cambrian detritic rocks for structural analysis in the visible and near infrared. *Int. J. Remote Sens.* 14-5, 927-942.
- Robaina, L.E., Formoso, M.L.L., Pires, C.A.F., 2002. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos Sinos, RS. *Rev. Inst. Geol.* 23-2, 35-47.
- Rodrigues, M.L.K., Formoso, M.L.L., 2006. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water Air Soil Poll.* 169, 167–184.

- Schulte, E.E. et al., 1987. Wisconsin Procedures for soil testing, plant analysis and feed & forage analysis. Madison: University of Wisconsin/ Department of soil Science.
- Siebielec, G., McCarty, G.W., Stuczynski, T.I., Reeves III, J.B., 2004. Near- and Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *J. Environ. Qual.* 33, 2056–2069.
- University of Wisconsin/Madison, 2007. Soil & Plant Analysis Laboratory Procedures for Soil Testing, Plant Analysis and Feed & Forage Analysis. Available: <http://datcp.wi.gov/uploads/Farms/pdf/WIProcSoilTestingAnalysis.pdf>
- Vitorello, I., Galvão, L.S., 1996. Spectral properties of geologic materials in the 400 to 2500 nm range: review for applications to mineral exploration and lithologic mapping. *Photo Interpretation* 34, 77-99.
- White, K., Walden, J., Drake, N., Eckardt, F., Settle, J., 1997. Mapping the iron oxide content of dune sands, Namib sand sea, Namibia, using Landsat thematic mapping data. *Remote Sens. Environ.* 62-1, 30-39.

## 4. CONCLUSÕES

A análise dos sedimentos da bacia hidrográfica do rio dos Sinos permite visualizar um aumento nas concentrações de Cr, Cu, Zn e Pb no trecho inferior da bacia. Nesta região, onde ocorre um aumento da densidade populacional e da instalação de indústrias (principalmente metalúrgicas, galvanoplastias e curtumes), observa-se tanto um aumento nas concentrações totais (Cu, Cr, Zn e Pb) como nas frações móveis extraídas sequencialmente (Cu, Cr, Ni e Zn) e pela solução HCl 0,5 M (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn).

Ni, apesar de não ter apresentado variações importantes nas concentrações totais ao longo da bacia, apresenta mobilidade potencial de até 70% nos arroios Luiz Rau e Portão. Pb apresentou um aumento nas suas concentrações após o arroio Luiz Rau, no entanto, apresentou alta mobilidade potencial, cerca de 50%, em todos os pontos avaliados. Mn apresentou alta mobilidade potencial em todos os pontos avaliados, indicando, não necessariamente contribuições antropogênicas, mas provavelmente características geoquímicas e ambientais da região. As concentrações de Cu e Zn apresentaram comportamento similar, com maior mobilidade potencial de Cu (61%) e Zn (77%) no arroio Luiz Rau. As concentrações de Cr também aumentaram no trecho inferior da bacia, destacando-se o arroio Portão, com concentração total de 1286 mg/kg e mobilidade potencial de 88%. Al e Fe estavam associados principalmente à fase residual, indicando origem litogênica. Portanto, através do emprego da extração sequencial como ferramenta de avaliação da mobilidade dos metais pesados em sedimentos, é possível fazer uma estimativa da disponibilidade potencial e comportamento destes poluentes no meio ambiente.

Além disso, os resultados obtidos pela extração com HCl 0,5 M, quando relacionados por regressões lineares com as concentrações extraídas sequencialmente, apontaram boas relações, com valores de  $r^2 > 0,90$ . Deste modo, os resultados indicam a possibilidade de aplicar este teste rápido como procedimento de triagem das amostras contaminadas de modo que apenas as amostras de interesse sejam analisadas detalhadamente.

A caracterização por espectroscopia de reflectância das amostras de sedimentos da bacia do rio dos Sinos aponta que as amostras avaliadas apresentam comportamento similar, sendo as feições espectrais detectadas associadas à água e ligação Al-OH. Além das feições espectrais da caulinita, ficou evidenciada a influência dos teores de óxido de ferro sobre o comportamento espectral resultante, especialmente pelas feições entre 450 e 500 nm e em 880 nm. Também foi constatada a influência da granulometria, da matéria orgânica e da composição mineralógica sobre as feições de absorção e intensidade de reflectância observados.

A não observação de resposta espectral para os metais pesados detectados nas amostras provavelmente é decorrente da influência dos altos teores de óxidos de ferro, cujas feições são encontradas nas mesmas regiões onde são observadas as feições características dos metais estudados. Apesar disso, a aplicação dessa técnica de caracterização das amostras mostra utilidade, pois permite identificar a presença de argilominerais, em especial a caulinita, bem como verificar a influência do ferro no comportamento espectral dos sedimentos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ABBAS, A.H.; SWAIN, P.H.; BAUMGARDNER, M.F. Relating organic matter and clay content to multispectral radiance of soils. *Soil Science*, v.114, p.477-485, 1972.
- AZEVEDO, R.F. *Mapeamento de áreas com susceptibilidade a erosões na Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos – RS*. Porto Alegre: UFRGS, 2012. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto), Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- BACON, J.F.; DAVIDSON, C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, v.133, p.25-46, 2008.
- BEVILACQUA, J.E.; SILVA, I.S.; LICHTIG, J. *et al.* Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. *Química Nova*, v.32, n.1, p.26-33, 2009.
- BOUGHRIET, A.; PROIX, N.; BILLON, G. *et al.* Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical fractionation. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.180, p.83–95, 2007.
- CCME - Canadian Council of Ministers for the Environment. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables*, 1999. Disponível em: <http://st-ts.ccme.ca/>
- CHODAK, M.; NIKLINSKA, M.; BEESE, F. Near-infrared spectroscopy for analysis of chemical and microbiological properties of forest soil organic horizons in a heavy-metal-polluted area. *Biology and Fertility of Soils*, v.44, p.171–180, 2007.
- CLARK, R.N. Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. In: RENCZ, A.N. (ed.) *Manual of Remote Sensing, v.3, Remote Sensing for the Earth Sciences*. New York: John Wiley and Sons, 1999. p.3-58

- CLARK, R.N.; KING, T.V.V.; KLEJWA, M. *et al.* High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, v.95, n.8, p.12653-23680, 1990.
- COMITESINOS – Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. *Caracterização da bacia*, 2009. Disponível em: <http://www.comitesinos.com.br/>
- DAVIDSON, C.M.; FERREIRA, P.C.S.; URE, A.M. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.363, p.446–451, 1999.
- DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; MCVEY, S.E. *et al.* Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, v.291, p.277-286, 1994.
- DAVIDSON, C.M.; URQUHART, G.J.; AJMONE-MARSAN, F. *et al.* Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, v.565, p.63–72, 1996.
- DAVUTLUOGLU, O.I.; SECKIN, G.; ERSU, C.B. *et al.* Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management*, v.92, p.2250-2259, 2011.
- DEMATTE, J.A.M.; CAMPOS, R.C.; ALVES, M.C. Avaliação espectral de solos desenvolvidos em uma toposequência de diabásio e folhelho da região de Piracicaba, SP. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, n.12, p.2447-2460, 2000.
- DEMATTE, J.A.M.; GARCIA, G.J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. *Soil Science Society of America Journal*, v.63, n.2, p.337-342, 1999.
- DEMATTE, J.A.M.; MAFRA, L.; BERNARDES, F.F. Comportamento espectral de materiais de solos e de estruturas biogênicas associadas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.22, n.4, p.621-630, 1998.

- DUNDAR, M.S.; ALTUNDAG, H.; EYUPOGLU, V. *et al.* Determination of heavy metals in lower Sakarya river sediments using a BCR-sequential extraction procedure. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.184, p.33–41, 2012.
- FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. *Qualidade das águas da bacia hidrográfica do rio dos Sinos*, 2006.  
[http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade\\_sinos/sinos.asp](http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp)
- FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. *et al.* Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, n.2, p.245-257, 2004.
- FERREIRA JÚNIOR, L.G.; MENESES, P.R.; MARTINS, E.S. Efeitos do intemperismo sobre o comportamento espectral de produtos de alteração termal. In: Anais do VII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 1993, Curitiba, Brasil. *Resumos*. p.28-35.
- FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, v.4, p.823–857, 2002.
- GALVÃO, L.S.; VITORELLO, I.; FORMAGGIO, A.R. Relationships of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. *Remote Sensing of Environment*, v.61, n.1, p.24-33, 1997.
- GENÚ, A.M.; DEMATTÊ, J.A.M.; FIORIO, P.R. Spectral analysis of soils from Mogi-Guaçu (SP) Region. *Semina: ciências agrárias*, v.31, n.1, p.1235-1244, 2010.
- GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, v.21, n.6-7, p.451-467, 2002.
- HANG, X.; WANG, H.; ZHOU, J. *et al.* Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.922-930, 2009.
- HATJE, V. *Contaminação por metais pesados no rio dos Sinos – RS: uma abordagem dinâmica a partir de balanços de massas*. Niterói: UFF, 1996. Dissertação (Mestrado em

- Geoquímica Ambiental), Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, 1996. 101p.
- HENDERSON, T.L.; SZILAGYI, A.; BAUMGARDNER, M.F. *et al.* Spectral band selection form classification of soil organic matter content. *Soil Science Society of America Journal*, v.53, p.778-784, 1989.
- HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. *Modern Geology*, v.1, p.283-300, 1970.
- HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W.; LENHOFF, C.J. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. III Oxides and hydroxides. *Modern Geology*, v.2, p.195-205, 1971.
- IRABIEN, M.J.; VELASCO, F. Heavy metals in Oka river sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): lithogenic and anthropogenic effects. *Environmental Geology*, v.37, n.1-2, p.54-63, 1999.
- KEMPER, T.; SOMMER, S. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, v.36, p.2742-2747, 2002.
- KOOISTRA, L.; WEHRENS, R.; LEUVEN, R.S.E.W. *et al.* Possibilities of visible-near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. *Analytica Chimica Acta*, v.446, p.97-105, 2001.
- KUBOVÁ, J.; MATÚS, P.; BUDJOS, M. *et al.* Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, v.75, p.1110-1122, 2008.
- LARNER, B.L.; PALMER, A.S.; SEEN, A.J. *et al.* A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, v.608, p.147-157, 2008.
- LI, L.Y.; HALL, K.; YUAN, Y. *et al.* Mobility and bioavailability of trace metals in the water-sediment system of the highly urbanized Brunette watershed. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.197, p.249-266, 2009.

- LINDBERG, J.D.; SNYDER, D.G. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. *American Mineralogist*, v.57, p.485-493, 1972.
- LIU, C.; XU, J.; LIU, C. *et al.* Heavy metals in the surface sediments in Lanzhou Reach of Yellow River, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.82, p.26–30, 2009.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L. *et al.* Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Journal of Environmental Management*, v.19, p.81-97, 1995.
- MADEIRA NETTO, J.S. Spectral reflectance properties of soils. *Photo Interpretation*, v.34, n.2, p.59-70. 1996
- MALLEY, D.F. Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency. *Water Science and Technology*, v.37, p.181–188, 1998.
- MALLEY, D.F.; WILLIAMS, P.C. Use of near-infrared spectroscopy in prediction of heavy metals in freshwater sediment by their association with organic matter. *Environmental Science & Technology*, v.31, p.3461–3467, 1997.
- MENESES, P.R.; NETTO, J.S.M. *Sensoriamento Remoto: reflectância dos alvos naturais*. Brasília: UnB – Embrapa Cerrados, 2001. 262p.
- MOREIRA, M.A. *Fundamentos do Sensoriamento Remoto e Metodologia de Aplicação*. São José dos Campos – SP, INPE, 2001. 250p.
- MORON, A.; COZZOLINO, D. Exploring the use of near infrared reflectance spectroscopy to study physical properties and microelements in soils. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.11, p.145–154, 2003.
- MOROS, J.; BARCIELA-ALONSO, M.C.; PAZOS-CAPEÁNS, P. *et al.* Characterization of estuarine sediments by near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v.624, p.113-127, 2008.
- MOROS, J.; VALLEJUELO, S.F.O.; GREDILLA, A. *et al.* Use of reflectance infrared spectroscopy for monitoring the metal content of the estuarine sediments of the Nerbioi-

- Ibaizabal River (Metropolitan Bilbao, Bay of Biscay, Basque Country). *Environmental Science & Technology*, v.43, p.9314–9320, 2009.
- OLIVEIRA, M.T.G.; ROLIM, S.B.A.; MELLO-FARIAS, P.C. *et al.* Industrial pollution of environmental compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: geochemical–biogeochemical characterization and remote sensing. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.192, p.183-198, 2008.
- PASSOS, E.A.; ALVES, J.P.H.; GARCIA, C.A.B. *et al.* Metal Fractionation in Sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.22, n.5, p.828-835, 2011.
- PUEYO, M.; SASTRE, J.; HERNÁNDEZ, E. *et al.* Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *Journal of Environmental Management*, v.32, p.2054-2066, 2003.
- QUEVAUVILLER, PH.; RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. *et al.* *The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure – EUR17554 EN*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, BCR Information, 1996. 59p.
- RAURET, G. Extraction procedure for the determination of heavy metals contaminated soil and sediment. *Talanta*, v.46, p.449–455, 1998.
- RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A. *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, v.1, p.57–61, 1999.
- RELIC, D.; DORDEVIC, D.; POPOVIC, A. *et al.* Fractionation and potential mobility of trace metals in Danube alluvial aquifer within an industrialized zone. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.171, p.229–248, 2010.
- RIAZZA, A. Study of reflectance of pre-Cambrian detritic rocks for structural analysis in the visible and near infrared. *International Journal of Remote Sensing*, v.14, n.5, p.927-942, 1993.

- ROBAINA, L.E.; FORMOSO, M.L.L.; PIRES, C.A.F. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do rio dos Sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico - São Paulo*, v.23, n.2, p.35-47, 2002.
- RODRIGUES, M.L.K. *Origem, distribuição e mobilidade potencial de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes*. Porto Alegre: UFRGS, 2007. Tese (Doutorado em Geosciências), Instituto de Geosciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. 255p.
- RODRIGUES, M.L.K.; FORMOSO, M.L.L. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.169, p.167–184, 2006.
- RODRIGUES, M.L.K.; TEIXEIRA, E.C.; FRANCO, D.V.; GRASSI, M.T. *et al.* Especificação de metais em sedimentos. In: POLETO, C. (ed.), *Ambiente e Sedimentos*. Porto Alegre, ABRH, 2008. p.229-290.
- SAKAN, S.M.; DORDEVIC, D.S.; MANOJLOVIC, D.D. *et al.* Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management*, v.90, p.3382–3390, 2009.
- SCHULTE, E.E. *et al.* *Wisconsin Procedures for soil testing, plant analysis and fud & forage analysis*. Madison: University of Wisconsin/ Department of soil Science, 1987.
- SIEBIELEC, G.; MCCARTY, G.W.; STUCZYNSKI, T.I. *et al.* Near- and Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *Journal of Environmental Quality*, v.33, p.2056–2069, 2004.
- SUTHERLAND, R.A. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, v.17, p.353–365, 2002.
- SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G. Sequential extraction of lead from grain size fractionated river sediments using the optimized BCR procedure. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.184, p.269–284, 2007.

- SUTHERLAND, R.A.; TACK, F.M.G. Extraction of labile metals from solid media by dilute hydrochloric acid. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.138, p.119–130, 2008.
- TEIXEIRA, E.C.; RODRIGUES, M.L.K.; ALVES, M.F.C. *et al.* Study of geochemical distribution of heavy metals in sediments in areas impacted by coal mining. In: LOCAT, J.; GALVEZ-CLOUTIER, R.; CHANEY, R.C.; DEMARS, K. (Eds.). *Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, and Management Strategy Performance, ASTM STP 1442*. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2003. p.72–86.
- University of Wisconsin/Madison. *Soil & Plant Analysis Laboratory Procedures for Soil Testing, Plant Analysis and Feed & Forage Analysis*, 2007. Available: <http://datcp.wi.gov/uploads/Farms/pdf/WIProcSoilTestingAnaysis.pdf>
- VITORELLO, I.; GALVÃO, L.S. Spectral properties of geologic materials in the 400 to 2500 nm range: review for applications to mineral exploration and lithologic mapping. *Photo Interpretation*, v.34, p.77-99, 1996.
- VYMAZAL, J.; SVEHLA, J.; KRÖPFELOVÁ, L. *et al.* Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater. *Biogeochemistry*, v.101, p.335–356, 2010.
- WHITE, K.; WALDEN, J.; DRAKE, N. *et al.* Mapping the iron oxide content of dune sands, Namib sand sea, Namibia, using Landsat thematic mapping data. *Remote Sensing of Environment*, v.62, n.1, p.30-39, 1997.