

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA E MEIO AMBIENTE  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



# RESUMOS EXPANDIDOS

Geoquímica Ambiental

RESPONSÁVEIS:

PROFESSOR DR. MANOEL JERÔNIMO MOREIRA CRUZ

PROFESSOR DR. ANTÔNIO FERNANDO QUEIRÓZ

PROFESSOR DR. LEONARDO SENA GOMES TEXEIRA

PROFESSORA DRA. KARINA SANTOS GARCIA

DOI:10.9771/geocad.v16i0.52279

Salvador, 2022

## APRESENTAÇÃO

Este volume da Revista Cadernos de Geociências da UFBA publica os resumos expandidos de estudos no âmbito da Geoquímica Ambiental, desenvolvidos pelos alunos de mestrado e doutorado matriculados no Programa de Pós-Graduação em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia (POSPETRO), visando difundir os conhecimentos específicos adquiridos.

## Sumário

CONTRIBUIÇÃO BIOGEOQUÍMICA DAS MICROALGAS PARA O SEQUESTRO DE CARBONO	4
<b>Adna Carolien Vale Oliveira</b>	
SEQUESTRO E UTILIZAÇÃO DO CARBONO POR MICROALGAS	9
<b>Aline de Souza Silva</b>	
USO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTROPOGÊNICA EM ECOSISTEMA MANGUEZAL	15
<b>Ana Lúcia Pereira de Carvalho Ribeiro</b>	
SEDIMENTOS ESTUARINOS COMO RESERVATÓRIOS E REGISTROS DE CONTAMINAÇÃO	19
<b>Anderson Marques Araújo do Nascimento</b>	
BIODISPONIBILIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ORGANISMOS COM DIFERENTES MODOS DE VIDA	25
<b>Carlos Henrique Cordeiro de Amaral</b>	
REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ATRAVÉS DE MICROALGAS EM ÁGUAS RESIDUAIS	31
<b>Cristian Leonardo Gonzalez Gomez</b>	
AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA EM ESTUDOS DE BACKGROUND	35
<b>Gabriela Santos Oliveira</b>	
UTILIZAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS	39
<b>Magda Iasmine Guimarães Reis dos Santos</b>	
AVALIAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS UTILIZANDO FORAMINÍFEROS COMO BIOINDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS NA REGIÃO ESTUARINA DO RIO SUBAÉ/BA	44
<b>Poliana de Almeida Guimarães</b>	
FITORREMEDIÇÃO NO TRATAMENTO DE SEDIMENTO DE MANGUEZAL CONTAMINADO POR COMPONENTES DO PETRÓLEO	49
<b>Samantha Alves Moura Costa</b>	
BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SENDIMENTOS	53
<b>Taiane Meireles da Silva</b>	
DETALHAMENTO DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO URBANO: METAIS-TRAÇOS EM SANTO AMARO, BAHIA.	57
<b>Victor Benjamim Victor</b>	
EFEITO DE BIOSÓLIDO E BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO EM SOLOS SOB CULTIVO	64
<b>Welder Neves Santana</b>	

# CONTRIBUIÇÃO BIOGEOQUÍMICA DAS MICROALGAS PARA O SEQUESTRO DE CARBONO

Adna Carolien Vale Oliveira

*1. Universidade Federal da Bahia- UFBA, adnaoliveira@gmail.com*

*ÍCARO THIAGO ANDRADE MOREIRA*

## RESUMO

Microalgas são microrganismos fotossintetizantes que desempenham um importante papel ecológico e biogeoquímico. O objetivo deste resumo expandido é fornecer uma visão geral acerca da contribuição biogeoquímica das microalgas para o sequestro de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) por meio de uma breve revisão de literatura.

**Palavras-Chave:** biogeoquímica; dióxido de carbono; microalgas.

## 1. INTRODUÇÃO

As algas desempenham um papel fundamental em diferentes ciclos biogeoquímicos, como o ciclo do carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P), oxigênio (O) e enxofre (S) (Leong et al., 2021).

Microalgas são organismos fotossintetizantes microscópicos que estão naturalmente presentes em ambientes aquáticos e no solo, podem ser eucariontes: algas verdes, vermelhas e diatomáceas, também procariontes: cianobactérias, chamadas de algas azuis (Duarte et al., 2021). Estes microrganismos utilizam, luz solar, tanto o  $\text{CO}_2$  atmosférico, como o proveniente das emissões de gases de combustão, água seja ela doce, salina ou residuária como fonte de nutrientes para produção de energia e conversão em biomassa (Khan et al., 2022; Su, 2021).

Em termos gerais, a composição da biomassa produzida por microalgas é rica em diferentes concentrações de compostos orgânicos, tais como: lipídios, carboidratos, proteínas, e outros, a exemplo dos pigmentos. Estes compostos podem ser convertidos em uma gama de bioprodutos com alto valor agregado, tanto interesse industrial como comercial (Khan et al., 2022; Moreno-Garcia et al., 2017).

Quando comparadas a plantas terrestres as microalgas se destacam como mecanismo promissor para captura e sequestro de carbono, pois a literatura relata que as microalgas podem fixar aproximadamente 100 Gt de  $\text{CO}_2$  na biomassa anualmente, atingindo um potencial de fixação de  $\text{CO}_2$  em cerca 10-50 vezes mais do que culturas terrestres como as árvores (Onyeaka et al., 2021).

Assim, diante do exposto o objetivo deste resumo expandido é fornecer uma visão geral acerca da contribuição biogeoquímica das microalgas para o sequestro de carbono por meio de uma breve revisão de literatura.

## 2. DESENVOLVIMENTO

Segundo Detwiler & Hall, (1988) o ciclo biogeoquímico do carbono pode ser explicado por duas vias naturalmente interligadas: a geológica que se dá por meio da ciclagem do carbono via processos geológicos e a biológica. No ciclo biológico por meio da fotossíntese organismos autotróficos como as plantas e algas capturam o dióxido de carbono do ar e/ou o carbono dissolvido na água e o transformam em compostos orgânicos. Organismos heterótrofos por meio da cadeia alimentar consomem os compostos orgânicos. Sob a forma de  $\text{CO}_2$  o carbono retorna tanto atmosfera como para os oceanos por meio dos processos de respiração celular e decomposição.

## 2.1 SEQUESTRO DE CARBONO E MICROALGAS

O sequestro do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) por microalgas acontece naturalmente por meio da fotossíntese. Macronutriente essencial para o desempenho das funções biológicas das microalgas, o carbono está disponível no ar atmosférico sob a forma de um composto gasoso inorgânico o  $\text{CO}_2$ , também dissolvido em água (de Morais et al., 2019) .

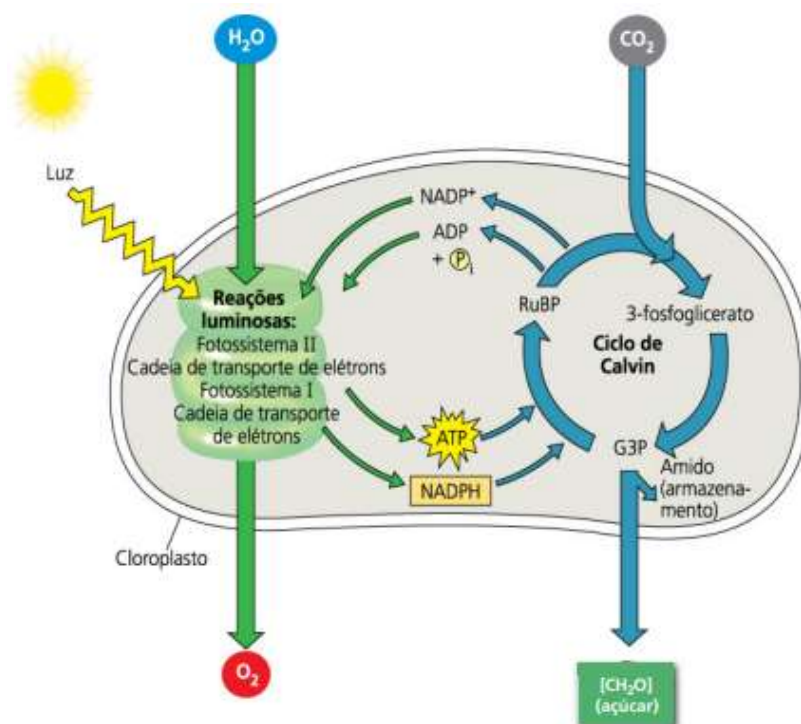
Em ambientes aquáticos, também em meio de cultivo sintético, o carbono inorgânico dissolvido (DIC) pode estar disponível como:  $\text{CO}_2$ , bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) formado quando o  $\text{CO}_2$  é dissolvido em água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (Prasad et al., 2021a). A solubilidade do  $\text{CO}_2$  atmosférico em água depende diretamente do pH e da relação, de equilíbrio gás- líquido, de modo que quanto mais ácido o pH do meio, maior a proporção de  $\text{CO}_2$  livre, por outro lado, proporcionalmente ao aumento do pH também se aumenta a concentração dos íons de  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  (Cole & Prairie, 2014).

Microalgas autotróficas, assimilam o carbono inorgânico através da fotossíntese. A fotossíntese ocorre por meio de diferentes reações químicas e em duas etapas distintas, porém concomitantes: fase clara ou fotoquímica e fase escura ou bioquímica, conforme ilustrado de forma resumida por meio do diagrama representado pela Figura 1 (Ruiz-Ruiz et al., 2020).

Na fase clara, em uma série de reações, a energia direta da luz é absorvida através dos pigmentos, basicamente por clorofilas, e, convertida em energia química na forma das moléculas de ATP e NADPH, ao mesmo tempo  $\text{H}_2\text{O}$  é quebrado e o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é liberado como subproduto para atmosfera (Beardall & Raven, 2016a).

A fase escura ocorre no estroma do cloroplasto, e é nesta fase que por meio das reações que fazem parte do Ciclo de Calvin o  $\text{CO}_2$  é fixado e como produto o açúcar, carboidratos, são produzidos (Prasad et al., 2021b).

Na primeira etapa do ciclo chamada de carboxilação, as moléculas de  $\text{CO}_2$  se difundem através da célula e posteriormente são capturadas por uma enzima que responsável pela reação de fixação do  $\text{CO}_2$ , a **ribulose-bisfosfato carboxilase/oxigenase** (RuBisco) (Beardall; Raven, 2016b).



**Fig 1** – Diagrama resumido das fases da fotossíntese. Fonte: Adaptado de Campbell, 2015

Segundo (Sydney et al., 2019), vale destacar que embora as células das microalgas possuam maior afinidade pela rota de fixação do CO<sub>2</sub> através da RuBisco, dados de inúmeros estudos apontam que grande parte das espécies de microalgas crescem melhor em uma faixa de pH entre 7,0 e 9,0, nestas condições o DIC está disponível como íons de bicarbonato e carbonato. Com isso, algumas espécies desenvolveram mecanismos biofísicos de concentração de carbono (CCM), do inglês *carbon concentrating mechanism*, em que, mesmo sob condições de baixa concentração de carbono inorgânico, estes microrganismos alcançam a eficiência fotossintética por meio do aumento da concentração do CO<sub>2</sub> entorno da enzima RuBisco através do íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Ighalo et al., 2022).

Portanto, em razão dos CCMs microalgas são capazes de assimilar o DIC por diferentes vias metabólicas como: (1) a assimilação direta do CO<sub>2</sub> através da membrana plasmática; (2) através da enzima anidrase carbônica (CA), que converte os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em CO<sub>2</sub>; e (3) diretamente através da membrana plasmática por meio do transporte de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Daneshvar et al., 2022).

### 3. CONCLUSÕES

Este resumo expandido forneceu uma visão geral da contribuição biogeoquímica das microalgas para o sequestro do dióxido de carbono. Microalgas possuem versalidade e alta eficiência fotossintética, por isso é fundamental não só compreender a capacidade bem como os mecanismos destes microrganismos para o sequestro de CO<sub>2</sub> e suas interações nos ciclos biogeoquímicos.

### AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Bahia, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beardall, J., & Raven, J. A. (2016a). Carbon Acquisition by Microalgae. *The Physiology of Microalgae*, 89–99. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-24945-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24945-2_4)
- Beardall, J., & Raven, J. A. (2016b). Carbon Acquisition by Microalgae. *The Physiology of Microalgae*, 89–99. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-24945-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24945-2_4)
- Cole, J. J., & Prairie, Y. T. (2014). Dissolved CO<sub>2</sub> in Freshwater Systems. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09399-4>
- Daneshvar, E., Wicker, R. J., Show, P. L., & Bhatnagar, A. (2022). Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO<sub>2</sub> biofixation and biomass valorization – A review. *Chemical Engineering Journal*, 427, 130884. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.130884>
- de Morais, M. G., de Morais, E. G., Duarte, J. H., Deamici, K. M., Mitchell, B. G., & Costa, J. A. V. (2019). Biological CO<sub>2</sub> mitigation by microalgae: technological trends, future prospects and challenges. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2019 35:5, 35(5), 1–7. <https://doi.org/10.1007/S11274-019-2650-9>
- Detwiler, R. P., & Hall, C. A. S. (1988). Tropical forests and the global carbon cycle. *Science*, 239(4835), 42–48. <https://go-gale.ez10.periodicos.capes.gov.br/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=00368075&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA6273411&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>

- Duarte, I. F., Ribeiro, V. de S., Santos, M. I. G. R. dos, Costa, T. A. D., Santana, M. B. de, Oliveira, A. C. V., Marques, I. M., Ñañez, K. B., & Moreira, Í. T. A. (2021). Mecanismos de remediação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do petróleo utilizando microalgas e cianobactérias com vistas a bioeconomia circular. *Research, Society and Development*, *10*(11), e512101119954. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i11.19954>
- Ighalo, J. O., Dulta, K., Kurniawan, S. B., Omoarukhe, F. O., Ewuzie, U., Eshiemogie, S. O., Ojo, A. U., & Abdullah, S. R. S. (2022). Progress in Microalgae Application for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Cleaner Chemical Engineering*, *3*, 100044. <https://doi.org/10.1016/J.CLCE.2022.100044>
- Khan, T. A., Liaquat, R., Zeshan, Khoja, A. H., & Bano, A. (2022). Biological carbon capture, growth kinetics and biomass composition of novel microalgal species. *Bioresource Technology Reports*, *17*, 100982. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.100982>
- Leong, Y. K., Chew, K. W., Chen, W. H., Chang, J. S., & Show, P. L. (2021). Reuniting the Biogeochemistry of Algae for a Low-Carbon Circular Bioeconomy. *Trends in Plant Science*, *26*(7), 729–740. <https://doi.org/10.1016/J.TPLANTS.2020.12.010>
- Onyeaka, H., Miri, T., Obileke, K., Hart, A., Anumudu, C., & Al-Sharify, Z. T. (2021). Minimizing carbon footprint via microalgae as a biological capture. *Carbon Capture Science & Technology*, *1*, 100007. <https://doi.org/10.1016/J.CCST.2021.100007>
- Prasad, R., Gupta, S. K., Shabnam, N., Oliveira, C. Y. B., Nema, A. K., Ansari, F. A., & Bux, F. (2021a). Role of Microalgae in Global CO<sub>2</sub> Sequestration: Physiological Mechanism, Recent Development, Challenges, and Future Prospective. *Sustainability 2021, Vol. 13, Page 13061, 13*(23), 13061. <https://doi.org/10.3390/SU132313061>
- Prasad, R., Gupta, S. K., Shabnam, N., Oliveira, C. Y. B., Nema, A. K., Ansari, F. A., & Bux, F. (2021b). Role of Microalgae in Global CO<sub>2</sub> Sequestration: Physiological Mechanism, Recent Development, Challenges, and Future Prospective. *Sustainability 2021, Vol. 13, Page 13061, 13*(23), 13061. <https://doi.org/10.3390/SU132313061>
- Ruiz-Ruiz, P., Estrada, A., & Morales, M. (2020). Carbon dioxide capture and utilization using microalgae. *Handbook of Microalgae-Based Processes and Products*, 185–206. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818536-0.00008-7>
- Su, Y. (2021). Revisiting carbon, nitrogen, and phosphorus metabolisms in microalgae for wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, *762*, 144590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144590>
- Sydney, E. B., Sydney, A. C. N., de Carvalho, J. C., & Soccol, C. R. (2019). Potential carbon fixation of industrially important microalgae. *Biofuels from Algae*, 67–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64192-2.00004-4>





# SEQUESTRO E UTILIZAÇÃO DO CARBONO POR MICROALGAS

ALINE DE SOUZA SILVA

1. Universidade Federal da Bahia, aln.souzasilva@gmail.com

Orientador: Prof. Dr. Fabio Alexandre Chinalia

## RESUMO

O ciclo biogeoquímico do carbono permite que o elemento seja reciclado, interagindo tanto em matéria não viva quanto em organismos vivos. O processo biológico de captura de carbono atmosférico é chamado de sequestro do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), onde organismos fotossintéticos, como as microalgas, convertem o CO<sub>2</sub> na presença da luz solar em carbono orgânico. Este resumo expandido tem como objetivo discutir sobre a participação das microalgas no ciclo biogeoquímico do carbono. O ciclo biológico do carbono ocorre através de mecanismos biológicos cujo fluxo se dá entre a atmosfera e os ecossistemas terrestres. As microalgas são microscópicas, eucariontes, encontrados em ambientes aquáticos e são fotossintetizantes. A fotossíntese ocorre nos cloroplastos das microalgas, sendo subdividida em dois processos: a fase clara, onde a energia luminosa é convertida em fonte de energia celular (ATP) e seus redutores (NADPH) e a fase escura, onde a energia é utilizada no Ciclo de Calvin-Benson, processo em que ocorre o sequestro do CO<sub>2</sub> e também a absorção de oxigênio (O<sub>2</sub>). O sequestro e fixação de CO<sub>2</sub>, representa uma importante solução biotecnológica ao considerar que, através da CCU (*carbon capture and utilization*), estes organismos podem captar o CO<sub>2</sub> e gerar biomassa com potencial geração de bioprodutos de valor agregado.

**Palavras-Chave:** sequestro de CO<sub>2</sub>; ciclo biogeoquímico do carbono; microalgas; fotossíntese; CCU.

## 4. INTRODUÇÃO

O ciclo biogeoquímico do carbono permite que o elemento seja reciclado, interagindo tanto em matéria não viva quanto em organismos vivos. A importância do ciclo do carbono está associada à diversidade de modos de polimerização de compostos baseados em carbono e facilidade de ligação com outros elementos a exemplo do nitrogênio, fósforo, oxigênio, entre outros, o que possibilita uma enorme variedade de moléculas e compostos químicos essenciais à vida como os aminoácidos, os lipídios e os polissacarídeos (Albarède, 2011).

O processo biológico de captura de carbono atmosférico é chamado de sequestro do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), onde organismos fotossintéticos convertem o CO<sub>2</sub> na presença da luz solar em carbono orgânico (Lim et al., 2021). Embora as plantas possam sequestrar o CO<sub>2</sub>, os organismos mais eficientes para fixação de carbono são as microalgas (García Cañedo, 2020).

A principal via de sequestro do CO<sub>2</sub> nas microalgas é o Ciclo de Calvin-Benson, que ocorre na fase escura da fotossíntese, cuja primeira etapa (carboxilação) é realizada pela enzima ribulose-1,5-bifosfato carboxilase/oxigenase, conhecida pela sigla RuBisCO, a enzima mais abundante do planeta (Ruiz-Ruiz, et al., 2020; Wei et al., 2017). Além disto, o cultivo de microalgas representa um duplo benefício ao considerar que o sequestro e a utilização do CO<sub>2</sub> (conhecida como *carbon capture and utilization* - CCU) possibilita a geração de bioprodutos de valor agregado (Sundarrajan et al., 2019).

Este resumo expandido tem como objetivo discutir sobre a participação das microalgas no ciclo biogeoquímico do carbono. Para isto, o presente resumo conta com três seções, incluindo a Introdução. A segunda seção discute sobre o ciclo biogeoquímico do carbono e sobre o sequestro e utilização do carbono por microalgas e a terceira seção expõe as considerações finais.

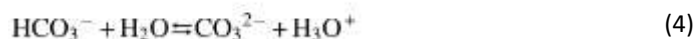
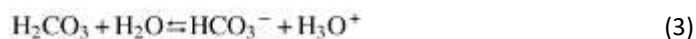
## 5. CICLO BIOGEOQUÍMICO DO CARBONO E UTILIZAÇÃO POR MICROALGAS

### 2.1 Ciclo Biogeoquímico de Carbono

O ciclo biogeoquímico do carbono envolve os ciclos biológico e geológico do elemento mencionado. O ciclo biológico do carbono ocorre através de mecanismos biológicos cujo fluxo se dá entre a atmosfera e os ecossistemas terrestres. O carbono é introduzido nas cadeias tróficas através da fotossíntese (produtividade primária), cujos organismos fotossintéticos (a exemplo de plantas e microalgas) convertem o CO<sub>2</sub> em biomassa. Quando os organismos realizam respiração celular, parte do carbono é reoxidado para dióxido de carbono, devolvendo o CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Com a decomposição de organismos mortos, ocorre a sedimentação e o acúmulo de matéria orgânica que, com o passar do tempo, tornam-se depósitos em rochas e combustíveis fósseis (Albarède, 2011).

O ciclo geológico do carbono ocorre através de processos geológicos envolvendo o fluxo de carbono em estruturas não vivas da Terra. No manto, o carbono está presente sob forma de grafita, em condições redutoras como diamante e em condições oxidantes, o carbono ocorre sob forma de CO<sub>2</sub>, que reage com silicatos e formam carbonatos. Já o carbono presente na crosta terrestre tem sua forma oxidada na crosta como carbonatos, principalmente a calcita e, a formas reduzidas são diversas, desde a grafita até a matéria orgânica amorfa a exemplo do carvão, querogênio e petróleo. Além disto, o dióxido de carbono é um componente importante na formação de gases vulcânicas, devolvendo o CO<sub>2</sub> para a atmosfera (Albarède, 2011).

O carbono pode entrar nos oceanos por intemperismo, escoamento da água da chuva e/ou através da atmosfera. A solubilidade do CO<sub>2</sub> atmosférico no meio líquido está associada à relação de equilíbrio gás-líquido e das reações ácido-base, que determinam como gás será dissolvido. A transferência do CO<sub>2</sub> do meio gasoso para o meio líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás e inversamente proporcional à temperatura (SCHMIDELL et al., 2001). Quando dissolvido, o carbono inorgânico pode estar disponível sob as formas: CO<sub>2</sub> dissolvido, ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), íons bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Equações 1 à 4). Estas formas são dependentes do pH e, conseqüentemente, da alcalinidade e da dureza da água, pois quanto mais ácido estiver o meio líquido, maior proporção de CO<sub>2</sub> livre e, quanto mais básico, maior a disponibilidade do CO<sub>2</sub> nas formas bicarbonato e carbonato (Ruiz-Ruiz et al., 2020; Sydney et al, 2019).



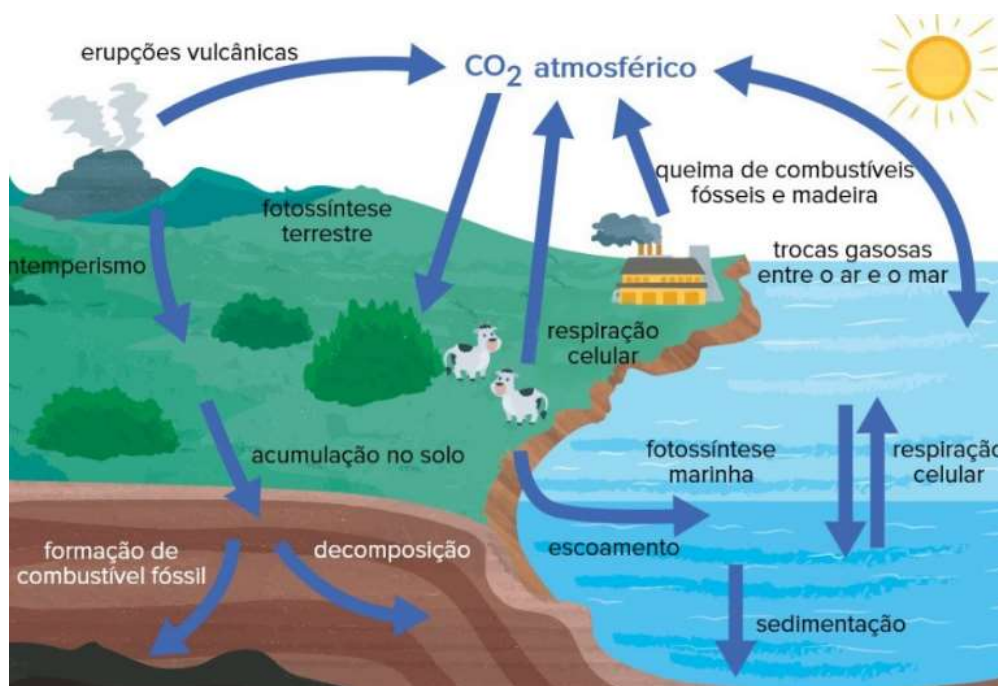


Figura 1. Ciclo biogeoquímico do Carbono na crosta terrestre e no oceano. Fonte <https://pt.khanacademy.org/science/hs-biology/x4c673362230887ef:matter-and-energy-in-ecosystems/x4c673362230887ef:the-carbon-cycle/a/the-carbon-cycle-article>

## 2.2. Sequestro e Utilização de Carbono por Microalgas

As microalgas são microscópicas, eucariontes, fotossintéticos, encontrados em ambientes aquáticos, de rápido crescimento, com diferentes modos tróficos de nutrição e com importância ecológica, pois auxiliam na manutenção da cadeia alimentar (Yap et al., 2021; Vecchi et al., 2020). Na fotossíntese, os organismos fotossintetizantes convertem a energia luminosa e compostos inorgânicos, como o  $\text{CO}_2$  encontrado na atmosfera, em matéria orgânica, onde a energia luminosa absorvida por pigmentos como clorofila *a* é transformada em energia química.

A fotossíntese ocorre nos cloroplastos das microalgas, sendo subdividida em dois processos: a fase clara, onde a energia luminosa é convertida em fonte de energia celular (ATP) e seus redutores (NADPH) e a fase escura, onde a energia é utilizada no Ciclo de Calvin-Benson, processo em que ocorre o sequestro do  $\text{CO}_2$  e também a absorção de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) (Li et al., 2022; Ruiz-Ruiz et al., 2020) (Figura 2). O  $\text{O}_2$  compete com o  $\text{CO}_2$  pelo mesmo sítio ativo da enzima RuBisCO (que faz parte da primeira etapa do Ciclo de Calvin, a carboxilação), ou seja, a fotorrespiração é um processo que concorre com o sequestro de carbono, dependendo da concentração de cada composto. Uma alta razão  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  estimula a fotorrespiração e uma baixa relação  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  favorece a carboxilação (Ruiz-Ruiz et al., 2020; Sydney et al., 2019).

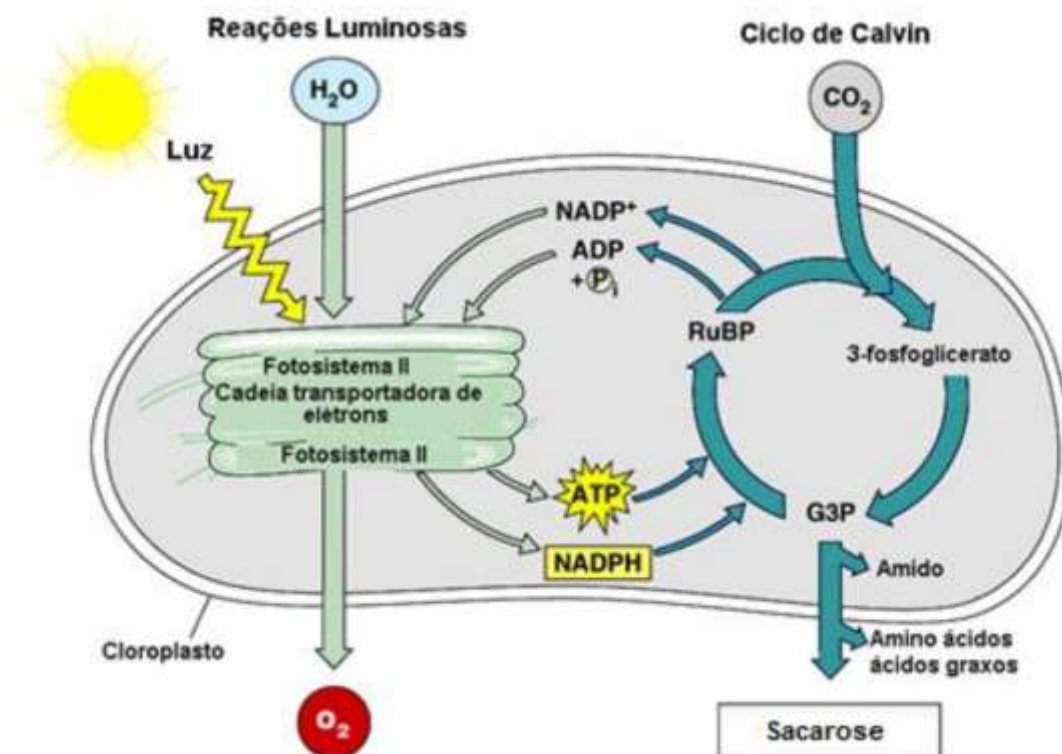


Figura 2. Fases clara (Reações Luminosas) e escura (Ciclo de Calvin) da fotossíntese. Fonte: De Pina et al., 2021

Diferentes espécies de microalgas podem utilizar outras formas de assimilar o carbono inorgânico, além do Ciclo Calvin-Benson (fase escura da fotossíntese): através da enzima anidrase carbônica, que converte o  $\text{CO}_2$  e água em ácido carbônico; via membrana plasmática e; através do transporte de bicarbonato via membrana plasmática. Exceto o Ciclo de Calvin-Benson, as outras formas de assimilar o carbono inorgânico são chamadas de mecanismos de concentração de  $\text{CO}_2$  (CCMs), que independem da fotossíntese e reduzem perdas fotorrespiratórias (Prasad et al., 2021; Huang al., 2017).

O carbono é uma das principais macromoléculas para sobrevivência e manutenção do metabolismo da microalga pois, ocorre a conversão da energia luminosa para energia química e o elemento é utilizado para síntese de compostos orgânicos fundamentais como lipídios, proteínas e polissacarídeos. Entretanto, embora o sequestro e fixação de  $\text{CO}_2$  seja um processo natural em microalgas, representa uma importante solução biotecnológica pois, através da CCU (*carbon capture and utilization*), estes organismos podem captar o  $\text{CO}_2$  e gerar biomassa com potencial geração de bioprodutos de valor agregado (Costa et al., 2019; Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

## 6. CONCLUSÕES

O ciclo biogeoquímico do carbono é essencial à vida e as microalgas participam ativamente do ciclo biológico, sequestrando o carbono através da fotossíntese. Na fotossíntese, o carbono inorgânico atmosférico é convertido em carbono orgânico, ou seja, a energia luminosa é convertida em energia química. Além disso, devido a presença de macromoléculas como lipídios, proteínas e polissacarídeos, a biomassa microalgal possui uma potencial geração de bioprodutos de valor agregado para diversas indústrias.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a UFBA, a CAPES, a FAPESB, ao IGEO e ao POSPETRO pela oportunidade de realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albaréde, F (2011). *Geoquímica - Uma Introdução*. São Paulo: Oficina de Textos.
- Costa, J. et al. Microalgal biorefinery from CO<sub>2</sub> and the effects under the Blue Economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 99 (2019), p. 58-65 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.009>
- Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A. (2015). Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- De Pina, L. C. C., De Lira, E. B., Da Costa, M. H. J., Pereira, D. A., Varandas, R. C. R., Almeida, P. de M., ... Costa-Sassi, C. F. (2021). Avaliação de um sistema de cultivo de microalgas com um mix de fotobiorreatores tubular e de placas paralelas, para produção de biomassa de microalgas em meios de cultura alternativos. *Brazilian Journal of Development*, 7(4), 37734–37777. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n4-304>
- García Cañedo, J. C. (2020). Microalgae photobioreactors for gaseous contaminants removal. *From Biofiltration to Promising Options in Gaseous Fluxes Biotreatment*, 327–344. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819064-7.00016-9>
- Huang, Y., Cheng, J., Lu, H., He, Y., Zhou, J., & Cen, K. (2017). Transcriptome and key genes expression related to carbon fixation pathways in *Chlorella* PY-ZU1 cells and their growth under high concentrations of CO<sub>2</sub>. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0868-z>
- Li, S., Li, X., & Ho, S.-H. (2022). How to enhance carbon capture by evolution of microalgal photosynthesis? *Separation and Purification Technology*, 291(February), 120951. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120951>
- Lim, Y., Nan, M., Chern, S., & Ilankoon, I. M. S. K. (2021). Analysis of direct and indirect quantification methods of CO<sub>2</sub> fixation via microalgae cultivation in photobioreactors : A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137(April 2020), 110579. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110579>
- Ruiz-Ruiz, P., Estrada, A., & Morales, M. (2020). Carbon dioxide capture and utilization using microalgae. *Handbook of Microalgae-Based Processes and Products: Fundamentals and Advances in Energy, Food, Feed, Fertilizer, and Bioactive Compounds*, 185–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818536-0.00008-7>
- Schmidell, W. et al (2001). *Biotecnologia industrial - Volume 2: engenharia bioquímica*. (1ª ed). Edgard Blucher, 560 p.
- Sundarrajan, P., et al. (2019). A review on cleaner production of biofuel feedstock from integrated CO<sub>2</sub> sequestration and wastewater treatment system. *Journal of Cleaner Production*, 210 (2019), p. 445-458. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.010>
- Sydney, E. B., Sydney, A. C. N., de Carvalho, J. C., & Soccol, C. R. (2019). Potential carbon fixation of industrially important microalgae. In *Biofuels from Algae* (Second Edi). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64192-2.00004-4>

Vecchi, V., Barera, S., Bassi, R., & Osto, L. D. (2020). *Potential and Challenges of Improving Photosynthesis in Algae*.

Yap, J. et al. Advancement of green technologies: a comprehensive review on the potential application of microalgae biomass. *Chemosphere*, 281 (2021)130886.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130886>

Wei, L., Wang, Q., Xin, Y., Lu, Y., & Xu, J. (2017). Enhancing photosynthetic biomass productivity of industrial oleaginous microalgae by overexpression of RuBisCO activase. *Algal Research*, 27(July), 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.07.023>

## USO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ANTROPOGÊNICA EM ECOSISTEMA MANGUEZAL

Ana Lúcia Pereira de Carvalho Ribeiro

Email: [lucia.ribeiro@ufba.br](mailto:lucia.ribeiro@ufba.br)

*Universidade Federal Da Bahia - Ufba*  
*Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira*

### RESUMO

O estudo tem como objetivo avaliar a contaminação antropogênica e natural em sedimentos superficiais do rio Joanes, Município de Lauro de Freitas – Bahia, utilizando os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e esteróis como marcadores orgânicos. A metodologia utilizada consiste inicialmente na coleta de amostras de sedimento superficial (0 – 10cm). A granulometria das amostras será determinada por difração à laser, os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST), será determinado em um analisador Elementar. A análise de COT, será realizada utilizando um detector Infravermelho não dispersivo (NDIR), a análise de NT, será feita por uma célula de condutividade térmica e para a determinação do ST um detector Infravermelho. Para a determinação do hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) e esteróis o procedimento analítico seguirá o protocolo de Morais et al. (2019), que consiste em extração sólido líquido, centrifugação, evaporação, extração líquido sólido, e a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e esteróis será feita por cromatografia em fase gasosa (CG). Os resultados esperados é quantificar os marcadores do petróleo (HPA) e esteróis em sedimentos de manguezal do rio Joanes, avaliar a variação sazonal (inverno e verão) e o impacto na concentração de contaminantes oriundos de entradas antropogênicas (HPA) e esteróis em sedimentos do rio Joanes, definir pontos críticos de maior ou menor efeitos deletérios na biota aquática e de risco na saúde das pessoas, determinar parâmetros físico-químicos (granulometria, carbono orgânico total, enxofre total, nitrogênio total) e avaliar se os efluentes domésticos contribuem para a contaminação dos sedimentos do rio Joanes

**Palavras-Chave:** Geoquímica ambiental; Biomarcadores; Rio Urbano; Estuário

### 7. INTRODUÇÃO

Marcadores orgânicos geoquímicos são compostos com características como estabilidade química e resistência à degradação, e por isso podem ser utilizados como indicadores de eventos e processos ao longo do tempo (WISNIESKI et al., 2016). Entre os principais marcadores utilizados atualmente pode-se citar os esteróis, n-alcanos, ácidos graxos, alquenonas, entre outros. São amplamente empregados na avaliação de origem e distribuição de matéria orgânica marinha, de alterações ambientais, assim como na identificação de contaminação ambiental associada às atividades antrópicas (AMORRI et al., 2011). Os marcadores geoquímicos fornecem informações sobre fonte, mecanismos de transporte, alterações e sedimentação da matéria orgânica. Além disso, os traçadores geoquímicos devem ser estáveis durante a diagênese e de fácil detecção em amostras ambientais (RIBAS, 2012).

O principal destino de marcadores orgânicos após serem introduzidos em ecossistemas aquáticos são os sedimentos de fundo, constituindo um importante compartimento de acumulação destes compostos em níveis mais elevados que aqueles observados na coluna d'água adjacente (LAUREILLARD; SALIOT, 1993). Para estudos de transformações ambientais em diferentes escalas de tempo, são empregadas colunas sedimentares (ou testemunhos de sedimentos), que permitem obter registros históricos relacionados aos processos deposicionais. As informações que podem ser geradas remetem a

períodos remotos onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo de uma série de alterações ambientais (FAUX et al., 2011). A composição mineralógica, química e biológica das camadas de sedimentos permite o estudo da evolução histórica dos ecossistemas aquáticos e dos ecossistemas terrestres adjacentes, assim como a forma e a intensidade dos impactos a que estiveram ou estão sendo submetidos. Por meio da análise da matéria orgânica presente nestes sedimentos, é possível obter importantes informações a respeito do ambiente, dos organismos, do tempo de deposição e da degradação da matéria orgânica, assim como as mudanças climáticas no passado. (RAU; BATAGLION; MADUREIRA, 2013).

Os manguezais são importantes ecossistemas para a proteção da linha costeira, abrigo para animais residentes e imigrantes, e ciclagem de nutrientes. No entanto, ações antrópicas como a queima de combustíveis fósseis e efluentes domésticos e industriais, resultam na liberação de contaminantes para o receptor hídrico, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que possuem características tóxicas e carcinogênicas (ARAÚJO, S. L. 2016). Em relação à contribuição antrópica, alguns esteróis entram no meio ambiente principalmente devido ao lançamento de efluentes domésticos não tratados. Os rios são receptores naturais de todos os tipos de substâncias da atividade humana, constituídos por uma importante via de transporte de materiais terrígenos para a zona costeira. Apesar dos efeitos diagênese em matéria orgânica, os sedimentos depositados na região de sua foz podem ser utilizados como ferramentas de registro geoquímico, a fim de determinar a história deposicional de uma determinada bacia

Os sedimentos costeiros e estuarinos geralmente preservam um registro contínuo de mudanças ambientais regionais e até mundiais, que podem ser utilizadas como mecanismo para reconstruir a evolução ambiental e auxiliar na avaliação de impactos antropogênicos (ANGELI et al., 2019). Isótopos naturais estáveis, como carbono (C) e nitrogênio (N), são ferramentas modernas para avaliar processos geoquímicos. C e N na matéria orgânica podem carregar impressões digitais de seus fluxos hidrológicos e processos sedimentares, incluindo qualquer modificação antrópica no sistema natural (De SOUZA, J. R. B. et al. 2017).

Durante o percurso do rio Joanes até chegar a sua foz na praia de Buraquinho entre a divisa de Lauro de Freitas e Camaçari, são despejados esgotos domésticos, industriais e hospitalares em diferentes trechos. Com base nessas informações é fundamental a avaliação de contaminação de entradas antropogênicas (HPA's) e esteróis nos sedimentos do manguezal, identificar parâmetros físico-químicos (granulometria, carbono orgânico total, enxofre total, nitrogênio total) em amostras de sedimento, avaliar a variação sazonal (inverno e verão) e o impacto na concentração de contaminantes oriundos de entradas antropogênicas (HPA) e esteróis em sedimentos do rio Joanes definir pontos críticos de maior ou menor efeitos deletérios a biota aquática e de risco a saúde das pessoas e avaliar se os efluentes domésticos contribuem para a contaminação dos sedimentos do rio Joanes.

A análise da composição elementar é a determinação do percentual dos elementos químicos em uma determinada amostra. A razão carbono/nitrogênio (C/N) pode ser utilizada como uma ferramenta complementar para inferir a origem da matéria orgânica presente nos ecossistemas costeiros, se marinha ou terrestre. Os diferentes métodos de determinação de marcadores orgânicos utilizados em estudos de geoquímica marinha adotam os seguintes passos: (i) extração, (ii) purificação e fracionamento por cromatografia de adsorção em coluna, (iii) derivação, que é a conversão de compostos que apresentam grupos hidroxila e carboxila, como é o caso dos esteróis, n-alcanos e ácidos graxos, em formas químicas mais apropriadas para resolução cromatográfica e, por fim; (iv) a análise instrumental que é, geralmente, baseada em cromatografia em fase gasosa e detectores específicos com a finalidade de separação, identificação e quantificação de cada composto (DAMAS et al., 2009).

A eficiência do solvente em selecionar os compostos de interesse adsorvidos na coluna cromatográfica, após eluição do extrato orgânico concentrado, depende da afinidade química com as diversas classes de marcadores orgânicos, do ajuste na quantidade de adsorventes e nos volumes de solventes utilizados para eluição de cada fração. Esses fatores são cruciais para uma separação precisa das diferentes classes de marcadores orgânicos, necessários para uma caracterização ambiental.



## 8. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho as atividades serão realizadas no campo e em laboratório.

### 8.1. Atividades de campo

A atividade realizada em campo compõe o procedimento de amostragem de sedimento estuarino no verão e inverso e verificação de parâmetros físico-químicos in loco. As amostras de sedimento superficial (0 – 10cm) serão coletadas utilizando utensílios metálicos previamente descontaminados, e serão acondicionadas em recipientes de alumínio e congeladas ( $\approx 4^{\circ}\text{C}$ ) até o processamento em laboratório.

### 8.2. Atividades de laboratório

**Todo o material coletado será processado no Laboratório de Estudos do Petróleo – Instituto de Geociências- da Universidade Federal da Bahia, seguindo uma sequência analítica estruturada para análise de compostos orgânicos.**

#### 8.2.1. Caracterização do sedimento

A granulometria das amostras será determinada por difração à laser, utilizando o equipamento do fabricante Cilas, modelo 1064. O método consiste em pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para degradar a matéria orgânica. Após essa etapa, adiciona-se hexametáfosfato de sódio e submete-se a agitação por, aproximadamente, 16 horas visando evitar floculação. As amostras serão classificadas por faixa granulométrica (areia, silte e argila). Os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST), serão determinados em um analisador Elementar do fabricante LECO Instrumentos Ltda, modelo CHN 628/S. A alíquota das amostras destinadas à determinação do COT deverá passar por tratamento prévio com  $\text{HCl}$  0,1 M para eliminação do carbono inorgânico. No equipamento as amostras são queimadas em um forno de combustão sendo o gás gerado nesta queima conduzido para um Analisador Elementar CHN. Para a análise de COT, uma alíquota de 10 mL dos gases produzidos é transportada pelo gás vetor hélio até um detector Infravermelho não dispersivo (NDIR). Já para a análise de NT, um tubo de redução a base de cobre transforma os gases  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  e remove o excesso de oxigênio. Uma alíquota atravessa um tubo de Lecosorb e Anhydrone para a eliminação da água e do  $\text{CO}$ . O  $\text{N}_2$  é analisado por uma célula de condutividade térmica e para a determinação do ST, o gás resultante desta queima passa através um tubo de “Anhydrone” para eliminar a água e é analisado para um detector Infravermelho situado no módulo do Analisador Elementar CHN.

#### 8.2.2. Métodos de extração

Para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e esteróis será seguida as seguintes etapas: Extração sólido-líquido realizada com o auxílio de um banho ultrassônico. Padrões surrogate serão adicionados antes da extração nas amostras e nos brancos. O processo de extração consiste em uma sequência de solventes com índices decrescentes de polaridade [acetona, acetato de etila, diclorometano e hexano (25 mL cada)], seguida de 25 mL de uma mistura de cada solvente em proporções iguais. O extrato será centrifugado a 5000 rpm por 15 min. O sobrenadante será transferido para um frasco de 250 mL e concentrado a um volume de aproximadamente 1 mL usando primeiro um evaporador rotativo e, em seguida, uma corrente de gás  $\text{N}_2$  puro.

Após a etapa de extração, a purificação (limpeza) dos extratos será realizada com extração líquido-sólido em coluna preparativa aberta (1 x 50 cm) contendo 8,0 g de sílica, 4,0 g de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 0,5 g de  $\text{Cu}$  e 1,0 g de sulfato de sódio. Após a preparação da coluna, o extrato da amostra será adicionado lentamente e a eluição ocorrerá em uma sequência específica de eluentes (fase líquida). A sequência de eluição será baseada na faixa crescente de força eluotrópica ( $\epsilon^{\circ}$ ): 40 mL de hexano (F1), 60 mL de hexano/diclorometano/acetato de etila (3:3:1 v/v) (F2) e 50 mL de diclorometano/metanol (9:1 v/v) (F3). As frações F1, F2 e F3 serão posteriormente concentradas em um evaporador rotativo e transferidos para um frasco de 4 mL. Os padrões internos serão adicionados e o volume será ajustado para 1 mL usando uma corrente de gás  $\text{N}_2$  puro e submetido à análise. Para as frações F1 e F2 serão determinados

hidrocarbonetos alifáticos e a fração F3, os esteróis. A determinação será feita por cromatografia em fase gasosa (CG), acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).

## 9. CONCLUSÕES

Os marcadores geoquímicos esclarece a origem (biótica ou antrópica), diagnóstico e monitoramento de contaminantes orgânicos encontrados em sedimentos e desempenham um papel importante na geoquímica orgânica.

Os resultados dizem respeito ao conhecimento obtido sobre a avaliação da qualidade do ambiente aquático do rio Joanes localizado no município de Lauro de Freitas, Bahia, baseado na avaliação da influência da variação sazonal (inverno e verão) na concentração de contaminantes oriundos de entradas antropogênicas (HPA) e esteróis em sedimentos de manguezal, quantificação de marcadores do petróleo (HPA) e esteróis nos sedimentos de manguezais, definição de pontos críticos de maior e menor efeitos deletérios a biota aquática e de risco a saúde das pessoas e avaliação se os efluentes domésticos contribuem para a contaminação dos sedimentos.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Federal da Bahia - UFBA, Instituto de Geociências – UFBA, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO e CAPES.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORRI, J. R. et al. (2011) *Environ. Sci. Pollut. Res.* v.18, p.1606..
- ARAÚJO, S.L. (2016) *Origens, fontes, distribuição espaço-temporal em sedimentos e bioacumulação de HPAs em ucidés cordatus nos estuários dos rios São Paulo e Jaguaripe, Baía de Todos os Santos, Bahia – Brasil. 2016. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.*
- ANGELI, J. L. F. et al. (2019) *Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry for the last one hundred years of a tropical estuary. Journal of Marine Systems*, v. 189, p. 36–49, 2019.
- DAMAS, E. Y. C. et al. (2009) *Validation of an analytical methodology for the quantitative analysis of petroleum hydrocarbons in marine sediment samples. Revista Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 855 – 860.
- De SOUZA, J. R. B. et al. (2017) *Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia – Brazil. Indicators of sources and preservation. Marine Pollution Bulletin.* v. 119, p. 239 – 246..
- FAUX, J. F.; Belicka, L. L.; Harvey, H. R. (2011) *Organic sources and carbon sequestration in Holocene shelf sediments from the western. Continental Shelf Research.* v. 31, p. 1169–1179..
- LAUREILLARD, J.; Saliot, (1993) *A. Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. Marine chemistry*, v. 43, p. 247–261..
- RAU, M.; Bataglion, G. A.; Madureira, L. A. S. (2013) *Evaluation of Geochemical Biomarkers and Salinity in Sediment Core in the Lagoa do Ribeirão in Paulo Lopes, SC. Revista Virtual de Química*, n. 2, v.10, p. 49-53.
- RIBAS, L. M. (2012) *Tipos de biomarcadores (marcadores moleculares) para avaliação da matéria orgânica. Revista Vértices.* n. 1, v. 14, p. 103–119.
- WISNIESKI, E.; Ceschim, L.M. M.; Martins, C. C.(2016) *Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos. Revista Química Nova.* n. 39, v.8, p. 1007-1014.

# SEDIMENTOS ESTUARINOS COMO RESERVATÓRIOS E REGISTROS DE CONTAMINAÇÃO

**Anderson Marques Araújo do Nascimento,**

*Instituto de Geocências, andersonmarques@ufba.br*

*Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa*

## RESUMO

Os estuários são importantes áreas de recepção sedimentar, além de serem importantes reservatórios de diversos tipos de contaminantes, tanto de origem natural quanto antrópica, podendo estes serem identificados e quantificados ao longo do tempo através de diversos tipos de traçadores e ferramentas geoquímicas. Desta forma, este Resumo Estendido tem por objetivo descrever, através de estudos anteriores, uma revisão abrangente acerca da deposição de contaminantes em sedimentos estuarinos e como estes podem ser avaliados historicamente por meio dos principais mecanismos descritos na literatura.

**Palavras-Chave:** Geoquímica; marcadores orgânicos moleculares; geocronologia.

## 1. INTRODUÇÃO

Os estuários são áreas que possuem papel fundamental no ciclo sedimentar por promoverem as trocas entre o continente e o oceano, atuando como receptores ou fornecedores de material sedimentar, além de atuarem como receptáculos de substâncias naturais e de produtos oriundos de atividades antrópicas (LU et al., 2022). As regiões estuarinas estão sujeitas à introdução constante de contaminantes devido à presença de comunidades urbanas e centros industriais ao longo das áreas litorâneas, além de uma diversidade de atividades, tais como atividades portuárias, pesca, aquicultura e turismo, que podem produzir alterações significativas nas condições ambientais e podem representar potenciais fontes de poluição, tais como: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), poluentes orgânicos persistentes (POPs), dentre outros (LANDRIGAN et al., 2020).

Estes poluentes são, em geral, constituídos por hidrocarbonetos com dois ou mais anéis benzênicos condensados, o que faz com que suas moléculas apresentem baixa volatilidade e solubilidade em água. Por apresentarem efeitos tóxicos aos organismos, sendo prejudiciais às saúdes humana e aquática, esta classe de compostos tem recebido atenção especial em amostras estuarinas. As fontes predominantes para os estuários são as antrópicas, como os processos de pirólise e a queima parcial de combustíveis fósseis (ALMEIDA et al., 2018; SOTÃO NETO et al., 2020). Outra fonte são os derrames de petróleo, como o ocorrido no final de 2019 na costa do Brasil (LOURENÇO et al., 2020).

Por serem hidrofóbicos e lipofílicos, esses compostos tendem a ser adsorvidos no material particulado em suspensão, depositando-se no sedimento. Assim, essa matriz constitui um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos, sendo reconhecido como um dos principais destinos das substâncias introduzidas nos estuários. Além disso, por apresentarem capacidade de acumular compostos químicos ao longo do tempo, os sedimentos têm sido utilizados para avaliar temporalmente a saúde dos ecossistemas aquáticos, podendo ser empregados na obtenção de uma série de informações associadas ao início, aumento ou diminuição do aporte dessas substâncias, através da geocronologia deposicional dos contaminantes. Dessa forma, o conhecimento da concentração e distribuição destes contaminantes em ambientes com diferentes tipos de ações antrópicas se faz importante para melhor entender como as atividades humanas impactam o meio ambiente (GUIMARÃES et al., 2020).

Diante do exposto, o presente Resumo Estendido tem como objetivo dissertar em fundo teórico como os sedimentos oriundos de regiões estuarinas podem ser utilizados como reservatórios e registros de contaminação.

### 1.1 Marcadores orgânicos moleculares

Em linhas gerais, entende-se marcadores orgânicos moleculares como compostos que apresentam especificidade de fonte e alta estabilidade química. Uma vez depositados, permanecem nos sedimentos,

podendo estes serem associados a um determinado tipo de evento ou fonte de matéria orgânica. Os marcadores orgânicos moleculares são compostos de origem natural e antropogênica que podem fornecer informações sobre suas fontes e destino ambiental com base em sua composição isotópica, estrutura química e distribuições moleculares de indivíduos ou misturas de substâncias e, portanto, são frequentemente usados como “ferramentas ambientais” em estudos sobre identificação e distribuição de fontes, bem como transporte e destino de contaminantes em ambientes aquáticos. Um marcador molecular antropogênico útil apresenta alta especificidade de fonte, comportamento persistente ou previsível e é produzido e/ou utilizado em grandes quantidades. Estes incluem derivados de petróleo, como hidrocarbonetos alifáticos (AHs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), esteróides fecais (por exemplo: coprostanol e coprostanona), alquilbenzenos lineares e poluentes orgânicos persistentes clorados, como pesticidas organoclorados e as bifenilas policloradas (SANTOS et al., 2019).

## 1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs constituem uma família de compostos caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias, bem como seus derivados nitrados (nitro-HPAs) e oxigenados (oxi-HPAs), são formadas durante a combustão incompleta de material orgânico, como a queima de madeira, de gasolina, de óleo diesel, de carvão, na incineração do lixo, na fumaça de cigarro, em fotocopiadoras, na preparação de certos tipos de alimentos, como churrascos e frituras em geral, e em diversos processos industriais, como produção de alumínio e gaseificação do coque, além de atividades petrolíferas via emissões atmosféricas, efluentes líquidos, derramamentos e resíduos sólidos (LU et al., 2022).

Os HPAs estão amplamente distribuídos no ambiente, podendo ser encontrados na atmosfera, na água e no solo. Devido ao seu caráter lipofílico (solúvel em gordura), os HPAs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo. Vários estudos mencionados por Patel et al (2020) têm demonstrado que os seis primeiros HPAs são potentes agentes carcinogênicos e mutagênicos. Isso significa que são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA humano, interferindo na reprodução celular.

HPAs contendo até quatro anéis são referidos como leves e aqueles que contêm mais de quatro anéis são chamados de pesados. Os HPAs pesados são mais estáveis e mais tóxicos do que os HPAs leves. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), com base na toxicidade, potencial de exposição e frequência de ocorrência em locais contaminados, classificou 16 HPAs como contaminantes prioritários, a saber: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3,cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno (LAWAL, 2017).

Todos os HPAs, incluindo os 16 prioritários, podem ser divididos em dois grupos principais: os de menor massa molecular são aqueles que possuem dois ou três anéis aromáticos, sendo estes frequentemente encontrados no petróleo e derivados, por isso, quando encontrados no ambiente, eles estão mais associados à fontes petrogênicas de contaminação; já os HPAs de maior massa molecular possuem quatro ou mais anéis benzênicos ou aromáticos, podendo também ser encontrados no petróleo, mas em menores proporções. Suas formações se dão através de maiores temperaturas, por isso a presença deles no ambiente geralmente está associada com processos de combustão de biomassa vegetal, carvão ou de outros combustíveis fósseis (LAWAL, 2017).

### 1.2.1 Poluentes orgânicos persistentes (POPs)

Os POPs são substâncias químicas amplamente utilizadas para fins industriais, agrícolas e de saúde pública. No entanto possuem elevada persistência ambiental, podendo ser transportados por longas distâncias pelo ar, água e solo, e de se bioacumularem em tecidos adiposos dos organismos vivos, sendo toxicologicamente preocupantes para a saúde humana e ao meio ambiente (SOTÃO NETO et al, 2020).

Os POPs são hidrofóbicos e facilmente adsorvidos no material particulado, com subsequente acúmulo em matrizes sedimentares. Essa natureza persistente é acentuada pela capacidade de bioacumulação e

biomagnificação nas cadeias tróficas, amplificando os efeitos adversos na saúde de organismos, do meio ambiente e na saúde pública. Por esse motivo, apresentam valores para solos e sedimentos marinhos, com concentrações mínimas para efeitos possíveis à biota, definidos pelas principais agências ambientais e sendo empregados como referência de qualidade de matrizes abióticas (PINTO et al., 2022).

Reconhecendo que uma gama expressiva de compostos orgânicos apresentam tais propriedades, a Convenção de Estocolmo estabeleceu uma lista de 12 poluentes orgânicos persistentes tidos como prioritários, sendo oito POCs (aldrin, dieldrin, endrin, clordano, heptacloro, DDT, toxafeno e mirex), dois produtos industriais (PCBs e hexaclorobenzeno-HCB), e dois resíduos não intencionais antrópicos (dioxinas e furanos) (PINTO et al., 2022).

### 1.3 Geocronologia de contaminantes orgânicos em sedimentos estuarinos

Os ecossistemas estuarinos são considerados ambientes deposicionais que apresentam em seus sedimentos registros dos processos que ocorreram *in situ* e em sua bacia de drenagem. Estudar a distribuição sedimentar dessas áreas, juntamente com a origem da matéria orgânica, possibilita a compreensão dos fatores atuantes em um passado tardio (milhares de anos), recente (últimos cem anos) ou atual (LI et al., 2018; SUTILLI et al., 2020).

Diversos tipos de traçadores são utilizados para identificar as prováveis origens e os processos a que esta matéria esteve sujeita durante sua formação. Medidas elementares da composição molecular de carbono e nitrogênio, sua respectiva razão C/N e as composições isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  ao longo do registro sedimentar possibilita, em conjunto com um enquadramento cronológico, identificar variações na fonte predominante do material orgânico e estimar a influência flúvio-marinha a que um determinado estuário esteve sujeito ao longo do tempo (XIA et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2017).

A razão elementar carbono/nitrogênio é um dos marcadores mais confiáveis para indicação de fontes da matéria orgânica para um ecossistema. A razão isotópica de carbono permite distinguir entre fontes marinhas e continentais de matéria orgânica, bem como identificar variados tipos de vegetação, dado que estas podem ter diferentes processos bioquímicos de incorporação de carbono (LU et al., 2022).

A maioria do material sedimentar carregado ou depositado no ecossistema estuarino é proveniente da erosão da bacia de drenagem, na qual têm como os principais constituintes silte e argila, partículas finas, cujos diâmetros são inferiores a 63  $\mu\text{m}$ . Esses tipos de partícula, compostos prioritariamente por argilominerais, apresentam elétrons livres em suas estruturas, gerando aumento da disponibilidade iônica, e consequentemente favorecendo a afinidade elétrica para processos de adsorção da matéria orgânica e de compostos hidrofóbicos associados, tais quais HPAs, POCs, PCBs e PBDEs (GUIMARÃES et al., 2020; SUTILLI et al., 2020).

As seções sedimentares podem agir como reservatório temporário desses poluentes, atuando como fonte para espécies bentônicas e cadeia alimentar associada, oferecendo contínua exposição para a coluna de água, e, principalmente gerar registros históricos de contaminação. Como os perfis verticais de contaminantes podem ser relacionados à época de deposição de seções sedimentares, o uso da geocronologia recente, que fornece subsídios para interpretação de eventos ocorridos no passado é importante para a interpretação de históricos deposicionais de substâncias danosas ao ambiente aquático (COMBI et al., 2020).

A avaliação das taxas de sedimentação tem sido uma importante ferramenta para estudos que visam o estabelecimento e o entendimento de processos geológicos e antrópicos nos ambientes estuarinos. Dentre os produtos gerados pelos estudos dessas taxas, ressalta-se as datações de colunas sedimentares, que podem ser consideradas cruciais para a avaliação do histórico deposicional de poluentes e sua correlação com o desenvolvimento urbano e populacional. Com isso, testemunhos sedimentares têm se tornado os registros naturais mais utilizados para avaliar e reconstruir as tendências históricas das intervenções humanas dos últimos séculos.

O uso de radionuclídeos como traçadores de processos ambientais, através de seu decaimento, permitem o cálculo de taxas de sedimentação e consequentemente a datação de seções sedimentares. Eles podem ser produzidos por raios cósmicos ( $^7\text{Be}$  e  $^{14}\text{C}$ ), por atividades atômicas ( $^{137}\text{Cs}$  e  $^{90}\text{Sr}$ ), por isótopos primordiais ( $^{238}\text{U}$  e  $^{40}\text{K}$ ) e por produtos naturais de decaimento ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ) (COSTA, et al, 2016; GUIMARÃES et al., 2020).

Para estudos de camadas de sedimento mais recentes (100-150 anos) onde se encontra toda a informação da influência do grande aumento da atividade humana industriais e decorrente do último século, utiliza-se um método de datação baseado na medida das concentrações dos radionuclídeos  $\text{Pb}^{210}$ , membro da série radioativa natural do  $^{238}\text{U}$  e  $^{137}\text{Cs}$  produzido, principalmente, pela fissão do  $^{235}\text{U}$  (MAHIQUES et al., 2013).

O  $Pb^{210}$  é um elemento intermediário da cadeia de decaimento radioativo do  $^{238}U$ , com meia vida de 22,3 anos. Na sequência de decaimento, o  $Pb^{210}$  é gerado após a formação do gás radônio ( $Rn^{222}$ ) e está presente na atmosfera em decorrência do  $Rn^{222}$  que escapa dos solos. Nos ambientes aquáticos, o suprimento de  $Pb^{210}$  ocorre por precipitação atmosférica, assim como pelo decaimento do  $Ra^{226}$  presente nas águas. O  $Pb^{210}$  depositado nas superfícies aquáticas é adsorvido pela matéria sólida em suspensão, sendo adicionado aos sedimentos pelo fluxo de partículas de sedimentação (Figura 1), sendo considerado como o radionuclídeo ideal para datar sedimentos de idade recente (LIMA et al., 2011; COSTA et al., 2016).

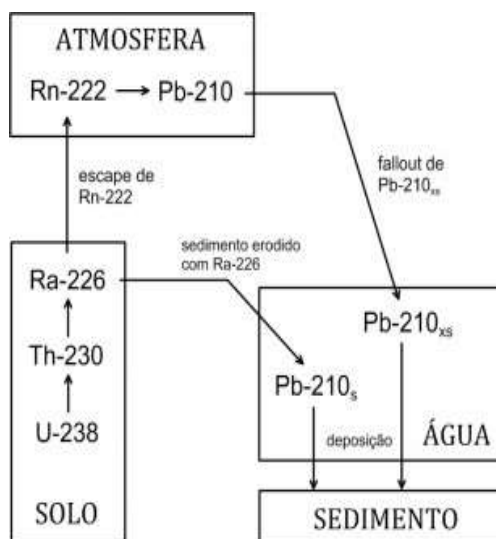


Figura 1 – Ciclo geoquímico do  $^{210}Pb$  ( $^{210}Pb_{xs}$  = não suportado;  $^{210}Pb_s$  = suportado)

Assim, o  $^{210}Pb$  em uma coluna de sedimento é resultante de dois sinais diferentes: o proveniente da atmosfera, que é chamado de não-suportado ( $^{210}Pb_{xs}$ ) ou alóctone e está estritamente conectado aos processos sedimentares; e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de  $Ra^{226}$  sem o escape de  $Rn^{222}$ , que é o dito suportado ( $^{210}Pb_s$ ). Dessa forma, o  $^{210}Pb_{xs}$  pode ser mensurado pela diferença entre o  $Pb^{210}$  total na amostra e o  $Pb^{210}$  suportado, que, por estar em equilíbrio radioativo com seus precursores na série do  $U^{238}$ , pode ser mensurado por algum dos nuclídeos-pai, como o próprio  $Ra^{226}$  (LIMA et al., 2011; MAHIQUES et al., 2013).

A técnica de datação com o  $Pb^{210}$  é utilizada amplamente, e com grande sucesso, para a geocronologia recente (100–200 anos), e possui grande importância no estabelecimento do histórico ambiental, ganhando maior relevância, ainda, quando aplicado em regiões de conhecida sensibilidade ambiental como os estuários (COSTA et al., 2016).

Estudos do histórico de contaminação por HPAs, POCs, PCBs, POPs e PBDEs, por exemplo, através da correlação da geocronologia recente de testemunhos sedimentares com a dinâmica de entrada de elementos, em sistemas costeiros, têm sido realizados em diversos estudos, tais como os realizados por Mahiques et al (2013), Wu et al (2014), Li et al (2018), Tiwari et al (2018), Combi et al (2020), Guimarães et al (2020) e Sutilli et al (2020). Em ambos os estudos a quantificação dos contaminantes, acrescida das técnicas de datação geocronológica destes, mostraram-se satisfatórias e promissoras, enaltecendo a utilização destas ferramentas geoquímicas, podendo ser sempre empregadas em estudos ambientais, uma vez que são confiáveis e retratam fidedignamente o registro e a época de deposição dos contaminantes no sedimento.

## 2 CONCLUSÕES

Este resumo de revisão constata que inúmeros estudos anteriores ratificam os sedimentos estuarinos como importantes reservatórios e registros de contaminantes, a exemplo dos orgânicos, oriundos sobretudo de fontes antropogênicas, que, em conjunto com importantes traçadores geoquímicos, entre os quais as razões isotópicas de carbono e nitrogênio, de isótopos estáveis, através de datação com  $Pb^{210}$ , podem ser satisfatoriamente utilizados como ferramentas ambientais para a avaliação e distribuição de contaminantes depositados nas diferentes seções sedimentares num passado recente (atual) e tardio (distante).

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, à UFBA, à FAPESB, ao IGEO e ao POSPETRO.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida M, Nascimento DV, Mafalda Jr PO, Patire VF, Albergaria-Barbosa ACR (2018) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 137, Amsterdam, 399-407
- Combi T, Pintado-Herrera MG, Lara-Martín PA, Lopes-Rocha M, Miserocchi S, Langone L, Guerra R (2020) Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea. *Chemosphere*, 241, Amsterdam, 1- 9
- Costa AB, Souza JRB, Zucchi MR, Azevedo AEG, Argollo RM (2016) Characterization of organic matter in a sediment Core near the Mataripe refinery, Bahia–Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 105, Amsterdam, 411-415
- Guimarães LM, França EJ, Arruda GA, Albergaria-Barbosa ACR (2020) Historical inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons in the preserved tropical estuary of the Itapicuru River, Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 156, Amsterdam, 1-10
- Landrigan PJ, Stegeman JJ, Fleming LE, Allemand D, Anderson DM, Backer LC, Brucker-Davis F, Chevalier N, Corra L, Czeruckal D, Bottein MYD, Demeneix B, Depledge M, Deheyn DD, Dorman CJ, Fénelon P, Fisher S, Gail F, Galgani F, Gaze WH, Giuliano L, Grandjean P, Hahn ME, Hamdoun A, Hess P, Judson B, Laborde A, McGlade J, Mu J, Mustapha A, Neira M, Noble RT, Pedrotti ML, Reddy C, Rocklöv J, Scharle UM, Shanmugam H, Taghian G, van de Water JAJM, Vezzulli L, Weihe P, Zeka A, Raps H, Rampa P (2020) Human health and ocean pollution. *Annals of Global Health*, 86, Berlin, 1-64
- Lawal, AT (2017) Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*, 3, London, 1-89
- Li Q, Wu J, Zhao Z (2018) Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Poyang Lake, China. *Plos One*, 13, New York, 1-14
- Lima, Boas GSV, Costa AB, Argollo RM (2011) Taxas de sedimentação recentes provenientes dos métodos Cs<sup>137</sup> e Pb<sup>210</sup> e estimativa de preenchimento do estuário Jacuípe, Bahia, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 41, São Paulo, 44-55
- Lourenço RA, Combi T, Alexandre MR, Sasaki ST, Zanardi-Lamardo E, Yogui GT (2020) Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. *Marine Pollution Bulletin*, 156, Amsterdam, 1-6
- Lu M, Stephen J, Mac MK, Rick W, Sakinat MA, Alyssa K, Rona D, YueHan L (2022) Sources and composition of natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from an impacted estuary. *Science of the Total Environment*, 838, Amsterdam, 1-14
- Mahiques MMF, Salaroli RCF, Alves AB, Gonçalves DPV (2013) 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananeia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 68, Berlin, 1073–1087
- Nascimento RA, Almeida M, Escobar NCF, Ferreira SLC, Mortattie J, Queiroz AFS (2017) Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119, Amsterdam, 223-230
- Patel AB, Shaikh S, Jain KR, Desai C, Madamwar D (2020) Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11, Berlin, 1-23
- Pinto FN, Massone CG, Senez-Mello T, Silva FS, Crapez MAC (2022) Interferência da ocupação urbana na distribuição de poluentes orgânicos persistentes em manguezal. *Eng Sanit Ambient.*, 27, São Paulo, 395-402
- Santos, FR, Martins DA, Morais PCV, Oliveira AHB, Gama AF, Nascimento RF, Choi-Lima KF, Moreira LB, Abessa DMS, Nelson RK, Reddy CM, Swarouth RG, Cavalcante RM (2019) Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). *Science of the Total Environment*, 656, Amsterdam, 877-888

- Sotão Neto BMT, Combi T, Taniguchi S, Albergaria-Barbosa ACR, Ramos RB, Figueira RCL, Montone RC (2020) Persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 161, Amsterdam, 1-8
- Sutilli M, Combi T, Garcia MRD, Martins CC (2020) One century of historical deposition and flux of hydrocarbons in a sediment core from a South Atlantic RAMSAR subtropical estuary. *Science of the Total Environment*, 705, Amsterdam, 1-12
- Tiwari M, Sahu SK, Bhangare RC, Ajmal PY, Pandit GG (2018) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in core sediments from creek ecosystem: occurrence, geochronology, and source contribution. *Environmental Geochemistry Health*, 40, Berlin, 2587-2601
- Wu Q, Leung JYS, Tam NFY, Chen S, Mai B, Zhou X, Xia L, Geng X (2014) Biological risk and pollution history of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Nansha mangrove, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 85, Amsterdam, 92-98
- Xia B, Cui Y, Chen B, Cui Z, Qu K, Ma F (2014) Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in surface sediments from the Sanggou Bay and its adjacent areas, China. *Acta Oceanol.*, 33, Singapore, 48-57



## BIODISPONIBILIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ORGANISMOS COM DIFERENTES MODOS DE VIDA

Carlos Henrique Cordeiro de Amaral

UFBA

Orientadora; Profa. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa

### RESUMO

No Brasil existem muitos registros de ambientes marinhos contaminados, como aqueles onde há a ocorrência de compostos presentes na composição do petróleo, como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs. O interesse em estudar essa classe de composto está relacionado ao caráter mutagênico e carcinogênico da maioria de suas moléculas. **Objetivo:** O principal objetivo deste trabalho é avaliar as diferenças na biodisponibilidade de HPAs para organismos filtradores (*Anomalocardia flexuosa* e *Crassostrea rizophorae*), bentônicos (*Ucides cordatus*) e demersais (*Mugil curema*) coletados em ambientes marinhos com diferentes graus de contaminação. **Método:** Serão tomadas amostras dos organismos ao longo da Baía de Todos os Santos – BTS e Litoral Norte da Bahia, onde serão escolhidos manguezais com diferentes tipos e graus de contaminação. As amostras de ostra, fígado, músculo e hepatopâncreas serão liofilizadas, maceradas e armazenadas em frascos de vidro calcinados, para posteriormente serem extraídas com solventes orgânicos e analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). As análises dos metabólitos biliares e da urina serão feitas usando-se um sistema de espectrometria de massas em série GC-MS/MS. **Resultados Esperados:** Espera-se fazer uma caracterização da distribuição de poluentes biodisponíveis na BTS e no Litoral Norte da Bahia. Além disso, espera-se entender como a biodisponibilidade do HPA para uma determinada espécie é afetada pelo modo de vida dela.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomarcadores; biomonitoramento; HPA.

### 1. INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015, os países membros da Organização das Nações Unidas (ONU) lançaram uma agenda composta por 17 ações a serem implementadas por todos os países signatários até 2030, tendo em vista o desenvolvimento sustentável do planeta. Dentre estas ações, denominadas de Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, a 14 (ODS14) tem como escopo a “Conservação e uso sustentável dos oceanos, mares e de seus recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável”. Uma de suas metas é de, até 2025, prevenir e reduzir significativamente a poluição marinha de todos os tipos. Outra dessas metas é, até 2020, gerir de e proteger os ecossistemas marinhos e costeiros para evitar impactos adversos significativos, a fim de assegurar oceanos saudáveis e produtivos (ONU, 2019). Apesar do Brasil ser um país signatário da ONU, existem muitos registros de ambientes marinhos contaminados no país, como aqueles onde há a ocorrência derrames de petróleo, que tem em sua composição, dentre outros poluentes, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs (MARTINS et al., 2020; NASCIMENTO et al., 2017).

Os HPAs são compostos classificados como marcadores geoquímicos de poluição orgânica, formados por dois ou mais anéis benzênicos condensados e o interesse em estudar

essa classe de composto está relacionado ao caráter mutagênico e carcinogênico da maioria de suas moléculas (CARDOSO, 2016; IARC, 1987). Uma vez lançados no ambiente marinho, distintos compostos terão diferentes comportamentos, se associando distintamente às matrizes. Compostos com menor massa molecular, por exemplo, costumam ter maior taxa de evaporação. A solubilidade dos HPAs costuma decrescer com o aumento da massa dos compostos. Moléculas maiores são preferencialmente associadas às partículas em suspensão, sedimentando (PORTE; ALBAIGÉS, 1994). Esses comportamentos dos compostos afetam suas biodisponibilidades a organismos com diferentes modos de vida.

Monitoramentos feitos em matrizes biológicas vêm sendo reconhecidos por programas e comitês do mundo todo como uma ferramenta importante para avaliar os impactos ambientais causados por poluentes diversos na biota (UNEP/FAO, 1990; ICES, 2007). Organismos marinhos são frequentemente usados nas análises de contaminação por HPAs (SORIANO et al., 2006; YU et al., 2016). Para melhor analisar o comportamento do óleo no ambiente em função da sua biodisponibilidade, é importante que organismos com diferentes modos de vida sejam avaliados. (ALBERGARIA-BARBOSA et al., 2017; MARTINS et al., 2020; NUDI et al., 2010).

O principal objetivo deste trabalho será o de avaliar as diferenças na biodisponibilidade de HPAs para organismos filtradores (*Anomalocardia flexuosa* e *Crassostrea rizophorae*), bentônicos (*Ucides cordatus*) e demersais (*Mugil curema*) coletados em ambientes marinhos com diferentes graus de contaminação. Desta forma poderemos avaliar se a concentração de HPAs a ser encontrada nos organismos estudados é influenciada pelos seus diferentes modos de vida, levando-se em consideração, portanto, a forma como se alimentam, se locomovem, se metabolizam ou não o poluente, esperando assim encontrar maiores concentrações de HPA em organismos filtradores que permanecem imóveis, enterrados no mangue e se alimentando por filtração do que nos demais organismos. Assim como poderemos também verificar se o nível de contaminação no ambiente é fator determinante para contaminação do organismo, assim, esperamos encontrar maiores níveis de concentração desse poluente em organismos que vivem em áreas mais poluídas.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Ambientes marinhos localizados próximos a áreas urbanas e industriais, como no caso da Baía de Todos os Santos, são destinos frequentes de poluentes orgânicos como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs (MARTINS et al., 2020). Os HPAs são introduzidos no ambiente marinho por meio de atividades humanas, principalmente por escoamento do esgoto urbano e industrial, queima de combustíveis fósseis e vazamento de petróleo e seus derivados, cujo caráter tóxico faz com que sejam alvos constantes de estudos de qualidade ambiental (DE ABREU-MOTA et al., 2014; MARTINS et al., 2020; SANTANA et al., 2018).

Organismos marinhos com modos de vida distintos (hábitos alimentares, capacidade de locomoção, formas de metabolização) podem ser impactados de forma diferente quando submetidos à mesma condição de exposição ambiental. Então para melhor analisar o comportamento do óleo no ambiente marinho em função da sua biodisponibilidade, é importante que organismos com diferentes modos de vida sejam avaliados.

Os HPAs possuem solubilidade em água relativamente baixas (caráter hidrofóbico), conseqüentemente os seus compostos apresentam uma tendência de associação com partículas em suspensão, logo eles podem ser incorporados por organismos filtrantes aquáticos e concentrados em seus tecidos gordurosos (OLAYINKA et al., 2019). Neste sentido, os moluscos

bivalves têm sido amplamente utilizados como organismos indicadores da poluição marinha, principalmente os HPAs e outros compostos (LOURENÇO et al., 2015).

Os HPAs presentes no sedimento ou alimentos são considerados menos biodisponíveis do que na água, porque a bioacumulação envolve a liberação em solução antes da absorção (NUDI et al., 2007). Apesar de serem inertes no ambiente, nos organismos os HPAs são metabolizados através das vias digestivas, cutâneas ou respiratórias e tendem a se acumular no fígado de peixes (ARIAS et al., 2009) e hepatopâncreas ou glândulas digestivas de moluscos, crustáceos e anelídeos (BAUMARD et al., 1998).

Além disso, o padrão de bioacumulação de HPAs varia em organismos aquáticos dependendo dos níveis tróficos que ocupam, no entanto, a carga fisiológica dos HPAs orgânicos é dependente do efeito biotransformador dos organismos (OLAYINKA et al., 2019).

A poluição química crônica no ambiente marinho, mesmo que em baixas concentrações, é capaz de ocasionar prejuízos para a saúde das espécies marinhas e atividades de pesca. (BENCHEIKH et al., 2022).

### 3. METODOLOGIA

As coletas ocorrerão ao longo do primeiro ano da Baía de Todos os Santos e Litoral Norte da Bahia, onde serão escolhidos manguezais com diferentes tipos e graus de contaminação. Esses também serão escolhidos conforme a ocorrência das espécies selecionadas para o presente estudo.

Para avaliar a tomada dos contaminantes por organismos filtradores, 10 amostras de *Crassostrea rhizophorae* e 10 de *Anomalocardia flexuosa* (20 indivíduos/amostra) serão coletadas. Os indivíduos amostrados serão removidos de suas conchas e armazenados em frascos de vidro calcinados.

Para verificar a biodisponibilidade dos contaminantes por organismos demersais, serão coletados espécimes de *Mugil curema* com o auxílio de um barco de pesca e uma rede artesanal. Cerca de 10 indivíduos serão amostrados individualmente em cada área de estudo. O fígado e o músculo dos indivíduos serão removidos e armazenados em frascos de vidro calcinados. A vesícula biliar também será removida e seu conteúdo será esvaziado em frascos criogênicos descontaminados.

Para avaliar a biodisponibilidade de contaminantes por organismos bentônicos, cerca de 10 indivíduos de *Ucides cordatus* serão amostrados em cada área de estudo. Os indivíduos serão amostrados manualmente. Com o auxílio de uma seringa, cerca de 200 ml de urina será removida dos espécimes amostrados, sendo armazenada em frascos criogênicos descontaminados. O músculo e hepatopâncreas de cada organismo será armazenado individualmente em frascos de vidro calcinados.

Todas as amostras coletadas serão congeladas a -20° C ou -80° C (caso das amostras de urina e bile) para posteriormente serem analisadas. As amostras de ostra, fígado, músculo e hepatopâncreas serão liofilizadas, maceradas e armazenadas em frascos de vidro calcinados.

As amostras de ostra, fígado, músculo e hepatopâncreas serão extraídos com solventes orgânicos e purificados conforme descrito em Martins et al. (2020). Modificações serão propostas para garantir a acurácia e precisão dos resultados. Os compostos serão analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS)

As análises dos metabólitos biliares e da urina serão feitas usando-se um sistema de espectrometria de massas em série GC-MS/MS. O método a ser usado será desenvolvido antes de ser aplicado.

#### 4. RESULTADOS ESPERADOS

Este projeto fará uma importante contribuição para a caracterização da distribuição de poluentes biodisponíveis na Baía de Todos os Santos e no Litoral Norte da Bahia. Essas são regiões tem um histórico de intensa atividade de pesca para consumo humano, sendo a Baía de Todos os Santos, atualmente considerada a segunda maior baía do Brasil e possui cerca de 241 comunidades pesqueiras identificadas com mais de 72.949 mil pescadores artesanais que sobrevivem diretamente da pesca e da mariscagem (RIOS, 2020).

Através da execução deste projeto espera-se entender como a biodisponibilidade de um contaminante para uma determinada espécie é afetada pelo modo de vida dela. Além disso, os resultados serão divulgados, podendo ser usados pelas comunidades a fim de verificar a qualidade dos pescados para venda/consumo. Poderão também ser usados por órgãos públicos para tomada de decisões quanto à liberação de pesca e avaliação da qualidade dos ambientes avaliados.

A realização do presente projeto também trará a contribuição científica do desenvolvimento de um método de determinação de metabólitos de HPAs em urina e bile no Laboratório de Estudos do Petróleo da Universidade Federal da Bahia, sendo que este método ficará disponível para futuros estudos e atividades de monitoramento ambiental.

#### REFERÊNCIAS

ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. et al. Mugil curema as a PAH bioavailability monitor for Atlantic west sub-tropical estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 609–614, 2017. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.039.

ARIAS, A. H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels ( *Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish ( *Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina. **Estuarine, coastal and shelf science**, v. 85, n. 1, p. 67–81, 2009.

BAUMARD, P. et al. Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. **Marine pollution bulletin**, v. 36, n. 12, p. 951–960, 1998.

BENCHEIKH, Z. et al. Chemical pollution impairs the health of fish species and fishery activities along the Algeria coastline, Mediterranean Sea. **Environmental Monitoring and Assessment** **2022 194:7**, v. 194, n. 7, p. 1–19, 13 jun. 2022. DOI: 10.1007/S10661-022-10059-Y.

DE ABREU-MOTA, M. A. et al. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156–163, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.052.

HAN, M. et al. Bioaccumulation and trophic transfer of PAHs in tropical marine food webs from coral reef ecosystems, the South China Sea: Compositional pattern, driving factors, ecological aspects, and risk assessment. **Chemosphere (Oxford)**, v. 308, p. 136295, 2022.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Arsenic. In: International Agency for Research on Cancer. **Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs**, Volumes 1 to 42. Lyon, France: IARC; 1987.

ICES - International Council For The Exploration Of The Sea. **Report of the study group on Baltic ecosystem health**. Tallinn: ICES, 2007.

LOURENÇO, A. R. et al. PAH assessment in the main Brazilian offshore oil and gas production area using semi-permeable membrane devices (SPMD) and transplanted bivalves. **Continental Shelf Research**, v. 101, p. 109–116, 2015. DOI: 10.1016/j.csr.2015.04.010.

MARTINS, A. B. et al. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, n. November 2019, p. 110781, 2020. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110781.

NASCIMENTO, R. A. et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 223–230, 2017. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.03.069.

NUDI, A. H. et al. Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 315–327, abr. 2007.

NUDI, A. H. et al. Biomarkers of PAHs exposure in crabs *Ucides cordatus*: Laboratory assay and field study. **Environmental Research**, v. 110, n. 2, p. 137–145, 2010. DOI: 10.1016/j.envres.2009.10.014.

OLAYINKA, O. O. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment and Health Risk of Fish, Crab and Shrimp Around Atlas Cove, Nigeria. **Journal of health & pollution**, v. 9, n. 24, p. 191204–191221, 2019.

ONU – Organização das Nações Unidas. **17 objetivos para transformar nosso mundo**. <nacoesunidas.org>, último acesso: 03 de dezembro de 2021

PORTE, C.; ALBAIGÉS, J. Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans, and fishes. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 26, n. 3, p. 273–281, 1994. DOI: 10.1007/BF00203552.

RIOS, K. A. N. Territórios pesqueiros na Baía de todos os Santos. **REVISTA CAMPO-TERRITÓRIO**, v. 15, n. 35 Abr., p. 12–24, 2020. DOI: 10.14393/rct153526.

SANTANA, M. S. et al. Biomarker responses in fish exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Systematic review and meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 449–461, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.004.

SORIANO, J. A. et al. Spatial and temporal trends of petroleum hydrocarbons in wild mussels from the Galician coast (NW Spain) affected by the Prestige oil spill. **Science of the Total Environment**, v. 370, n. 1, p. 80–90, 2006. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.06.012.

UNEP/FAO - United Nations Environment Programme / United Nations Environment Programme. **Contaminant monitoring programme using marine organism. Quality Assurance and good laboratory practice. Reference Methods for Marine Pollutions Studies nº57**. UNEP. 27 p, 1990.

## REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES ATRAVÉS DE MICROALGAS EM ÁGUAS RESIDUAIS

**Cristian Leonardo Gonzalez Gomez**

*Universidade Federal da Bahia, cristiangomez@ufba.br*

*Orientador: Ícaro Thiago Andrade Moreira*

### RESUMO

Este projeto de pesquisa terá como foco a remediação de efluentes, em primeiro lugar os efluentes serão de origem sintética e também os microplásticos de interesse que serão analisados serão fragmentados, peneirados e purificados para uso posterior, a remoção destes será analisada microplásticos através de um tratamento com microalgas, o teste será implementado com a espécie de *Chlorella Vulgaris*, onde primeiro será realizada uma adaptação ao ambiente de Conway, as condições ideais para o seu cultivo e também os parâmetros adequados para obter a maior remoção possível, tempos de estabelecimento, concentrações de nutrientes necessários, temperatura, etc. Da mesma forma, será determinada e analisada a porcentagem de eliminação após o tratamento realizado, a produção de EPS e a identificação do comportamento da Clorofila.

**Palavras-Chave:** *Chlorella Vulgaris*, EPS, Clorofila, remoção.

### 3 INTRODUÇÃO

Os micropoluentes cobrem uma ampla gama de poluentes em quantidades mínimos, mas geralmente são persistentes e prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Sandoval et al. (2020). Micropoluentes emergentes são definidos como compostos sintéticos ou naturais que são liberados de recursos pontuais e difusos e acabam em baixas concentrações em ambientes aquáticos. Um grupo desses contaminantes são os microplásticos (MP), os quais tem recebido mais atenção devido à baixa degradabilidade, possibilidade de absorver contaminantes orgânicos e ser onipresente no meio aquático devido a sua leveza Liu et al. (2022). Os plásticos com menos de 5 mm de comprimento são considerados MP e podem ser classificados em primários e secundários. Os MP primários são provenientes de produtos de limpeza, higiene pessoal e produtos de aplicação industrial. O MP secundário é gerado pela degradação de fragmentos plásticos maiores por meio de interações físicas, químicas e biológicas no meio ambiente Hidayaturrahman; Lee (2019).

A presença de MP foi detectada em quase todos os ambientes do mundo, um exemplo é: Rios de áreas urbanas, rurais, oceanos, sedimentos, invertebrados, peixes Van Do et al. (2022) e finalmente estudos recentes encontraram microplásticos no sangue humano Leslie et al. (2022). Uma razão crucial para a urgência de propor estudos sobre MP é seu potencial ameaça aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana Andrady (2017), existem 4,85 trilhões de MP flutuando no oceano e o número continua aumentando.

Existem diferentes métodos convencionais para o tratamento do MP, como físico (filtração por membrana), químico (floculação) e biológico (biodegradação, que leva muito tempo), a remoção de MP através do uso de microalgas tem como vantagens sobre esses procedimentos, menor impacto nocivo ao meio ambiente e menor demanda energética Cheng; Wang (2022). Recentemente, vários estudos preliminares têm sido realizados sobre a remoção de MP através da formação de heteroagregações com microalgas, tanto de origem marinha quanto microalgas de água doce Lagarde et al. (2016 e Long et al. (2017). Deve-se notar que nos últimos anos, os inúmeros estudos que têm sido realizados em relação ao MP têm focado principalmente na contaminação que ele gera na água. No entanto, na investigação realizada por Yao et al. (2019) concluíram que os sedimentos também desempenham um papel fundamental ao atuar como fonte e sumidouro, desempenhando um papel importante na regulação da distribuição de microplásticos no ambiente aquático.

A microscopia eletrônica pode distinguir microplásticos de impurezas particuladas devido à sua maior ampliação e imagens mais nítidas (PRATA *et al.*, 2019). Um exemplo pode ser a microscopia eletrônica de varredura, um dos microscópios eletrônicos mais utilizados, que pode chegar a 0,1  $\mu\text{m}$  (FRIES *et al.*, 2013), esta técnica pode ser usada para identificar microplásticos com tamanho de partícula tão grande quanto tão baixo quanto 1 nm. No entanto, as imagens de microscopia eletrônica de varredura não podem ser usadas para analisar a cor e a composição química dos microplásticos (WANG, Xinjie *et al.*, 2021). No entanto, esta técnica pode ser combinada com algumas outras para obter mais informações sobre microplásticos.

Por outro lado, o uso de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) secretadas pelas microalgas para remoção de MP apresenta vantagens, como serem repetíveis e o processo relativamente simples, essas substâncias são secretadas pelas microalgas quando as células sofrem estresse ambiental e possuem estruturas e proteções. Quando as microalgas entram em contato com o MP, elas podem secretar EPS para formar heteroagregações, o que leva à auto-sedimentação e aumenta a adsorção do MP em superfícies sólidas, reduzindo ainda mais a quantidade de MP em suspensão livre Li *et al.* (2020).

Os EPSs são classificados principalmente em dois tipos, EPS solúvel e EPS ligado. EPS têm a capacidade de se tornar solúvel (Sol-EPS) na forma de lodo, macromoléculas solúveis e colóides em meios de crescimento líquidos que geralmente são dispersos com a parede externa ou completamente dissolvidos em solução (WINGENDER; NEU; FLEMMING, 1999). O EPS ligado (cápsulas, conchas, géis condensados) é bem embalado e a estrutura é dividida em duas camadas com uma camada interna de EPS fortemente ligado (TB-EPS) e uma camada externa de EPS pouco ligado (LB-EPS) (SIDDHARTH *et al.*, 2021). Carboidratos, proteínas, lipídios, ácidos nucleicos e outras substâncias húmicas são considerados os principais macronutrientes do EPS e suas matrizes. Macrocomponentes como carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos variam em relação aos métodos de extração e também desempenham um papel importante nas propriedades funcionais, como coesão, atividade enzimática, reconhecimento célula a célula, etc. Além disso, a composição do EPS depende de fatores como o meio utilizado para o cultivo, temperatura, método de extração, taxa de crescimento e disponibilidade de matéria orgânica (SIDDHARTH *et al.*, 2021).

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da remoção de MP por microalgas em efluentes industriais petrolíferos e caracterizar essas micropartículas em amostras de água e sedimentos.

#### 4 METODOLOGIA

A microalga será propagada em uma série de volumes de menor a maior em laboratório até que o volume desejado seja obtido, isso será feito seguindo a metodologia descrita por (LOURENÇO, 2006). Para avaliar o crescimento de microalgas, a concentração celular (número de células/mL) foi determinada a partir da curva de correlação da contagem de células ((PAHIJA; HUI, 2019)) e absorvância em um espectrofotômetro (Agilent Cary 60 UV-Vis) usando um comprimento de onda de 680 nm através dos Métodos Padrão para o Exame de Água e Esgoto (APHA, AWWA, 2012).

Serão aplicados diferentes tipos de MP: Polietileno (PE), Policloreto de Vinila (PCV) e Polipropileno (PP). Os três tipos de microplásticos de forma irregular serão obtidos por fragmentação em fresadora Ferramenteira (230 V~50 Hz, 120 W). Após isso, todos os microplásticos serão peneirados com malha, coletados e separados de acordo com seu tamanho (250  $\mu\text{m}$  e 850  $\mu\text{m}$ ). Os microplásticos serão lavados com diclorometano, agitados em agitador magnético por 2 h, em temperatura ambiente. Em seguida, as MPs serão filtradas e posteriormente secadas em estufa a 40 °C durante a noite e mantidas em dissecador até a análise. Serão utilizados diferentes tipos de concentração de microplásticos tendo em conta o seu tamanho.

Água artificialmente preparada será usada para simular o efluente experimental simulado. Para esta água serão adicionados os seguintes componentes por 100 ml: 1,5 g de  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0,04 g;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,075g;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,036g; ácido cítrico 0,006 g; cloreto férrico 0,006 g,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,02 g, pH ajustado para 7, de acordo com a metodologia implementada por (NAGAPPAN; KUMAR, 2021).

Os fotobiorreatores serão montados, contendo as seguintes variáveis: Tipos de microplástico, concentração de MP e tamanho do microplástico; regime de cultivo mixotrófico adição de nutrientes preparados em soluções. Os experimentos foram realizados em triplicata e o único parâmetro que se monitorou diariamente



foi o crescimento microalgal e conteúdo de pigmento fotossintético a cada 2 dias. As análises como a quantificação de íons (nitrato e fosfato) e DQO será realizado ao final do experimento. EPS serão analisados apenas ao final.

O processo de isolamento EPS a ser implementado para este estudo está ilustrado na *Figura 5*. Três extratos de EPS devem ser obtidos: EPS solúvel, fracamente ligado e fortemente ligado (designados como Sol-EPS, LB-EPS e TB-EPS, respectivamente). Amostras de EPS liofilizadas (Sol-EPS, LB-EPS e TB-EPS) foram misturadas com KBr. Os espectros de IR foram registrados usando um espectrômetro FTIR (Thermo-Nicolet, Madison, WI, EUA).

A medição dos pigmentos será realizada de acordo com o método apresentado em (SONG *et al.*, 2020). A solução de microalgas (2 mL) foi centrifugada (5.000 rpm, 10 min) para remover o sobrenadante. Em seguida, 2 mL de metanol a 90% serão adicionados para extração do pigmento a 4°C durante a noite. Após 24 h, a solução foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 min para obter o sobrenadante para posterior medição. A absorbância do sobrenadante será medida em 470nm, 652nm, 665nm usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível (Agilent Cary 60 UV-Vis). O cálculo será feito de clorofila *a*, clorofila *b* e carotenóide de acordo com a seguinte fórmula.

## 5 CONCLUSÕES

A concentração de microplásticos nos ecossistemas aquáticos está aumentando à medida que a produção de plástico aumenta gradualmente a cada ano. Atualmente, quase 71% dos resíduos plásticos são absorvidos diretamente pelo meio ambiente, sendo que os demais resíduos são reaproveitados em outro formato, gerando mais poluição plástica. Atualmente, quase 8 milhões de toneladas de detritos plásticos são misturados diretamente no ecossistema marinho a cada ano, e essa quantidade deve quadruplicar até 2050. A frequência com esses compostos leva os ecossistemas ao desequilíbrio; Os microplásticos ingeridos podem causar vários graus de dano no trato digestivo dos organismos e afetar sua taxa de reprodução e atividade enzimática. Os microplásticos no meio ambiente também podem afetar a composição da comunidade biológica e o ciclo do nitrogênio. Com o exposto acima, expandindo a amplitude da poluição microplástica no meio ambiente, seus perigos no meio ambiente não podem ser ignorados. Portanto, eles conseguem realizar esta investigação contribuirá com um avanço importante quando se trata de poder dar uma solução viável para este problema que está aumentando a cada dia.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 2017.
- CHENG, Y. R.; WANG, H. Y. Highly effective removal of microplastics by microalgae *Scenedesmus abundans*. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, 2022.
- VAN DO, M.; LE, T. X. T.; VU, N. D.; DANG, T. T. Distribution and occurrence of microplastics in wastewater treatment plants. **Environmental Technology and Innovation**, v. 26, 2022.
- HIDAYATURRAHMAN, H.; LEE, T. G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, 2019.
- LAGARDE, F.; OLIVIER, O.; ZANELLA, M.; et al. Microplastic interactions with freshwater microalgae: Hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. **Environmental Pollution**, v. 215, 2016.
- LESLIE, H. A.; VAN VELZEN, M. J. M.; BRANDSMA, S. H.; et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. **Environment International**, v. 163, 2022.
- LI, S.; HU, T.; XU, Y.; et al. A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2020.

LIU, Y.; WANG, B.; PILEGGI, V.; CHANG, S. Methods to recover and characterize microplastics in wastewater treatment plants. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 5, 2022.

LONG, M.; PAUL-PONT, I.; HÉGARET, H.; et al. Interactions between polystyrene microplastics and marine phytoplankton lead to species-specific hetero-aggregation. **Environmental Pollution**, v. 228, 2017.

SANDOVAL, J. A.; MORALES GRANADOS, M. A.; RUBIO, D. Breve revisión del uso de microalgas para la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales. **Gestión y Ambiente**, v. 23, n. 1, 2020.

YAO, P.; ZHOU, B.; LU, Y. H.; et al. A review of microplastics in sediments: Spatial and temporal occurrences, biological effects, and analytic methods. **Quaternary International**, v. 519, 2019.

# AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA EM ESTUDOS DE BACKGROUND

Gabriela Santos Oliveira

UFBA, gabrielasts.oliveira@gmail.com

Orientador: Ricardo G. Fraga De A. Pereira

## RESUMO

Para determinar se uma área está contaminada por substâncias potencialmente presentes no ambiente, pode ser realizado um estudo de *background*, que visa determinar as concentrações existentes no ambiente provenientes de fontes naturais ou antrópicas difusas (ou seja, fontes que não estão vinculadas à área de estudo). Concentrações acima do *background* podem sugerir que a área está contaminada. Existem métodos estatísticos e geoquímicos para a avaliação de conjuntos de dados de *background* e para sua comparação com concentrações de amostras de solo para determinar se ela está contaminada. Os métodos geoquímicos envolvem a avaliação das concentrações de metais principais contra os metais-traço associados nos minerais formadores do solo. As metodologias de avaliação geoquímica podem ser utilizadas para complementar o estudo de *background*, de modo a ser mais assertivo na determinação de valores de *background* e determinação da contaminação.

**Palavras-Chave:** background; geoquímica; solo; contaminação.

## 6 INTRODUÇÃO

A falta de conhecimento sobre as características físico-químicas do solo de uma região dificulta o processo de gerenciamento de áreas contaminadas, uma vez que não se pode determinar se de fato uma área está contaminada por uma determinada fonte antropogênica, sem conhecer as concentrações de *background* do solo da região, ou seja, as concentrações de substâncias naturalmente presentes no solo ou presente devido a fontes difusas.

A obtenção de valores de *background* para o solo de uma região pode elucidar sobre o aspecto natural ou antrópico e o equilíbrio geoquímico entre esses compartimentos, configurando-se em uma ferramenta essencial para o gerenciamento de áreas contaminadas, subsidiando estudos de Investigação, Avaliação de Risco à Saúde Humana e Risco Ecológico, e a elaboração de Planos de Intervenção para remediação de solos contaminados.

Sendo assim, o estabelecimento de valores de *background* e a comparação desses valores com valores encontrados em investigações configura-se como uma poderosa ferramenta de gestão e conservação dos ativos geológicos, podendo, inclusive, servir como instrumento aos órgãos ambientais competentes para fiscalização do cumprimento da legislação.

As definições de “background” do ITRC (2022) e da EPA (2022) são análogas, consistindo na soma do *background* natural do solo com o *background* antropogênico ambiente do solo, cujas definições estão apresentadas a seguir:

- Background natural do solo é definido como a concentração de uma substância presente no solo devido a características geológicas, processos naturais ou liberações de fontes não antropogênicas (por exemplo, incêndios florestais, atividade vulcânica) (ITRC, 2022; EPA, 2002).
- Background antropogênico (ou background antropogênico ambiente) do solo é definido como a concentração de uma substância presente no solo devido a fontes antropogênicas não-pontuais, especialmente quando os produtos químicos têm a capacidade de serem transportados longas distâncias (ITRC, 2022; EPA, 2002).

Similarmente à definição supracitada, Geiselbrecht et al. (2019) afirma que concentrações representativas de *background* devem abranger contribuições de fontes naturais e fontes antropogênicas não

relacionadas à área de estudo, e que continuarão a afetar essa área de estudo, mesmo após a sua remediação.

Valores de background podem ser classificados como background padrão, que são geralmente estabelecidos por agências reguladoras para uma área abrangente (por exemplo, um estado, uma região ou uma área geológica única), ou background específico para um site (por exemplo, uma indústria, posto de gasolina, área de mineração) (ITRC, 2022), sendo este último mais preciso para determinação da contaminação através de sua comparação com as concentrações de uma área de estudo.

Além da comparação de concentrações de uma área de estudo com os valores de background, pode-se fazer a comparação estatística do conjunto de dados do site com o conjunto de dados do background por meio de testes de hipótese. Caso após aplicar os métodos de comparação estatística, ainda houver dúvida quanto ao resultado das comparações, pode-se ser usada a avaliação geoquímica dos dados para distinguir a variabilidade natural dos resultados de parâmetros inorgânicos e variabilidade causada por fontes antropogênicas.

A seguir serão apresentados os métodos de avaliação geoquímica dos dados para determinação de valores de background para solos.

## 7 AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA EM ESTUDOS DE BACKGROUND

A avaliação geoquímica é uma ferramenta usada para avaliar concentrações elementares (ou seja, metais) em um determinado conjunto de dados (Myers e Thorbjornsen 2004; Thorbjornsen e Myers 2007a).

A avaliação geoquímica é uma técnica baseada em proporções de elementos selecionados, sendo usada para identificar processos que controlam concentrações de elementos no solo e confirmar ou descartar a presença de contaminação em amostras individuais. Essas proporções refletem as afinidades dos elementos traço em adsorver específicos minerais no solo. Uma proporção anômala pode indicar a presença de elemento de traço em excesso, provavelmente proveniente de uma fonte contaminante (ITRC, 2022).

Sendo assim, a Avaliação Geoquímica é comumente usada durante as investigações para delimitar áreas contaminadas (Myers e Thorbjornsen, 2004; Thorbjornsen e Myers, 2007), mas também é importante durante estudos de background, onde o objetivo é caracterizar concentrações e condições representativas de background (Thorbjornsen, 2008; Geiselbrecht et al., 2019).

É importante lembrar que a avaliação geoquímica não é uma técnica estatística, mas complementa as estatísticas avaliando resultados analíticos de uma perspectiva diferente, reduzindo assim erros de decisão inerentes a qualquer metodologia única.

As avaliações geoquímicas são usadas para os seguintes propósitos:

- Identificar os processos que controlam as concentrações de elementos: muitos mecanismos geoquímicos podem controlar as concentrações de elementos no solo, e são fenômenos altamente localizados devido a efeitos como pH e oxidação-redução (redox) no fluido dos poros do solo. É importante entender esses processos para que concentrações elevadas, que podem ser percebidas como não representativas, possam ser explicadas (ITRC, 2022).
- Identificar amostras contaminadas: a avaliação geoquímica identifica amostras com concentrações de elementos anômalas em relação a amostras não contaminadas. Essas concentrações anômalas nem sempre são obviamente elevadas em termos de suas concentrações absolutas. Amostras moderadamente contaminadas e até levemente contaminadas podem ser identificadas usando avaliação geoquímica. Isso inclui concentrações que passariam em testes estatísticos e/ou ficariam abaixo dos níveis de referências regulatórias. A exclusão de todas essas amostras contaminadas resulta em um conjunto de dados que representa mais apropriadamente as condições geoquímicas de background. A retenção de uma amostra contaminada no conjunto de dados de background

significa que as amostras do site são mais propensas a serem erroneamente declaradas como não contaminadas (ITRC, 2022).

- Avaliar discrepâncias estatísticas: A avaliação geoquímica é uma ferramenta crítica para determinar se os valores discrepantes estatísticos (outliers) representam contaminação e, nesse caso, eles devem ser removidos de um conjunto de dados de background; ou têm uma fonte natural ou são devidos à variabilidade inerente, caso em que devem ser mantidos (Thorbjornsen, 2008).
- Confirmar ou excluir o agrupamento de conjuntos de dados de background: Uma suposição comum é que as amostras de solo de background podem ser separadas com base no tipo de solo, localização ou profundidade. Suposições como essas devem ser testadas usando avaliação geoquímica (Thorbjornsen, 2008). Uma vantagem de combinar conjuntos de dados (quando demonstrado ser apropriado) é que as estatísticas de background resumidas serão baseadas em um número maior de amostras, proporcionando maior confiança nas estimativas das propriedades da população.

As concentrações de elementos traço no solo são controladas por múltiplos processos, incluindo solubilidade (que é uma função de pH, redox, temperatura, etc.) e reações de adsorção/dessorção. Os elementos-traço têm afinidades com minerais específicos formadores de solo (como argilas), representados por elementos principais (como o alumínio). Amostras com elemento- traço em excesso de uma fonte contaminante são identificadas por suas razões elementares anormalmente altas (Geiselbrecht et al., 2019).

As análises de elementos principais (incluindo alumínio, cálcio, ferro, magnésio e manganês) são necessárias para avaliar adequadamente os elementos traço de interesse (como arsênio, cromo e chumbo). Define-se aqui como elementos "principais" aqueles que apresentam concentrações naturais superiores a 100 mg/kg e elementos "traço" têm concentrações naturais inferiores a 100 mg/kg (Sposito, 2016).

Além de avaliar as concentrações dos elementos traço versus elementos principais, as informações que devem ser examinadas incluem descrições litológicas (registros de perfuração, formulários de coleta de amostras ou registros de campo), fotografias do local, medições de pH do solo, histórico e ambiente físico e entrevistas com pessoal familiarizado com as operações do local ou da instalação. Todas as linhas de evidência devem ser utilizadas ao tirar conclusões sobre a presença ou ausência de contaminação inorgânica em amostras de solo.

Um ponto de partida útil é examinar a relação entre as concentrações de alumínio e ferro nas amostras do solo. A covariância desses elementos principais não reflete uma associação geoquímica (como efeitos de adsorção), mas sim um efeito do tamanho do grão. Em solos óxidos, amostras com altas concentrações de alumínio e ferro têm uma alta proporção de minerais de argila e óxido de ferro, que são muito finos. Esses minerais têm afinidades com elementos de traço específicos, de modo que amostras com mais desses minerais conterão concentrações naturalmente mais elevadas dos elementos traço associados. Solos de grãos mais grosseiros geralmente contêm concentrações naturalmente mais baixas de elementos traço (ITRC, 2022).

Os elementos-traço podem ser avaliados por meio de gráficos, em que se visualiza a proporção das concentrações do elemento traço contra as concentrações do elemento principal, que representa o mineral ao qual o elemento de traço pode ser adsorvido. Na ausência de contaminação, as amostras apresentarão uma tendência comum e proporções elementares semelhantes. Amostras não contaminadas com maiores concentrações de elementos de traço terão concentrações de elementos principais proporcionalmente maiores. As amostras contaminadas terão razões elementares anormalmente altas; no gráfico de dispersão eles estarão acima da tendência formada pelas outras amostras. Essas amostras contêm mais elementos de traço do que pode ser explicado pelo conteúdo mineral do solo, e podem conter um componente de contaminação (Geiselbrecht et al., 2019).

Minerais de argila contêm alumínio como componente primário. Eles tendem a manter cargas líquidas negativas de superfície sob condições neutras de pH e atrair espécies catiônicas como bário ( $Ba^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ), entre outros (Kabata-Pendias, 2010). Concentrações de bário versus alumínio, cádmio versus alumínio e zinco versus alumínio são tipicamente examinadas.

Óxidos de ferro são um grande grupo de minerais que contêm ferro como componente primário (Cornell e Schwertmann, 2003). Eles tendem a manter cargas líquidas positivas de superfície sob pH neutro e condições de redox oxidante e atrair óxidos como arsênico ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ) e vanádio ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ), entre outros. Concentrações de arsênico versus ferro e vanádio versus ferro seriam examinadas, por exemplo.

Óxidos de manganês em solos óxicos tendem a manter fortes cargas de superfície negativas e atrair espécies positivamente carregadas, como cobalto ( $\text{Co}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), entre outros (Kabata-Pendias, 2010). Concentrações de cobalto contra manganês e chumbo versus manganês seriam examinadas, por exemplo.

Os resultados abaixo do limite de quantificação (LQ) ou de detecção (LD) são excluídos da avaliação geoquímica (Myers e Thorbjornsen, 2004), pois não fornecem informações geoquímicas, uma vez que a intenção de avaliação geoquímica é determinar se as concentrações de elementos detectadas têm uma fonte natural ou são impactadas por liberações antropogênicas ou de sites e/ou atividades.

Concentrações estimadas, como concentrações com "Flag J" (ou "qualificadas"), estão incluídas em conjuntos de dados de avaliação geoquímica. Embora tenham mais incertezas analíticas do que concentrações não qualificadas, as concentrações estimadas ainda contêm informações úteis. A maior incerteza analítica associada aos seus valores pode resultar em variabilidade adicional nos dados apresentados nos gráficos de dispersão, particularmente na extremidade baixa da faixa de concentração do elemento traço, onde a maioria das concentrações qualificadas por J tendem a residir (ITRC, 2022).

## 8 CONCLUSÃO

Os métodos geoquímicos envolvem a avaliação das concentrações de metais principais contra os metais-traço associados nos minerais formadores do solo. As metodologias de avaliação geoquímica podem ser utilizadas de forma complementar o estudo de background, de modo a ser mais assertivo na determinação de valores de *background* e definição da contaminação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cornell, R.M., and U Schwertmann. 2003. "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition." In: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:<https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- ITRC. 2022. Soil Background and Risk Assessment. Technical / Regulatory Guidance. Washington, DC. Available at: <https://sbr-1.itrcweb.org/>.
- Geiselbrecht, Allison, Shahrokh Rouhani, Karen Thorbjornsen, Douglas Blue, Steven Nadeau, Tessa Gardner-Brown, and Steven Brown. 2019. "Important Considerations in the Derivation of Background at Sediment Sites." In: Integrated Environmental Assessment and Management 15. doi: <https://doi.org/10.1002/ieam.4124>.
- Kabata-Pendias, Alina. 2010. Trace elements in soils and plants. Fourth edition. doi:<https://doi.org/10.1201/b10158>.
- Myers, Jonathan, and Karen Thorbjornsen. 2004. "Identifying Metals Contamination in Soil: A Geochemical Approach." In: Soil and Sediment Contamination: An International Journal 13 (1):1-16. doi: <https://doi.org/10.1080/10588330490269732>.
- Sposito, Garrison. 2016. The Chemistry of Soils. Third Edition: Oxford University Press.
- Thorbjornsen, Karen. 2008. "Building a Better Background Data Set: The Importance of Considering Geochemistry." 2008 Joint Meeting of The Geological Society of America, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Gulf Coast Association of Geological Societies with the Gulf Coast Section of SEPM, Pittsburgh, PA. <https://gsa.confex.com/gsa/2008AM/webprogram/Paper150295.html>.
- Thorbjornsen, Karen, and Jonathan Myers. 2007. "Identification of Metals Contamination in Firing-Range Soil Using Geochemical Correlation Evaluation." Soil & Sediment Contamination: An International Journal 16:337-349. doi: <https://doi.org/10.1080/15320380701404391>.

# UTILIZAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PRODUÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

**Magda Iasmine Guimarães Reis dos Santos**

*Universidade Federal da Bahia, magdaiasmine@gmail.com*

*Orientador: Ícaro Thiago Andrade Moreira*

## RESUMO

Dentre os resíduos gerados pela indústria do petróleo, a água produzida é considerada o maior efluente. Devido ao potencial tóxico de seus componentes, a água produzida representa uma grande ameaça ao meio ambiente, sendo necessário o tratamento adequado deste efluente. Métodos químicos e físicos são empregados para tal finalidade, no entanto, estes não são tão eficientes na remoção de compostos metálicos, produzem lodo tóxico e os custos envolvidos são elevados. Em contrapartida, os métodos biológicos se mostram uma alternativa eficiente e econômica. O presente estudo tem por objetivo fornecer um breve resumo acerca da água produzida e do seu tratamento por meio da fitorremediação, que utiliza cianobactérias, além do potencial da biomassa obtida durante o cultivo desses microrganismos para obtenção de bprodutos, como os biopolímeros.

**Palavras-Chave:** Petróleo, água produzida, fitorremediação, cianobactérias, biopolímeros.

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo ocorre naturalmente na terra e é composto, em sua maior parte, por carbono e hidrogênio, além de elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, presentes em menores quantidades. Sua formação ocorre por meio da diagênese, em que a matéria orgânica é transformada em sedimentos a partir da atividade microbiana. O produto final desse processo é o querogênio, que corresponde a fração insolúvel da matéria orgânica nas rochas sedimentares. À medida que o mesmo é soterrado e submetido a elevadas temperaturas, as alterações químicas que ocorrem resultam na formação do petróleo. Além do querogênio, a matéria orgânica é composta por uma fração solúvel, conhecida como betume (DEMBICKI, 2022).

A água produzida é oriunda da extração de petróleo e gás, sendo compreendida pela mistura da água salina, presente no interior dos reservatórios, com a água que é injetada nos poços para aumentar a pressão e os níveis de recuperação. Suas características variam de acordo com o reservatório, a composição dos hidrocarbonetos e as condições operacionais. Em vários poços, a produção de água é capaz de superar a produção de óleo. A composição da mesma contém elementos como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis, metais pesados e produtos químicos adicionados. Dessa forma, é indispensável o tratamento adequado da água produzida, a fim de evitar a poluição de corpos hídricos, solo e ar, além de permitir a sua reutilização na operação de petróleo e gás ou em atividades agrícolas, como irrigação (DAS et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2014).

Métodos físicos, químicos e biológicos podem ser empregados no tratamento da água produzida. Os dois primeiros métodos são complexos e caros, além de apresentarem baixa eficiência em concentrações mais baixas de componentes metálicos e produzir lodo tóxico. Os métodos químicos também podem aumentar o pH, a condutividade e a carga total de matéria dissolvida. Em contrapartida, os métodos biológicos, que consistem na utilização de microrganismos para promoverem a degradação dos hidrocarbonetos, surgem como uma alternativa eficaz e econômica na remoção de agentes contaminantes. Bactérias, fungos, algas e leveduras podem crescer em ambientes de alta salinidade e altos níveis de hidrocarbonetos, como é o

caso da água produzida, utilizando o petróleo como fonte de carbono e energia (AMMAR, KHADIM, MOHAMED, 2018; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; FERRAZZO et al., 2018; RENUKA et al., 2015).

As cianobactérias são organismos fotossintetizantes, capazes de se adaptarem facilmente a ambientes extremos, como águas hipersalinas. Elas apresentam vantagens em relação aos outros microrganismos devido a sua capacidade fotoautotrófica e por fixar nitrogênio atmosférico, tornando-as autossuficientes. Além disso, apresentam alto potencial biotecnológico para remoção de contaminantes de efluentes ricos em compostos nitrogenados e fosfatados. Durante o seu cultivo, as cianobactérias produzem uma biomassa que pode ser convertida em produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis e biopolímeros (MONA et al., 2020; BOLATKHAN et al., 2020).

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma breve discussão sobre o surgimento da água produzida e a importância do tratamento adequado antes da mesma ser empregada em outra finalidade. Frente aos métodos que são empregados no tratamento desse efluente, a fitorremediação a partir de cianobactérias tem assumido um papel de destaque nesse cenário, além de contribuir para a construção de uma bioeconomia circular, devido aos produtos que são obtidos a partir desse processo.

## 2. ENQUADRAMENTO

O petróleo é considerado como um produto da decomposição da matéria orgânica, rica em carbono e hidrogênio, pela ação de microrganismos ao longo de milhares de anos. Com o soterramento das camadas de sedimentos ricas em matéria orgânica, as elevadas pressões e temperaturas geotérmicas promoveram a transformação da matéria orgânica em matéria orgânica insolúvel, o querogênio. Com o aumento progressivo de calor, o querogênio sofreu modificações em sua estrutura, culminando na geração de petróleo (MCCARTHY et al., 2011).

A rocha onde o petróleo se forma é conhecida como rocha geradora. Devido aos gradientes de pressão em decorrência da expansão volumétrica, o petróleo produzido é expelido da rocha geradora, migrando ao longo de falhas para a rocha reservatório, caracterizada por apresentar porosidade intergranular, permitindo o acúmulo de petróleo. Em seguida, o petróleo segue pelo reservatório percorrendo caminhos porosos e permeáveis até ser interceptado pela rocha selante, que apresenta baixa permeabilidade. Esse arranjo das rochas reservatório e selante permite que não ocorra exsudações de petróleo na superfície (MILANI et al., 2000; WALTERS, 2006).

O petróleo consiste em uma mistura de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos. A tabela 1 mostra os principais elementos e a porcentagem em que se encontram no petróleo.

Tabela 1. Composição do petróleo cru (THOMAS, 2004).

Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%



O reservatório de petróleo é constituído também por gás natural e água que, na fase de produção, chegam a superfície juntamente com o petróleo. Dá-se o nome de água produzida à mistura da água presente no interior do reservatório, conhecida como água de formação, e a água que é injetada no poço para trazer o óleo para a superfície. A relação de água produzida e óleo é de cerca de 3:1, ou seja, a produção de água é representada por 70% nos reservatórios. Tal comportamento tende a aumentar a cada ano, devido ao amadurecimento dos campos (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

A composição da água produzida depende da localização geográfica do campo, formação geológica e o tipo de hidrocarboneto que é produzido. Geralmente, os componentes encontrados nessa água são hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis, metais pesados e aditivos químicos. Devido ao elevado potencial tóxico, recalcitrante e cancerígeno dos compostos, métodos para o tratamento dessa água residual estão sendo desenvolvidos, com o objetivo de minimizar seu impacto no ambiente (AL-GHOUTI et al., 2019).

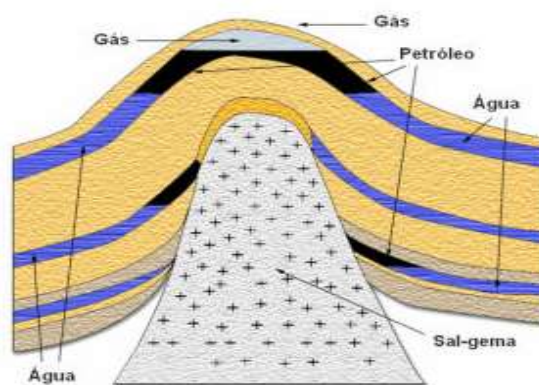


Figura 1. Imagem esquemática de um reservatório de petróleo (CienTIC, s.d.)

### 2.1. Cianobactérias e Ficorremediação

As cianobactérias são organismos procariontes fotossintéticos, que podem crescer em quase todos os habitats, desde água doce até marinha, podendo também serem encontradas em ecossistemas terrestres. Elas podem resistir a ambientes com alterações súbitas de luz, temperatura e salinidade, além de utilizarem apenas  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono e luz solar como fonte de energia. São seres que podem ser encontrados em formas unicelulares ou filamentosas, sendo estas últimas capazes de fixar nitrogênio (SINGH, KUMAR, SINGH, 2019).

As cianobactérias são capazes de acumular íons metálicos como zinco, níquel, sulfatos e íons de cálcio, além de compostos nitrogenados e fosfatados. As mesmas ajudam na redução do pH junto com a redução da demanda biológica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO). O método de remoção de contaminantes por meio de cultivo de cianobactérias é conhecido como ficorremediação. A biomassa das cianobactérias produzida durante a remediação pode ser ainda utilizada como fonte de extração de produtos de alto valor industrial (KUMAR, MAHABOBI, SATYAM, 2016).

A ficorremediação utiliza microalgas ou cianobactérias para remover poluentes de efluentes. Essa tecnologia é considerada limpa, econômica e não intrusiva. A remoção dos contaminantes ocorre por mecanismos fisiológicos, sendo eles a ficoacumulação, ficodegradação e ficoadsorção. A ficoacumulação envolve a acumulação dos contaminantes na biomassa produzida, morta ou viva. A ficodegradação, por sua vez, envolve a quebra catalítica dos compostos a partir de enzimas presentes em seu metabolismo. E, por fim, a ficoadsorção consiste na adsorção dos compostos na parede celular das cianobactérias (DUARTE et al., 2021).

### 2.2. Produção de biopolímeros a partir da biomassa

Os plásticos de origem petroquímica apresentam maior resistência e durabilidade, além do custo de produção ser menor quando comparado com materiais como vidro, madeira e metal. Entretanto, os

mesmos são recalcitrantes a degradação microbiana e permanecem no ambiente por muitos anos, contribuindo para o aumento de resíduos na natureza, prejudicando ecossistemas marinhos e terrestres. Como alternativa, surgem os bioplásticos, derivados da biomassa ou de materiais biodegradáveis, que se degradam facilmente por ação de microrganismos presentes no meio (MASTROPETROS et al., 2022).

A partir de métodos de extração aplicados à biomassa gerada durante o cultivo de cianobactérias em águas residuais, é possível obter biopolímeros. Após a extração, o biopolímero é purificado e processado nos mais diversos artigos plásticos que serão utilizados em várias aplicações. À exemplo, tem-se os polihidroxicanoatos (PHAs), que apresentam propriedades semelhantes às do polipropileno, sendo empregados nas indústrias farmacêutica e alimentícia, e na agricultura. Apesar das vantagens ambientais, o processo de produção em larga escala ainda é inviável economicamente, visto que os gastos com fontes de carbono representam 47% do custo total e é o principal responsável pelo aumento dos preços deste bioplástico (COSTA et al., 2019; GOMES GRADÍSSIMO, PEREIRA XAVIER, VALADARES SANTOS, 2020).

### 3. CONCLUSÕES

Este resumo estendido examinou a origem da água produzida, bem como suas características e o seu potencial tóxico ao meio ambiente. No tratamento deste efluente da indústria petrolífera, os métodos biológicos apresentam vantagens econômicas frente aos demais métodos utilizados, além de sua eficácia na degradação dos compostos tóxicos. As cianobactérias apresentam a capacidade de remover tais elementos a partir de mecanismos fisiológicos, como a flicoacumulação, flicodegradação e flicoadsorção, além de fornecer produtos de alto valor agregado por meio da extração de componentes da sua biomassa. Os polihidroxicanoatos (PHAs) são um exemplo desses produtos, possuindo ampla aplicação em diversos setores industriais.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos à ANP, ao PRH-36, ao orientador Ícaro Thiago e ao professor Manoel Jerônimo, pelos conhecimentos compartilhados.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-GHOUTI, Mohammad A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 28, p. 222-239, 2019.
- AMMAR, Saad H.; KHADIM, Hussein J.; MOHAMED, Ahmed Isam. Cultivation of *Nannochloropsis oculata* and *Isochrysis galbana* microalgae in produced water for bioremediation and biomass production. *Environmental Technology & Innovation*, v. 10, p. 132-142, 2018.
- BOLATKHAN, Kenzhegul et al. Prospects for the creation of a waste-free technology for wastewater treatment and utilization of carbon dioxide based on cyanobacteria for biodiesel production. *Journal of Biotechnology*, v. 324, p. 162-170, 2020.
- COSTA, Samantha Serra et al. Microalgae as source of polyhydroxyalkanoates (PHAs)—A review. *International journal of biological macromolecules*, v. 131, p. 536-547, 2019.
- DAS, Probir et al. Microalgal bioremediation of petroleum-derived low salinity and low pH produced water. *Journal of Applied Phycology*, v. 31, n. 1, p. 435-444, 2019.
- Dispositivos de rochas sedimentares - Classificação. CienTIC. Disponível em: <[http://www.cientic.com/portal/index.php?view=article&catid=33%3Aprocessos-e-materiais-geologicos&id=117%3Aadiapositivos-de-rochas-sedimentares-classificacao&option=com\\_content](http://www.cientic.com/portal/index.php?view=article&catid=33%3Aprocessos-e-materiais-geologicos&id=117%3Aadiapositivos-de-rochas-sedimentares-classificacao&option=com_content)>. Acesso em: 04/12/2022.
- DEMBICKI, Harry. *Practical petroleum geochemistry for exploration and production*. Elsevier, 2022.

- DOS SANTOS, Elisama Vieira et al. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 14, p. 8432-8441, 2014.
- DUARTE, Inara Faria et al. Mecanismos de remediação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do petróleo utilizando microalgas e cianobactérias com vistas a bioeconomia circular. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 11, p. e512101119954-e512101119954, 2021.
- FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of hazardous materials*, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009.
- GOMES GRADÍSSIMO, Diana; PEREIRA XAVIER, Luciana; VALADARES SANTOS, Agenor. Cyanobacterial polyhydroxyalkanoates: A sustainable alternative in circular economy. *Molecules*, v. 25, n. 18, p. 4331, 2020.
- KUMAR, B. NAGA PAVAN; MAHABOBI, S.; SATYAM, S. Cyanobacteria: a potential natural source for drug discovery and bioremediation. *J. Ind. Pollut. Control*, v. 32, p. 508-517, 2016.
- FERRAZZO, Suéllen Tonatto et al. Métodos físicos e químicos para o tratamento de efluentes. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 5, n. 11, p. 833-847, 2018.
- MASTROPETROS, Savvas Giannis et al. Biopolymers production from microalgae and cyanobacteria cultivated in wastewater: Recent advances. *Biotechnology Advances*, p. 107999, 2022.
- MILANI, Edison José et al. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18, p. 352-396, 2000.
- RENUKA, N. et al. Phycoremediation of wastewaters: a synergistic approach using microalgae for bioremediation and biomass generation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 4, p. 1443-1460, 2015.
- THOMAS, José Eduardo. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
- WALTERS, Clifford C. The origin of petroleum. In: *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, New York, NY, 2006. p. 79-101.

#### LEGISLAÇÃO

Dec.-Lei n 345/95 de 26 de Junho

Despacho 45/7.

# **AVALIAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS UTILIZANDO FORAMINÍFEROS COMO BIOINDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS NA REGIÃO ESTUARINA DO RIO SUBAÉ/BA**

**Poliana de Almeida Guimarães**

*Universidade Federal Da Bahia – UFBA Email: [Poliana.Guimaraes@Ufba.Br](mailto:Poliana.Guimaraes@Ufba.Br)*

*Orientadora: Profa. Dra. Simone Souza de Moraes*

## **RESUMO**

Os Foraminíferos Bentônicos são excelentes bioindicadores de variações ambientais causadas por fatores geogênicos ou antropogênicos. Esses organismos são utilizados como bioindicadores de estresse ambiental e na caracterização e biomonitoramento de regiões estuarinas. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a contaminação por metais no estuário do Rio Subaé, localizado na área Norte da Baía de Todos os Santos. O trabalho pretende utilizar os foraminíferos bentônicos (vivos e mortos) presentes nos sedimentos ao longo do estuário e correlacionar com a concentração dos metais potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn). Para isso, serão realizadas duas amostragens, uma no período chuvoso e uma no período de estiagem. Para cada campanha, 15 amostras de sedimento superficial de fundo serão coletadas com uma draga tipo Van Veen, sendo dois grupos de amostras: um destinado ao estudo dos foraminíferos e outro às análises granulométricas e geoquímicas do sedimento. Para cada ponto, será avaliado os parâmetros físico-químicos utilizando uma sonda multiparâmetro. Nas análises de foraminíferos serão utilizados os procedimentos de lavagem, flotação, triagem e determinação das espécies. A determinação da concentração dos metais será utilizando a Digestão em Micro-ondas. Análises estatística dos dados dos Foraminíferos Bentônicos serão utilizados, sendo eles os Índices de anormalidade foraminifera (FAI), a abundância relativa e a frequência de ocorrência e a análise para os metais, os valores de referência serão da portaria do CONAMA. A correlação entre a distribuição dos foraminíferos e as variáveis ambientais será realizada com a reunião dos resultados faunísticos aos dados dos parâmetros físico químicos, granulométricos e geoquímicos para a elaboração de uma matriz de dados.

**Palavras-Chave:** foraminíferos; Rio Subaé; Metais; Estuário; Sedimentos.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os sedimentos dos estuários funcionam como grandes filtros para a extração de poluentes, excesso de nutrientes e dejetos transportados do esgoto municipal e industrial para o interior e escoamento de águas. Isso ocorre porque sedimentos coesivos (capazes de flocular entre si, <20–30 µm de tamanho) têm propriedades que os sedimentos mais grosseiros e não coesivos não têm (a lama, por exemplo, é feita de partículas <62,5 µm ou 1/16 mm de diâmetro e areia de partículas entre 62,5 µm e 2 mm de diâmetro), ou seja, podem aderir e formar agregados, que são amplamente espalhados em estuários e ambientes costeiros (OUILLO, 2018). E de acordo com estudos ambientais, os metais pesados são considerados substâncias potencialmente nocivas, principalmente quando são liberadas pela atividade antrópica, apresentando risco ao meio ambiente e à saúde humana (ALHARBI et al., 2019; TANG et al., 2022). Os metais são uma preocupação em relação à poluição nos ecossistemas aquáticos devido à sua persistência, bioacumulação e toxicidade ambiental. Corpos aquáticos, por exemplo, reservatórios, rios, estuários e ambientes costeiros, zonas úmidas, e lagos, recebem vestígios de metais em águas residuais inadequadamente tratadas ou não tratadas de fontes agrícolas, domésticas e industriais. (TAVERA et al, 2022). Além disso, a indústria do petróleo, a urbanização e o turismo também produzem grandes

quantidades de resíduos e esgotos contendo poluentes orgânicos, nutrientes, patógenos, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) e metais (WILLIAMS, 1996; FRONTALINI e COCCIONI, 2011; SUOKHRIE et al., 2017). Esses poluentes podem ser descarregados na água doce a partir de fontes naturais ou antropogênicas e sua deposição ocorre principalmente em sedimentos por adsorção, hidrólise e co-precipitação (ALMEIDA et al., 2020; WARDHANI et al., 2017). Portanto, compreender os processos que estão atrelados a contaminação ambiental e a esses sedimentos vem apresentando cada vez mais importância em análises e avaliações de riscos ecológicos por contaminantes em sedimentos e possíveis estratégias para a recuperação de áreas contaminadas.

Como um constituinte essencial em ambientes fluviais e estuarinos, os sedimentos são uma fonte e um sumidouro de metais residuais. Os metais que entram em rios e estuários se depositam rapidamente no sedimento e são muito mais concentrados do que no corpo d'água de rios, estuarinos ou sistemas costeiros. Quando ocorre alteração do estado hidrológico ou físico-químico, vestígios de metais no sedimento podem ressuspender ou dessorver para resultar em poluição secundária no corpo d'água. (TAVERA et al, 2022). Todavia, o acúmulo de metais no sedimento influencia diretamente os organismos bentônicos. Metais em sedimentos também afetam muitos outros organismos através da cadeia alimentar e ameaçam o ambiente aquático. Assim, é necessário avaliar a acumulação e distribuição desses elementos em sedimentos (EBENEZER et al, 2022). Os efeitos em organismos, populações e comunidades individuais podem ser originados por um único estressor ou pela combinação de vários estressores (CARRIER-BELLEAU et al, 2021). E como os poluentes acumulam-se nos organismos marinhos, dependendo da sua biodisponibilidade, propriedades químicas e fisiologia animal, os efeitos nocivos são amplamente documentados e, dependendo do poluente, afetam o metabolismo, o sistema imunológico, a reprodução e o desenvolvimento larval (WEISS, 2014).

Os foraminíferos bentônicos são considerados meiofauna e são um dos mais diversos e amplamente distribuídos de organismos unicelulares nos oceanos (MURRAY, 2006; SENGUPTA, 1999). Esses organismos desempenham um papel fundamental no funcionamento do ambiente bentônico, contribuindo ativamente para a bioturbação, ventilação do fundo do mar e destino da matéria orgânica (GROSS, 2002). Devido a sua adaptação ao ambiente, seu curto ciclo de vida e sua testa biomineralizada, os foraminíferos se tornam indicadores sensíveis das condições ambientais, incluindo alterações naturais e antrópicas (MURRAY, 2006). Em ambientes intocados, os foraminíferos são afetados por parâmetros como temperatura, salinidade, pH, disponibilidade de nutrientes, substrato de fundo e oxigênio (MURRAY, 2006). Já para os estressores antropogênicos incluem, entre outros, metais e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e enriquecimento da matéria (SHARIFI et al., 1991; SCOTT et al., 2001; MURRAY, 2006, YE, 2021). Os ciclos reprodutivos dos foraminíferos são curtos (de algumas semanas-meses) e portanto, sua resposta às mudanças ambientais é rápida (KRAMER E BOTTERWEG, 1991). Sendo assim, mudanças na estrutura de suas comunidades têm sido amplamente utilizadas como uma ferramenta para ajudar na interpretação e reconstrução de ambientes modernos e antigos (TAVERA, 2023). Uma vantagem adicional dos foraminíferos é seu alto potencial de preservação no registro de sedimentos e a abundância de suas testas que fornecem informações comparativas para avaliar mudanças ambientais ao longo do tempo (FRONTALINI E COCCIONI, 2008). As respostas ao estresse ambiental têm sido usadas há mais de 60 anos como indicadores para caracterização e monitoramento de sistemas costeiros impactados antropogenicamente (TAVERA, 2023). Assim, esses microrganismos são considerados um dos grupos com maior sensibilidade à deterioração dos ambientes costeiros (CAPOTONDI et al., 2015), Isso torna esses organismos um excelente modelo de estudo para avaliar os efeitos do estresse ambiental na biota, antes que esses efeitos negativos sejam evidenciados em organismos mais complexos (invertebrados e vertebrados). (TAVERA, 2023). A área de estudo corresponde bacia hidrográfica do rio Subaé, está localizado na região do Recôncavo Baiano, com 652 km<sup>2</sup> de área de drenagem, contemplando desde a nascente do rio Subaé, onde se encontra um bairro periférico do município de Feira de Santana, formando uma região de lagoas e atravessando as cidades de São Gonçalo dos Campos, Amélia Rodrigues, Santo Amaro da Purificação e São Francisco do Conde até desaguar na Baía de Todos os Santos. Durante o seu percurso, o rio Subaé recebe contribuições dos rios Serji, Serji-Mirim, Traripe, da Serra e do Macaco (HATJE et al., 2006). O Rio Subaé é local de estudo para muitos trabalhos devido ao histórico de contaminação, sendo ele, considerado como

um dos rios mais contaminados do Estado da Bahia (CRA, 2001; HATJE et al., 2006; HATJE E DE ANDRADE, 2009). Este estudo pretende avaliar a biogeoquímica dos sedimentos superficiais da zona estuarina do Rio Subaé com base na resposta dos Bioindicadores: Foraminíferos Bentônicos aos estressores ambientais causados por contaminação por metais.

## 2. METODOLOGIA

A área de estudo corresponde a área estuarina do Rio Subaé localizado no estado da Bahia, no Recôncavo Baiano. A metodologia que será utilizada para a realização deste trabalho será dividida em Campo, onde as amostras serão coletadas e em procedimentos de laboratório. As análises serão realizadas no LEPETRO e no Laboratório do grupo de estudos de foraminíferos (LGEF).

### 2.1. Atividade de Campo: área de estudo e amostragem

Serão realizadas duas campanhas de amostragem - uma na estação considerada chuvosa e a outra no período de estiagem – nas quais 15 amostras de sedimento superficial (0 - 10cm) de fundo do canal estuarino do rio Subaé/BA. O georreferenciamento das estações de coleta vão ser realizados por meio de um GPS (Geographic Positioning System), e os dados de parâmetros físico-químicos, como potencial hidrogeniônico (*pH*), potencial redox (*Eh*), temperatura e salinidade, vão ser determinados usando uma sonda de multiparâmetro HANNA. Para a amostragem, o sedimento de fundo será coletado por uma draga do tipo Van Veen. Dois grupos de amostras serão coletadas; uma destinada ao estudo dos foraminíferos e a outra para as análises granulométricas e geoquímicas do sedimento. As amostras do primeiro grupo serão armazenadas em frascos plásticos com tampa rosqueada, onde será adicionado o corante rosa bengala diluído em álcool 70% para fixação dos organismos capturados vivos (corados) no ato da coleta, sendo mantidas refrigeradas até a análise. Para o segundo grupo de amostras, a coleta será realizada com utensílios de plástico para evitar contaminação da amostra. O sedimento será armazenado em saco plástico e refrigerado (4 °C) até o momento da análise.

### 2.2. Análises de Laboratório

#### 2.2.1. Análise de Metais

As amostras destinadas à análise de metais passarão por particionamento e liofilização. Serão realizadas análise granulométrica, determinação de carbono orgânico total, enxofre total, nitrogênio total e digestão das amostras de sedimento e determinação de elementos químicos potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn). A determinação será realizada por meio da digestão em micro-ondas. Para as análises dos dados, os dados de valor de referência será o do CONAMA 454, publicada em 8 de novembro de 2012, que regulamenta as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para as atividades de dragagem a serem realizadas em território nacional, além de incluir o planejamento da disposição final do sedimento e o Plano de Amostragem para caracterização do sedimento a ser dragado, revogando as Resoluções CONAMA n° 344/04 e n° 421/10. A resolução possui como modelo a legislação canadense (Canadian Sediment Quality Guidelines 21 for the Protection of Aquatic Life) desenvolvida pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) (BRASIL, 2012).

### 2.2.2. Análise de Foraminíferos

As amostras destinadas ao estudo dos foraminíferos serão lavadas sob água corrente e após lavagem serão levadas para a estufa a 60°C. Após a secagem, cerca de 3g do sedimento será colocado em béqueres de vidro, onde será adicionado Tricloroetileno para a separação das testas do sedimento por flotação. Em seguida, o sobrenadante será colocado em papel filtro e deixado na estufa por aproximadamente 5 minutos para secagem. No Laboratório do Grupo de Estudos de Foraminíferos - LGEF, com o auxílio de estereomicroscópio, as testas serão retiradas do papel de filtro e fixadas com cola orgânica em lâminas de Franke. A identificação será feita com base em literatura especializada. Para as análises dos resultados da fauna de foraminíferos, serão calculadas a abundância relativa e a frequência de ocorrência e com base em Dajoz (1983), as seguintes classes: principal (abundâncias >5%), acessória (4,9-1%) e traço (<1); e constante (ocorrências >50%), acessória (49-25%) e acidental (<24%). (CLARKE; WARWICK, 2001). Para o estabelecimento da correlação entre a distribuição dos foraminíferos e as variáveis ambientais, os resultados faunísticos serão reunidos aos dados dos parâmetros físico químicos, granulométricos e geoquímicos para a elaboração de uma matriz de dados.

### 3. CONCLUSÕES

Avaliar as concentrações de compostos metálicos é de fundamental importância, pois dependendo do teor do elemento, ele pode apresentar sérios risco ao ecossistema e a saúde humana. Os sedimentos de estuários recebem diversos contaminantes, e os bioindicadores auxiliam no monitoramento ambiental e nas análises geoquímicas desse ecossistema. Os foraminíferos bentônicos já são amplamente utilizados como bioindicadores de estressores ambientais e a resposta desses organismos à contaminação por metais em sedimentos pode trazer resultados que favoreçam avaliação ambiental da Região Estuarina do Rio Subaé.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Federal da Bahia (UFBA), Instituto de Geociências (UFBA), Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO e ao LEPETRO, ao LGEF e a CAPES.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brasil. Resolução CONAMA No 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília, DF: Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA); 2012.
- Capotondi, L., Bergami, C., Orsini, G., Ravaioli, M., Colantoni, P., Galeotti, S., 2015. Benthic foraminifera for environmental monitoring: a case study in the central Adriatic continental shelf. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 6034–6049.
- Capotondi, L., Bergami, C., Orsini, G., Ravaioli, M., Colantoni, P., Galeotti, S., 2015. Benthic foraminifera for environmental monitoring: a case study in the central Adriatic continental shelf. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 6034–6049.
- Carrier–Belleau, C., Drolet, D., McKindsey, C.W., Archambault, P., 2021. Environmental stressors, complex interactions and marine benthic communities' responses. *Sci. Rep.* 11, 4194.

- CLARKE, K.R.; WARWICK, R.M. Change in marine communities: An Approach to Statistical Analysis and Interpretation. 2nd ed. [s.l.]: Plymouth Marine Laboratory, 2001. 172p.
- Frontalini, F., Coccioni, R., 2008. Benthic foraminifera for heavy metal pollution monitoring: a case study from the central Adriatic Sea coast of Italy. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 76, 404–417.
- Frontalini, F., Nardelli, M.P., Curzi, D., Martín-González, A., Sabbatini, A., Negri, A., Losada, M., Gobbi, P., Coccioni, R., Bernhard, J., 2018. Benthic foraminiferal ultrastructural alteration induced by heavy metals. *Mar. Micropaleontol.* 138, 83–89.
- Hatje, V., Barros, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios (2012) *Marine Pollution Bulletin*, 64 (11), pp. 2603-2614.
- ISABEL HONORATA DE SOUZA AZEVEDO . Caracterização biogeoquímica com base em foraminíferos parásitos: Avaliação ambiental dos estuários e zonas de manguezal. 1. ed. Beau Bassin: Nova Edições Acadêmicas, 2018. v. 1. 140p .
- J. Murray 2006. Ecology and Applications of Benthic Foraminifera. xi 426 pp. Cambridge, New York, Melbourne: Cambridge University Press. Price £80.00, US \$150.00 (hard covers). ISBN 9780 521 82839 0. *Geological Magazine*, 145(4), 600-601.
- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U., 1995. Bioaccumulation of polycyclic aromatic Hydrocarbons by marine organisms. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 143, 79–165.
- OUILLO, S. Why and how do we study sediment transport? Focus on coastal zones and ongoing methods. *Water* 10 (2018) 390-424.
- Suokhrie, T., Saraswat, R., Nigam, R., 2017. Foraminifera as Bio-Indicators of Pollution A Review of Research over the Last Decade. *Micropaleontology and its Applications* Scientific Publishers, India, pp. 265–284
- Tavera Martínez, L., Marchant, M., Urbina, M. Are physiological responses in foraminifera reliable environmental stress bioindicators? A systematic review (2023) *Environmental Research*, 216, art. no. 114515, .
- Wang, S.V., Wrede, A., Tremblay, N., Beermann, J. Low-frequency noise pollution impairs burrowing activities of marine benthic invertebrates (2022) *Environmental Pollution*, 310, art. no. 119899, .
- Weis, J.S., 2014. Introduction to marine pollution. In: *Physiological, Developmental and Behavioral Effects of Marine Pollution*. Springer, Dordrecht.
- Williams, C., 1996. Combating marine pollution from land-based activities: Australian initiatives. *Ocean Coast Manag.* 33 (1–3), 87–112.



# FITORREMEDIÇÃO NO TRATAMENTO DE SEDIMENTO DE MANGUEZAL CONTAMINADO POR COMPONENTES DO PETRÓLEO

Samantha Alves Moura Costa

Universidade Federal da Bahia; [samamc.bio@gmail.com](mailto:samamc.bio@gmail.com)

Orientador: Fábio Alexandre CHINALIA.; [chinalia@hotmail.com](mailto:chinalia@hotmail.com)

## RESUMO

Devido a utilização do petróleo como maior fonte de energia mundial, há uma maior probabilidade de acidentes, principalmente no ambiente marinho. Quando o óleo alcança ecossistemas como manguezais, os impactos negativos são enormes, levando à contaminação dos organismos e riscos à saúde humana, influenciando também nas questões socioeconômicas. Dessa forma, é de grande relevância técnicas para remediar áreas que são contaminadas com petróleo para minimizar e/ou eliminar os danos causados. Os processos de biorremediação, têm se destacado como uma solução efetiva para limpeza de ambientes contaminados por petróleo. Assim, esse projeto visa o aperfeiçoamento de uma tecnologia que consistirá na aplicação simultânea dos métodos de fitorremediação e biorremediação intrínseca (*ex situ*) para avaliar o potencial fitorremediador da *Laguncularia racemosa* L. (MANGUE-BRANCO) em sedimentos de manguezais impactados por petróleo. Será montando um experimento com unidades de simulação onde será coletado e caracterizado física e biogeoquimicamente sedimentos que serão contaminados com óleo bruto de característica geoquímica conhecida, será monitorado o comportamento da espécie vegetal durante 90 dias através de análises químicas das concentrações de metais e hidrocarbonetos do petróleo. Espera-se a confirmação da espécie *Laguncularia racemosa* L. e microbiota associada tenham capacidade de remediação das amostras de sedimento coletadas em manguezais contaminados por atividades de indústrias petrolíferas, contribuindo na recuperação de sedimento de manguezais impactados.

**Palavras-chave:** descontaminação, sedimento, hidrocarbonetos de petróleo, biorremediação, mangue-branco.

## 9 INTRODUÇÃO

O petróleo tornou-se uma importante fonte de energia em nossa vida. O enorme consumo aumentou o risco de derramamentos acidentais de oleodutos, industriais e tanques de petróleo (ITOPF, 2020). Os hidrocarbonetos de petróleo são essenciais como fonte de energia e, portanto, estão em grande demanda globalmente. A produção, manutenção, armazenamento, exploração, transporte e vazamento acidental de produtos petrolíferos afetam negativamente o meio ambiente e a saúde humana (AHMED E FAKHRUDDIN, 2018).

A degradação de hidrocarbonetos de petróleo é um processo complexo que depende da natureza, composição e concentração dos hidrocarbonetos presentes no meio impactado. Compreende uma série de etapas que envolvem a transformação química e mineralização de contaminantes, através de atividades metabólicas e enzimáticas que se transformam em substâncias menos nocivas e não perigosas que são assimiladas nos ciclos biogeoquímicos (ABBASIAN et al. 2015; MALETIC et al., 2013).

A presença de hidrocarbonetos derivados de petróleo em sedimento de manguezal representa um dos mais relevantes problemas ambientais neste ecossistema, devido, entre outros, à capacidade de biomagnificação destes poluentes na cadeia alimentar. Esta acarreta problemas múltiplos, tais como: riscos à saúde humana, fauna, flora e redução da qualidade, assim como, do valor agregado dos pescados (MOREIRA, 2011).

Diante disso, as estratégias de biorremediação têm emergido como alternativa tecnológica e economicamente viável de remoção de contaminantes do meio ambiente (AL-HAWASH et al., 2018). Uma

das estratégias mais promissoras e economicamente viáveis para remover contaminantes orgânicos do ambiente é a fitorremediação, que é uma tecnologia verde que utiliza plantas e seus microrganismos associados para limpar locais contaminados (Singh e Singh 2017). Essas técnicas apresentam melhor viabilidade econômica, devida seu baixo custo, quando comparado a métodos tradicionais de correção de áreas degradadas, são mais sustentáveis e minimizam o contato com o contaminante (HAIDER, et al., 2021).

Assim, esta pesquisa levanta a hipótese de que a aplicação de fitorremediação usando *Laguncularia racemosa* L. (popularmente conhecida como mangue-branco) e microbiota associada, contribui com a degradação e remoção de diferentes concentrações de hidrocarbonetos do petróleo no sedimento.

Este trabalho tem como objetivo a implementação de um experimento de fitorremediação ex-situ em sedimentos contaminados por petróleo, a fim de avaliar o potencial fitorremediador da *L. racemosa* L. e microrganismos associados, em sedimentos de manguezais impactados por petróleo.

## 10 DESENVOLVIMENTO

O ritmo global de industrialização crescente e o aumento da população resultaram no uso elevado de produtos petrolíferos. Estima-se que o consumo global de produtos petrolíferos é de 100,9 milhões de barris por dia. O petróleo tornou-se uma importante fonte de energia em nossa vida. O enorme consumo aumentou o risco de derramamentos acidentais de oleodutos, industriais e tanques de petróleo (ITOPF, 2020). O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, constituída por compostos orgânicos, óleos e compostos inorgânicos associados, tendo como principal constituinte hidrogênio e carbono, além de outros elementos em menor proporção (LACERDA et al., 2021; TIAB; DONALDSON, 2016).

Acidentes durante o transporte, as operações de perfuração de petróleo e outros motivos contribuem para a contaminação do ambiente marinho por petróleo e seus compostos. Quando os hidrocarbonetos de petróleo entram no ambiente, os componentes passam por uma variedade de processos, como processos físicos abióticos, alterações químicas e biológicas por meio da interação com microrganismos e vias metabólicas conhecidas coletivamente como intemperismo (ABDEL-SHAFFY e MANSOUR, 2016). Em ambiente aquático, os hidrocarbonetos de petróleo tendem a flutuar na superfície e formar películas superficiais finas ou slicks e seu processo de intemperismo inclui espalhamento, evaporação, dissolução, dispersão e emulsificação, enquanto as frações moleculares mais altas se depositam no fundo do ambiente aquático (MISHRA e KUMAR, 2015). A degradação de hidrocarbonetos de petróleo é um processo complexo que depende da natureza, composição e concentração dos hidrocarbonetos presentes no meio impactado. Compreende uma série de etapas que envolvem a transformação química e mineralização de contaminantes, através de atividades metabólicas e enzimáticas que se transformam em substâncias menos nocivas e não perigosas que são assimiladas nos ciclos biogeoquímicos (ABBASIAN et al. 2015; MALETIC et al., 2013).

A poluição ambiental por hidrocarbonetos de petróleo é considerada um dos principais problemas em todo o mundo (CHEEMA et al., 2010; AHMED e FAKHRUDDIN, 2018). Tem impactos devastadores e prejudiciais não apenas na saúde humana, mas também em uma variedade de fatores bióticos no meio ambiente (AGARWAL et al., 2009; UKALSKA-JARUGA et al., 2020). A maioria dos componentes do petróleo foram identificadas como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), e a exposição a esses poluentes tem efeitos carcinogênicos e mutagênicos (VARJANI 2017; SUGANTHI et al., 2018; YAP et al., 2021).

Os manguezais são ecossistemas costeiros situados em regiões tropicais e subtropicais e são caracterizados como ambientes ecótonos por representarem uma zona de transição entre o ambiente marinho e terrestre (LACERDA et al., 2021; LIM, et al., 2016).

O manguezal é constituído por espécies vegetais lenhosas típicas, além de micro e macroalgas, adaptadas à grande amplitude de salinidade e capazes de colonizar o substrato predominantemente lodoso, com baixos teores de oxigênio (QUEIROZ ; CELINO, 2008). O mangue-branco (*Laguncularia racemosa*) tem como principal característica a presença de glândulas não funcionais na base superior do pecíolo vermelho. O sistema radicular do mangue-branco, do tipo radial, é semelhante ao da siriúba (*Avicennia* spp), porém com pneumatóforos menos desenvolvidos e em menor número (ICMBIO,2018).

A capacidade dos manguezais de imobilizar sedimentos e melhorar a qualidade da água nos ecossistemas costeiros está parcialmente relacionada ao seu extenso sistema radicular que pode contribuir com até 60% da biomassa total da planta (WARYSZA, et al., 2021; ADAME, et al., 2017). Estudos mostram que solos com grande quantidade de matéria orgânica como do manguezal têm maior capacidade de retenção de poluentes devido à adsorção do poluente à matéria orgânica o que também acarreta menor acessibilidade destes poluentes pelos microrganismos degradadores que possam estar presentes no solo (KHAN et al., 2018).

Essa característica é por conta destes, serem ambientes de baixa energia, o que dificulta a remoção natural do contaminante; por possuírem um substrato saturando por água, limitando a penetração do óleo, fazendo com que haja a cobertura direta, e conseqüentemente, asfixia e/ou intoxicação da vegetação e de organismos bentônicos. Outro aspecto é o fato de possuírem substrato mole e estarem geralmente localizados em regiões de difícil acesso, dificultando a remoção do contaminante (MMA, 2007).

A contaminação ambiental tem ocorrido lado a lado ao desenvolvimento das grandes cidades. Diversos são os resíduos oriundos das atividades humanas de produção e consumo de insumos em geral, causando desequilíbrios nos ecossistemas naturais e trazendo malefícios para a saúde humana. Isso tem causado muita preocupação e tem elevado o número de pesquisas que buscam formas de atenuar os danos causados pela poluição ambiental. O método de remediação biológica visa biodegradar, biotransformar e/ou remover contaminantes de uma matriz ambiental através da inserção de microrganismos ou plantas com capacidade de metabolizar o contaminante (MOREIRA, et al., 2016). Essas técnicas apresentam melhor viabilidade econômica, devida seu baixo custo, quando comparado a métodos tradicionais de correção de áreas degradadas, são mais sustentáveis e minimizam o contato com o contaminante (HAIDER, et al., 2021).

Alguns projetos objetivando a recuperação de manguezais impactados por petróleo e metais pesados já foram realizados no Brasil. Porém, as tecnologias convencionais de remediação geralmente utilizadas são caras e propiciam a um risco de contaminação secundária quando os contaminantes são tratados de forma inadequada (MOREIRA, 2011). O uso de plantas e populações microbianas rizosféricas associadas para degradar poluentes orgânicos está se tornando um método promissor para remediação de solos poluídos por petróleo (BISHT et al., 2015; GERMAINE et al., 2015; ZHUANG et al., 2007). É uma técnica inovadora que coloca a própria natureza a favor da recuperação do meio ambiente (MOREIRA, 2011).

A rizorremediação é um dos principais mecanismos utilizado pelas plantas no processo de desintoxicação do ambiente, esse processo ocorre através da interação mútua entre a planta e a flora microbiana, os mecanismos de remoção do poluente do solo variam entre as espécies vegetais, porém, a maioria ocorre na região da rizosfera onde a interação simbiótica entre plantas e microrganismos acontece, pois nessa região as plantas fornecem um ambiente ideal para o crescimento dos microrganismos e ao mesmo tempo os microrganismos reduzem a toxicidade do solo e promovendo o crescimento e o metabolismo da planta (OUVRARD, LEGLIZE, MOREL, 2014; WEI, et al., 2021).

## 11 CONCLUSÕES

Com a construção do experimento, visando simular o processo de fitorremediação de sedimento de manguezal com petróleo, sendo inicialmente feita coleta de sedimento, seguindo com monitoramento através de análises físico-químicas e microbiológicas para obtenção de resultados e posterior

interpretação. Ao final deste projeto teremos como principais resultados a possibilidade de confirmar que à espécie *L. racemosa* é eficiente na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, evidenciando a contribuição dos microrganismos associados à rizosfera da *L. racemosa*, na remediação de sedimentos contaminados com petróleo.

Do ponto de vista socioambiental destaca-se a importância do ecossistema manguezal, como uma região de pesca artesanal para as comunidades carentes, sendo também a principal fonte proteica na alimentação, além de afetar a qualidade de vida das pessoas. Desta forma, poderão ser tomadas decisões estratégicas de gestão costeira e perspectivas de remediação para possíveis acidentes petrolíferos na Bahia. E ainda auxiliar na compreensão do comportamento da planta utilizada no estudo, como possível potencial fitorremediador.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professores e colaboradores do Programa De Pós-Graduação Em Geoquímica: Petróleo E Meio Ambiente (POSPETRO), que através das aulas e troca de informações contribuem tão significativamente para o nosso crescimento pessoal e acadêmico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAME, M. F., et al. Mangrove root biomass and the uncertainty of belowground carbon estimations. **Forest Ecology and Management**, [s. l.], v. 403, p. 52-60, 1 nov. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.08.016>

AL-HAWASH, A. B., et al. Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [s.l.], v. 44, n. 2, p. 71–76, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2018.06.001>

HAIDER, F. U., et al. Phytotoxicity of petroleum hydrocarbons: Sources, impacts and remediation strategies. **Environmental Research**, v.197, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111031>

Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBIO). **Atlas dos Manguezais do Brasil**. Brasília, 176 p, 2018.

ITOPF. International Tanker Owners Pollution Federation Limited. London, United Kingdom. Disponível em: <http://www.itopf.com/dispersa.html>. Acesso em: 10 de Jul. 2022.

LACERDA, E. M. C., et al.; Enzymatic processes in oil bioremediation and phytoremediation in mangrove sediments: a review. **Research, Society and Development**. v. 10, n. 11, 2021.

<http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i11.19944>.

MALETIC, S., et al. Potential for anaerobic treatment of polluted sediment. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 9-16, 2018. <https://doi.org/10.2307/3389>

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 221f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. <http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/24701>

## BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM SENDIMENTOS

Taiane Meireles da Silva

*Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente. Instituto de Geociências.*

*[taianemeirelesdasilva@gmail.com](mailto:taianemeirelesdasilva@gmail.com); Orientador: Gisele Mara Hadlich [giselemaraufba@gmail.com](mailto:giselemaraufba@gmail.com)*

### RESUMO

Os manguezais situam-se em regiões estuarinas, são ambientes de transição onde ocorre mistura de água doce continental e água salgada marinha, caracterizados por gradientes físico-químicos de alto valor biológico. Essa característica torna o manguezal um ecossistema mais suscetível aos vazamentos de óleo, pois está sujeito a receber o petróleo originário da costa, ou então por liberação direta consequente das atividades industriais no entorno. Inúmeras atividades antrópicas, diretas ou indiretas podem que podem atingir o manguezal, como desmatamento, aterro, drenagem, assoreamento, extração de madeira, exploração da fauna e poluição, bem como de acidentes ambientais, como vazamentos de óleo decorrentes da petrolífera. Diante disso, o conhecimento das concentrações totais de metais não é suficiente para avaliar o impacto ambiental dos solos contaminados, porque o comportamento dos metais depende das diferentes formas químicas em que se encontram presentes nos sedimentos, que irão determinar a capacidade de mobilização e biodisponibilidade. A determinação da disponibilidade dos metais pode ser realizada por meio de técnicas de extração sequencial, um método difundido e estabelecido para o fracionamento do teor de metais em solos e sedimentos. Diante disso, faz-se necessária a realização de estudos voltados à contaminação dos solos dos manguezais por metais oriundos de óleos e presentes nos sedimentos recém impactados, a exemplo do que aconteceu nos municípios de Jaguaripe e de Salinas da Margarida, utilizando o fracionamento geoquímico de metais nos sedimentos superficiais dos ambientes litorâneos objetivando a determinação da biodisponibilidade de metais traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e nutrientes (N, P, K) nos sedimentos do manguezal do os municípios de Jaguaripe e de Salinas da Margarida, sul do recôncavo baiano distando de Salvador cerca de 270 km.

**Palavras-Chave:** Geoquímica; Metais em sedimentos; BCR.

### 1 INTRODUÇÃO

Os manguezais situam-se em regiões estuarinas, são ambientes de transição onde ocorre mistura de água doce continental e água salgada marinha, caracterizados por gradientes físico-químicos de alto valor biológico (MIL-HOMENS et al., 2014). Estas zonas estão entre os ecossistemas marinhos mais produtivos do mundo e suportam funções essenciais, como participação nos ciclos biogeoquímicos e movimento de nutrientes, proteção da costa, melhoria da qualidade da água, manutenção da biodiversidade e produção biológica (CAEIRO, 2013).

Os solos dos manguezais são originários de sedimentos pelíticos (argila e silte), siltico-arenosos e arenosos. Desenvolvidos a partir de sedimentos marinhos e fluviais com presença de matéria orgânica, ocorrem em regiões de topografia plana na faixa costeira sob a influência constante do mar, sendo classificados segundo a Embrapa (2013), como “solos indiscriminados de mangue”; têm como principais características o elevado teor de sais e matéria orgânica, baixa consistência, condições de anoxia, coloração cinza escuro e textura variando de argilosa a arenosa (ZHANG et al., 2014; ANTIZAR-LADISLAO B, et al., 2015).

Inúmeras atividades antrópicas, diretas ou indiretas podem que podem atingir o manguezal, como desmatamento, aterro, drenagem, assoreamento, extração de madeira, exploração da fauna e poluição, bem como de acidentes ambientais, como vazamentos de óleo decorrentes da petrolífera. Esses eventos são

causados, principalmente, pelas atividades destinadas à produção, como extração, transporte, refino, transformação e utilização (ALENCAR et al., 2016; PINHEIRO et al., 2020).

Vários acidentes envolvendo vazamento de petróleo já foram relatados (MELVILLE et al., 2009; VANE et al., 2009; GIRI et al., 2011b; DUKE, 2016; PUTRANO et al., 2018). Durante a segunda metade do ano de 2019, toneladas de resíduos de petróleo bruto foram detectados na costa brasileira, atingindo todo litoral nordeste e parte do litoral sudeste, chegando a mais de mil localidades diferentes (ESCOBAR, 2019; LOURENÇO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020; BRASIL, 2020).

Alguns metais traço, como cobre, zinco, cobalto e arsênio, são elementos essenciais dos organismos marinhos no ambiente, indispensáveis para atividade fisiológica normal (BHATTACHARYA, 2015). No entanto, metais traço como cádmio e mercúrio, que não possuem funções biológicas essenciais, são tóxicos mesmo em baixas concentrações (ARRUDA, 2009; ZENOBI et al., 2006). O organismo é exposto a esses poluentes da água ou das partículas e então os acumula no corpo (YIN et al., 2016).

Conhecer a forma química ou a fração geoquímica ao qual o metal se encontra ligado nos solos é essencial para avaliar tanto a origem quanto o potencial risco tóxico que o metal representa para as espécies aquáticas. Quando aliadas às propriedades intrínsecas do metal, as mudanças nas condições ambientais, como pH e teor de matéria orgânica, podem fazer com que estes metais sejam transferidos ou mobilizados entre solos e águas marinhas sobrejacentes, e alterarem os processos de partição geoquímica que são importantes para avaliar o impacto potencial sobre a biota aquática, como, por exemplo, alterar a mobilidade geoquímica e/ou a biodisponibilidade dos metais nos solos (DUODU; GOONETILLEKE; AYOKO, 2017; GAO et al., 2018).

A determinação da disponibilidade dos metais pode ser realizada por meio de técnicas de extração sequencial (Li; Cai, 2015; Maia, 2017), um método difundido e estabelecido para o fracionamento do teor de metais em solos e sedimentos (Nemati et al., 2011). Essa técnica consiste na aplicação de reagentes para uma série de extrações contínuas em amostras de solo ou sedimentos, determina as formas físico-químicas individuais de um elemento químico em cada fração em que o metal está ligado, que, somadas as frações, formam a concentração total do elemento em uma dada amostra ambiental (SARKAR et al., 2014).

O fracionamento químico pelo método *Community Bureau of Reference*, conhecido por BCR, tem ganhado destaque por otimizar e reduzir o número de etapas do processo de extração, nas frações aos quais estão ligadas à elementos químicos de interesse, como metais, principalmente para análise de contaminantes em solos e sedimentos de manguezal (ELTURK et al., 2018; HU et al., 2021; THANH-NHO et al., 2019).

Diante disso, faz-se necessária a realização de estudos voltados à contaminação dos solos dos manguezais por metais oriundos de óleos e presentes nos sedimentos recém impactados, a exemplo do que aconteceu no manguezal da localidade de Jaguaripe e de Salinas da Margarida utilizando o fracionamento geoquímico de metais nos sedimentos superficiais dos ambientes litorâneos com ênfase na distribuição de metais traço (Dd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e nutrientes (N, P, K).

## 2 OBJETIVO GERAL

Determinar a biodisponibilidade de metais traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) e nutrientes (N, P, K) nos sedimentos do manguezal dos municípios de Jaguaripe e de Salinas da Margarida

### 2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar os solos de manguezais por meio de parâmetros físicos e químicos: granulometria, carbono orgânico total (COT), pH, nutrientes e metais traço nos solos coletados no manguezal dos municípios de Jaguaripe e de Salinas da Margarida
- Aplicar o método de extração sequencial BCR nas amostras.

## 3 MATERIAL E METODOS

A metodologia foi iniciada por meio de pesquisa bibliográfica relacionada ao tema central. A mesma teve como objetivo aprofundar o conhecimento sobre o tema e sobre a complexidade do mesmo abordando assuntos pertinentes a temática.

### 3.1 Procedimentos Laboratoriais

As análises químicas para detecção de metais nos sedimentos coletados, serão realizadas no LEPETRO/IGEO/UFBA. Os metais analisados neste trabalho serão: Ca, Fe, Zn, Cu, Ni, Mg, Mn, Na, P e Mo (essenciais) e Al, Cd, Pb e V (não essenciais).

**Quadro 1** – Técnicas empregadas para as análises de parâmetros físicos e químicos das amostras de sedimento

PARÂMETROS	ANÁLISES/DETERMINAÇÃO
<b>GRANULOMETRIA</b>	Pré-tratamento, seguindo a Embrapa (1997). Determinação de análise das partículas por difração a laser (Modelo Cilas 1064). Classificação das amostras em frações: areia, silte e argila. (FOLK, et al)
<b>NITROGENIO TOTAL-N</b>	Analisador de Nitrogênio total Leco C-144.
<b>FÓSFORO ASSIMILÁVEL-P</b>	Utilização do método Grasshoff et al. (1973) e Aspilla (1976) e leitura realizada por Espectometria de Absorção molecular, modelo CARY 60- UV.
<b>CARBONO ORGÂNICO</b>	Descarbonatação realizada com a adição de HCl na amostra peneirada na fração 0,80 mm e quantificação do valor dada pelo analisador de carbono Leco C-144.
<b>pH, Eh, CONDUTIVIDADE</b>	Seguindo a metodologia Embrapa (1997), e leitura realizada com o pHmetro(modelo CONDER METER D-54) calibrado com soluções tampão com pH 4,0 e 7,0.
<b>SALINIDADE</b>	Leitura realizada no refratômetro HAND REFRACTOMETER, modelo ATAGO S/Mill-E.

Fonte: Autora (2022)

Para a realização da extração sequencial pelo método BCR-701 serão utilizados os seguintes reagentes: ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), cloridrato de hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH.HCl), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e acetato de amônio (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>), que estão descritas no quadro 3. A metodologia adotada para o fracionamento por extração sequencial, em três fases, mais a fase residual, foi desenvolvida pelo “BCR.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

É de suma importância a preservação dos manguezais, uma vez que eles têm um valor biológico para a natureza. Eles vêm sofrendo com o crescimento das atividades antrópicas, diretas ou indiretas como desmatamento, aterro, drenagem, assoreamento, extração de madeira, exploração da fauna e poluição, bem como de acidentes ambientais, como vazamentos de óleo decorrentes da petrolífera.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal da Bahia pela oportunidade de participar do Programa de pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, em especial ao LEPETRO, por disponibilizar materiais e equipamentos para a execução das análises e a CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERENCIAS

- BHATTACHARYA, Bhaskar Deb et al. Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: a multivariate approach. *Journal of Cleaner Production*, v. 96, p. 233-243, 2015
- CHAPMAN, P. M.; WANG, F.; CAEIRO, S. S. Assessing and managing sediment contamination in transitional waters. *Environment International*, [s.l.], v. 55, p.71-91, maio 2013.
- ESCOBAR, H. Mystery oil spill threatens marine sanctuary in Brazil. *Science*, v. 366, n. 6466, p. 672, 2019. DOI: 10.1126/science.366.6466.672

- ELTURK, M. et al. Evaluation of heavy metals and environmental risk assessment in the Mangrove Forest of Kuala Selangor estuary, Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 1–9, 1 nov. 2018.
- DUODU, G. O.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l], v. 117, n. 1-2, p. 523-531, abr. 2017.
- MELVILLE, F.; ANDERSEN, L. E.; JOLLEY, D. F. The Gladstone (Australia) oil spill – Impacts on intertidal 33reas: Baseline and six months post-spill. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, p. 263-271, 2009. DOI:10.1016/j.marpolbul.2008.09.022.
- NEMATI, K. et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 402–410, 15 ago. 2011.
- SARKAR, S. K. et al. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments. **Environmental Risk Assessment of Soil Contamination**, 2014.
- Zhang ZW, Xu XR, Sun YX, Yu S, Chen YS, Peng JX. Heavy metal and organic contaminants in mangrove ecosystems of China: a review. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2014 Oct;21(20):11938-50. doi: 10.1007/s11356-014-3100-8. Epub 2014 Jun 18. PMID: 24938806



## DETALHAMENTO DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO URBANO: METAIS-TRAÇOS EM SANTO AMARO, BAHIA.

Victor Benjamim Victor

Universidade Federal da Bahia, [victor.valane@gmail.com](mailto:victor.valane@gmail.com)

Orientadores: Gisele Mara Hadlich; Thomas Vicent Gloaguen

### RESUMO

O objetivo principal deste estudo visa detalhar a contaminação por metais nas áreas mais impactadas pela indústria de processamento de chumbo no município de Santo Amaro, Recôncavo Baiano, Brasil”, através de uma análise espacial utilizando técnicas de Espectrometria por Fluorescência de Raio X (XRF), que vem se estabelecendo como mais vantajosa que as demais, por aumentar a velocidade com a qual as análises ficam prontas. Após isso serão submetidas em uma análise geoestatística e técnicas de extração sequencial de BCR, que fornecerá informações detalhadas sobre a origem, o modo de ocorrência, disponibilidade, mobilização e transporte dos elementos potencialmente tóxicos em diferentes frações (troçável, redutível, oxidável e residual). O foco será as concentrações de 11 metais: magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), alumínio (Al) silício (Si), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), os três últimos considerados metais traço, e um Semi-metal, o Arsênio (As). Para a realização deste, foram definidos 60 pontos aleatórios de coleta, a partir do método do hipercubo latino condicionado no *software* R, usando algumas covariáveis ambientais buscando maior representatividade das características ambientais, as amostras de solo coletadas em duas profundidades de solo 0-5 e de 5 -20 cm. Para a realização das análises estatísticas descritiva e espacial, análise variográfica e geração dos mapas das estimativas totais, será utilizado *ArcGIS* o *software* R.

**Palavras-chave:** Metais-Traço; Solo; Mapeamento; Disponibilidade; Santo Amaro-BA.

### 12 INTRODUÇÃO

No mundo é crescente a problemática de casos de contaminação ambiental envolvendo metais. Esses elementos são definidos como potencialmente tóxicos para os ecossistemas naturais e para a saúde humana, pois eles persistem por muito tempo no meio ambiente natural, devido a sua baixa ou nenhuma degradabilidade e acumulam-se ao longo da cadeia alimentar (KIM et al., 2015). Segundo Ferreira et al., (2020), o tema vem ganhando destaque nas últimas três décadas, em diversos países industrializados, sobretudo nos Estados Unidos e na Europa. No Brasil, um dos registros foi a contaminação ambiental registrada com metais, que ocorreu no Estado da Bahia, onde uma indústria de extração de chumbo denominada COBRAC - Companhia Brasileira de Chumbo, de propriedade da multinacional Peñarroya, que posteriormente passaria a se chamar PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., produzia ligas de chumbo no município de Santo Amaro, durante o período de 1960 a 1993, que gerou um grande passivo ambiental prejudicial não só ao ambiente, mas também à saúde de muitos habitantes da cidade (ANDRADE; MORAES, 2013).

Estima-se que a COBRAC e a PLUMBUM produziram durante o processo cerca de 490.000 toneladas de escória enriquecida em metais pesados, principalmente, chumbo, cádmio, zinco, cobre e arsênio, sendo que uma quantidade não estimada de escória foi utilizada na pavimentação de áreas públicas e privadas, além de efluentes líquidos do processo metalúrgico jogados diretamente no rio Subaé (BRASIL, 2003).

O problema da contaminação de Santo Amaro foi investigado em diversos ecossistemas há quase 40 anos por cientistas ao longo dos anos, tentando entender o problema e propor soluções. Estudos recentes feitos por Santos et al (2022) mostram que a contaminação do solo de Santo Amaro na Bahia por metais tóxicos, mesmo após 28 anos de encerramento das atividades da Plumbum, consiste em um grave problema ambiental presente na vida de muitas pessoas que residem, principalmente, em áreas próximas à metalúrgica.

Diferentes escalas de trabalho e técnicas tem sido empregadas para a determinação quantitativa de elementos traço nas mais diversas matrizes ambientais, dentre essas, destacam-se: a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com forno de grafite, (ETAAS ou GFAAS), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HGAAS), a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS), a espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo (ICP-MS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo (ICP-OES) (SKOOG et al., 2002).

Essas técnicas em si exigem o pré-tratamento das amostras através da digestão ácida, o que leva tempo e pode ocasionar contaminação durante esse processo. Então foi desenvolvida a técnica da Espectrometria

por Fluorescência de Raio X (XRF), que vem se estabelecendo como uma das mais vantajosa, por aumentar a velocidade com a qual as análises ficam prontas, diminuindo a geração de resíduos, custos das análises, ensaios não destrutivos, requerendo uma preparação mais simplificada das amostras e seu aparelho ser portátil. Mesmo assim, a determinação da concentração total em solos não é um indicador particularmente útil para distinguir os metais de origem natural e antropogênica presentes nos solos ou sedimentos. Nesse sentido, houve necessidade de analisar as diferentes frações do solo, pois a dinâmica entre as diferentes frações geoquímicas é o alicerce fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de liberação dos metais no meio, sendo complementares as análises das análises físico químicas. Daí a importância de determinar não somente seu teor total, mas sua concentração nas frações geoquímicas do solo ou do sedimento (KARBASSI *et al.* 2010).

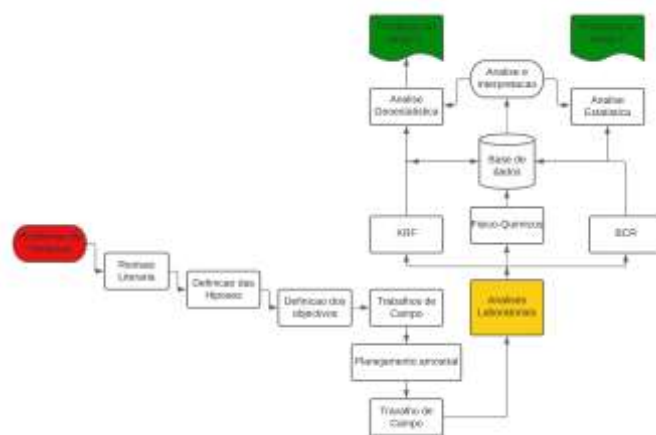
Na tua dissertação, Michelle Santos Monte Nero, dita que o fator de contaminação indica que 62% da área do município está de moderadamente a altamente contaminada por Pb nas diversas profundidades amostrais de solo, restando não contaminados apenas alguns locais mais altos e distantes da fábrica onde predominam os Latossolos e Argissolos Amarelos derivados das Coberturas Detrito-Lateríticas e da Formação Barreiras e Neossolos derivados dos Depósitos Flúvio-Lagunares, não existe nenhum trabalho que objetive a caracterizar e mapear a extensão da disseminação dos contaminantes na região ditada como mais contaminadas, em nível de detalhamento (NERO, 2020). Deste modo, a escassez e até a inexistência de dados em escala semidetalhada da contaminação dos metais traços e a sua disponibilidade, impulsionou a presente proposta de pesquisa que visara dar continuidade aos estudos já realizados por Nero (2020), de forma caracterizar e mapear detalhadamente a ocorrência e disponibilidade do metais traços com maior número de amostras de solo nas áreas mais contaminadas por chumbo (Pb) no município de Santo Amaro, podendo-se deste modo, contribuir em múltiplos sectores para a melhor organização e ocupação do espaço urbano em Santo Amaro.

## MATERIAL E MÉTODOS

O recorte espacial deste trabalho foi realizado com auxílio do mapeamento feito por Nero (2020), na qual a área insere-se junto ao município de Santo Amaro, município esse localizado no Recôncavo Baiano, a área encontra-se nos vértices com coordenadas 12°31'12"S, 12°33'48"S e 38°42'12"O, 38°44'49" O. O município é margeado pela Baía de Todos-os-Santos desde a foz do rio Subaé, na cidade de Santo Amaro, até o limite com o município de Saubara, ao sul. Fica a 79 km de distância de Salvador.

O município de Santo Amaro possui 492 km<sup>2</sup> de área total, com uma população de aproximadamente 57.800 habitantes e é dividido político administrativamente em três principais distritos: Campinhos, que está localizado ao norte do município; Santo Amaro localizado na parte central; e Acupe, localizado ao sul do município.

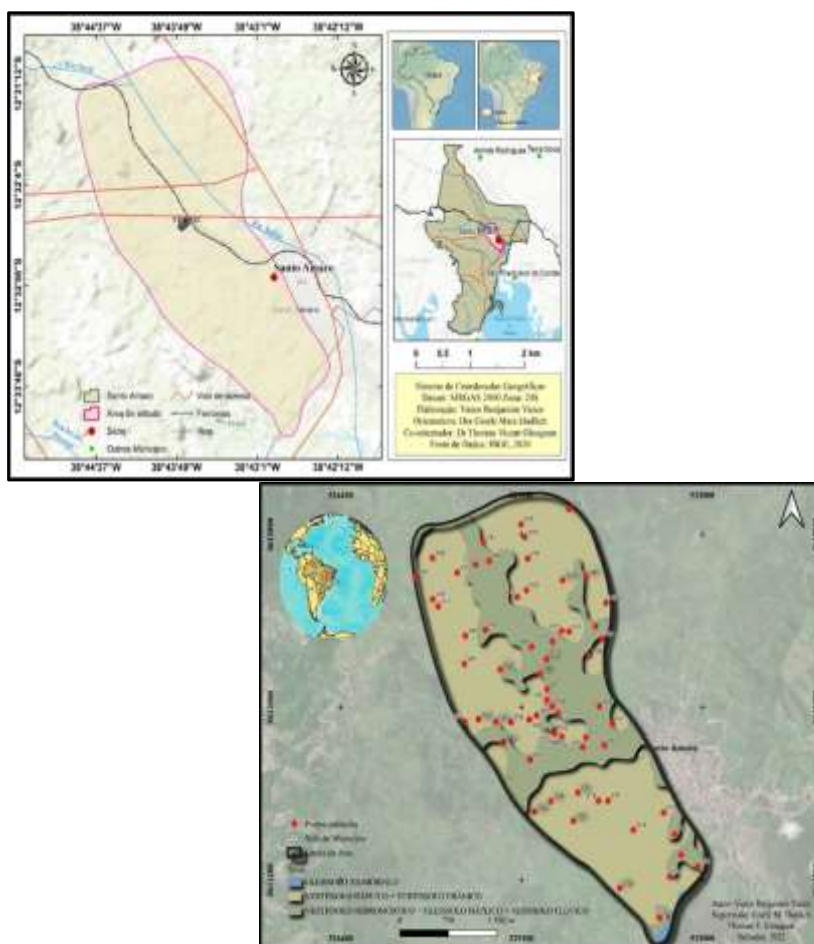
Para atingir o objetivo da presente pesquisa, diversas etapas vem sendo/estão sendo realizada, a figura abaixo, mostra o fluxograma simplificado da pesquisa:



**Figura 1:** Fluxograma simplificado do trabalho

### Processo de amostragem e coleta das amostras

As amostras foram coletadas obedecendo a configuração da malha de amostragem pré-definida. Nessa fase foram coletadas 60 amostras nos diferentes horizontes de solo, amostras em quantidades suficientes no perímetro da área pré-definida, nas profundidades variando de 0-5 e 5-20 cm, com o auxílio de um trado manual inoxidável como preconizado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (LEMOS & SANTOS, 1996), as amostras foram catalogadas e georreferenciadas por um GPS da marca GARMIN.



**Figura 2:** Recorte espacial da área de objeto do estudo, no município de Santo Amaro-BA e o plano de amostragem.

O método de amostragem cLHS tem seus fundamentos no método LHS (*Latin Hypercube Sampling*) que segue a idéia de um quadrado latino onde existe somente uma amostra em cada linha e em cada coluna, porém com uma generalização deste conceito para um número arbitrário de dimensões (MINASNY e MCBRATNEY, 2006). Desta forma este método tem como idéia central representar a variabilidade espacial das covariáveis a partir de um conjunto de amostras distintas. Para tanto o cLHS subdivide cada covariável em estratos igualmente prováveis que corresponde ao tamanho do conjunto da amostra, e objetiva com um número pré-estabelecido de pontos amostrais, contemplar maximamente a variabilidade expressa por estes estratos. O método foi utilizado nas covariáveis apresentadas no Quadro 1, com 5000 interações, sendo que o número de interações representa as tentativas de experimentação que o método realiza buscando a melhor conformação de 41 amostragem. Foi utilizada a biblioteca clhs (Roudier et al., 2012) no *software* R (R CORE TEAM, 2016).

**Quadro 1:** Covariáveis utilizadas na delimitação das áreas de coletas de amostras.

ID	Covariáveis	Breve Descrição
1	<b>Modelo Digital de Elevação (MDE)</b>	Representa a elevação em cada célula do modelo
2	<b>Teor de Chumbo</b>	Distribuição do teor de chumbo nas camadas 0 – 5cm e 5 -20cm
3	<b>Vias de acesso</b>	-
4	<b>Declividade</b>	Representa a declividade local que pode ser angular ou em porcentagem
5	<b>Solos</b>	Distribuição dos solos da região
6	<b>Índice de umidade topográfica</b>	Descreve a tendência de cada célula em acumular água

**Fonte:** adaptado pelo autor (2022).

Uma vez geradas as bases para o processo, a malha de pontos aleatórios foi gerada a partir do comando `spsample` no *software* R (R CORE TEAM, 2016). Esta amostragem é comumente empregada, devido ao

fato de eliminar a subjetividade e por apresentar fácil reprodutibilidade. Procedeu-se a seleção de 60 pontos amostrais, utilizando peso dos dados igual a 1,0, peso das correlações igual a 0,5 e número de interações igual a 5000, conforme especificações do programa.

Como ainda não existem critérios definitivos para estabelecer o número ideal de pontos amostrais, quando se utiliza o método cLHS, optou-se por selecionar 100 pontos, considerados a princípio suficientes para captar toda a variabilidade das covariáveis ambientais e, conseqüentemente, dos solos da área de estudo.

## DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS

Em estudos ambientais, a análise da distribuição espacial de elementos contaminantes ou poluentes é muito importante, pois evidencia áreas que apresentam maiores riscos ambientais. Para o presente trabalho seguiu um roteiro de forma a materializar os resultados:

- A análise estatística descritiva e espacial para obter o comportamento da dispersão dos poluentes;
- a construção do semivariograma experimental para a quantificação da dependência espacial observada;
- a modelagem dos semivariograma experimentais e ajustes a uns dos modelos teóricos: esférico, exponencial ou gaussiano;
- utilização da técnica de validação cruzada para seleção do modelo teórico que melhor se ajustasse;
- a interpolação através da Krigagem ordinária para gerar os mapas das estimativas.

## FRACCIONAMENTO GEOQUÍMICO – BCR

Os métodos de extração sequencial foram criados para caracterizar a partição dos elementos nas frações químicas de solos, sedimentos e materiais residuais contaminados (MILACIĆ *et al.*, 2012; RAURET *et al.*, 1999; TESSIER *et al.*, 1979), fornecendo informações quantitativas sobre a força de ligação dos metais nas fases sólidas e a potencial reatividade em diferentes condições ambientais (LI *et al.*, 2013; YUAN *et al.*, 2011).

**Quadro 2:** Protocolo analítico da extração sequencial pelo Método BCR.

FRAÇÃO	FASE EXTRAÍVEL	REAGENTES / CONCENTRAÇÃO	T°C	CONDIÇÕES OPERACIONAIS
F1 (troçável: biodisponível)	Ligado a cátions troçáveis e carbonatos	Ácido acético 0,11 mol L-1	22 ± 5	Agitação mecânica em agitador do tipo “end-over-end”, por 16 h (“overnight”)
F2 (reduçível: biodisponível em ambiente redutor)	Ligado a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn	Cloridrato de Hidroxilamina 0,5 mol L-1 (pH 2)	22 ± 5	Agitação mecânica em agitador do tipo “end-over-end”, por 16 h (“overnight”)
F3 (oxidável; relativamente biodisponível)	Complexado pela matéria orgânica e sulfetos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L-1	22 ± 5 85 ± 2	Digestão por 1 h com agitação ocasional Digestão por 1 h
F4 (residual; não biodisponível)	Associado aos minerais silicatados	HCl/HNO <sub>3</sub> (3:1) (Água Régia)	22 + 5 85 ± 2	Repouso por 16 h Aquecimento por 2 h, com agitação ocasional.

**Fonte:** Adaptado de Coringa *et al.* (2016).

Existem vários métodos de extração sequencial, que variam principalmente quanto a duração do processo e reagentes e suas proporções (GABARRÓN *et al.*, 2019). Dois dos procedimentos mais utilizados são os desenvolvidos por Tessier *et al.*, (1979) e o método BCR, criado pela Comunidade de Referência de Bureau (*Bureau Community of Reference - BCR*) (URE *et al.*, 1993). O método foi criado por conta da necessidade de esquemas de extração sequencial para análise de sedimentos (SCHINTU *et al.*, 2016), tendo em vista que o método de Tessier havia sido desenvolvido para solos.

Os métodos de Tessier e BCR diferem principalmente na primeira fase. No de Tessier, a extração dos metais ligados a fração troçável é independente da extração dos metais associados aos carbonatos (que constitui outra fração), enquanto no BCR a extração da fração troçável também extrai os metais ligados a carbonatos. Além disso, a quantidade e a molaridade dos reagentes também variam entre estes métodos (GABARRÓN *et al.*, 2019; HUANG e YUAN, 2016). O protocolo possibilita o fracionamento de metais em quatro principais formas: extraíveis com ácido (solúveis em água, troçáveis e ligados a carbonatos), redutíveis (ligados a óxidos de Fe e Mn), oxidáveis (associados a sulfetos e matéria orgânica) e residuais. As formas solúveis em água e troçáveis são consideradas prontamente disponíveis para a biota.

As formas associadas a carbonatos, óxidos de Fe, Mn e Al e matéria orgânica podem ser consideradas relativamente ativas ou fortemente ligadas, o que varia em função dos atributos físicos e químicos dos solos

e sedimentos, já os metais incorporados nas estruturas cristalinas das argilas são inativos (SCHINTU *et al.*, 2016).

A nível mundial, o fracionamento químico tem sido amplamente utilizado em avaliações de risco em áreas contaminadas, pois informa o risco atual e potencial de EPTs em solos e sedimentos. Em solos contaminados de área de exploração de Pb e Zn em Zawar, na Índia, foi encontrado alto percentual de Cd na fração solúvel (32,42%), Zn na forma residual (30,44%) e Pb com a fração redutível do solo (66,86%). Os resultados encontrados neste estudo indicaram que a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos estavam associadas à solubilidade das formas geoquímicas dos metais, apontando para uma ordem de biodisponibilidade potencial na sequência  $Cd > Zn > Pb$  (ANJU e BANERJEE, 2011). No Irã, foram coletadas amostras em solos de áreas de cultivo de arroz irrigado com água contaminada por atividades industriais. O fracionamento químico dos solos apontou para forte associação do Cd com as frações trocável, redutível e oxidável, bem como do Pb com as frações residual, redutível e oxidável, apontando maior mobilidade potencial e, consequentemente, maior risco ambiental por Cd. Estes resultados são preocupantes tendo em vista que a agricultura é uma das atividades principais na região (AHMADIPOUR *et al.*, 2014). Em solos e rejeitos de mineração de Pb e Zn no distrito de Moulouya Superior, Marrocos, a extração sequencial revelou que as amostras mais contaminadas apresentaram alta ligação de Pb (até 80%) e Zn (até 52%) com a fração trocável, enquanto nas amostras não contaminadas estes elementos foram mais associados a fração redutível (Pb até 68% e Zn até 80%), provavelmente em óxidos de Fe, resultados que indicam que a mineração mobilizou Pb e Zn para a forma mais móvel (IAVAZZO *et al.*, 2012).

### **MOBILIDADE E DISPONIBILIDADE DOS METAIS NO SOLO**

A presença e a mobilidade de metais no ambiente do solo são determinadas por inúmeros fatores. Esses determinantes são de origem natural ou antropogênica, e seu comportamento no solo é afetado por três grupos de fatores: físicos, químicos e biológicos (ALLOWAY, 2013; LI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2018). Eles afetam não apenas a quantidade, a forma e o ritmo de dissolução dos cristais, mas também a reatividade e migração das formas iônicas, precipitação de compostos inorgânicos e alterações biogeoquímicas complexas que ocorrem em solos (ZHANG *et al.*, 2018). Dentre os fatores determinantes nas dinâmicas dos metais no solo, destacam-se para o presente trabalho alguns parâmetros, detalhados a seguir:

#### **Granulometria**

A fração de argila, composta principalmente por minerais de argila, apresenta alto potencial de retenção dos metais. Dessa forma, solos argilosos e que apresentam matéria orgânica exibem alta capacidade de sorção. Já solos arenosos apresentam baixa capacidade de retenção e acidez, permitindo o movimento dos metais até as águas subterrâneas (ARAO *et al.*, 2010; FIJAŁKOWSKI *et al.*, 2012; KUMAR e SRIKANTASWAMY, 2014). Além disso, solos que apresentam óxidos e hidróxidos de Fe, alumínio (Al) e Mn têm um papel importante na adsorção dos metais (FIJAŁKOWSKI *et al.*, 2012; RIBEIRO, 2013).

#### **Potencial Hidrogeniônico -pH**

As concentrações no solo e a disponibilidade de elementos minerais para as plantas geralmente diminuem à medida que o pH e o teor de cálcio aumentam (PÉREZ-DE-LOS-REYES *et al.*, 2013, WILD, 1992). A biodisponibilidade de Cu, Zn, Ni, Cd e Pb é significativamente reduzida em solos com pH acima de 7 (HAN, 2007). Além disso, exsudatos radiculares podem induzir alterações no pH da rizosfera e esse fato pode influenciar a disponibilidade de elementos minerais (KIDD *et al.*, 2009). A maioria dos metais tende a estar disponível em meios ácidos, devido ao aumento da solubilidade nesses meios, o que proporciona a absorção pelas raízes das plantas.

#### **Carbano orgânico Total – COT**

De modo geral, considera-se que a matéria orgânica do solo contém cerca de 58 % de C, em relação à massa total. Assim, a determinação do carbono orgânico total (COT) tem sido utilizada para estimar quantitativamente a fração orgânica do solo (NELSON & SOMMERS, 1982), o que auxilia no entendimento de suas várias propriedades químicas, físicas e biológicas (RHEINHEIMER *et al.*, 2008).

#### **Matéria Orgânica**

A adsorção de contaminantes pelas frações minerais e orgânicas do solo pode impedir a sua movimentação através do perfil do solo ou pode retardar esse movimento até que os contaminantes sejam decompostos pelos microrganismos do meio (BRADY e WEIL, 2009).

### **CONCLUSÕES**

A metodologia proposta no presente trabalho, trará contribuições relevantes com informações muito precisas e pode ser utilizada para estudos que envolvam a área de controle e monitoramento de elementos-traço em solos urbanos. Em suma, o trabalho auxiliará na geração de um banco de dados de geográficos em escala semidetalhada, sobre a contaminação e disponibilidades dos metais-traços em na área de estudo e o aperfeiçoamento do protocolo utilizado para a realização do BCR (*Community Bureau of Reference*) para futuras pesquisas.

#### AGRADECIMENTOS

Para o desenvolvimento do Projeto, duas instituições ensino e pesquisa estarão envolvidas, o instituído de Geociência da Universidade Federal da Bahia – UFBA que contará com o apoio e parceria de pesquisadores da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmadipour, F., Bahramifar, N., & Mahmood Ghasempouri, S. (2014). Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(1), 31-36.
- Alloway, B. J. (Ed.). (2012). Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
- Andrade, M. F. D., & Moraes, L. R. S. (2013). Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público. *Ambiente & Sociedade*, 16, 63-80.
- Anju, M., & Banerjee, D. K. (2011). Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176(1), 67.
- Arao, T., Ishikawa, S., Murakami, M., Abe, K., Maejima, Y., & Makino, T. (2010). Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. *Paddy and water Environment*, 8(3), 247-257.
- Brady, N.C. and Weil, R.R. (2009) *Elements of the Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River.
- BRASIL. FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados em Santo Amaro da Purificação, Bahia. 2003
- Ferreira, R. M., Lofrano, F. C., & Morita, D. M. (2020). Remediação de áreas contaminadas: uma avaliação crítica da legislação brasileira. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 25, 115-125.
- Fijałkowski, K., Kacprzak, M., Grobelak, A., & Placek, A. (2012). The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona środowiska*, 15, 81-92.
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V. A., Faz, Á., & Acosta, J. A. (2019). Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere*, 218, 266-272
- Han, F. X. (2007). *Biogeochemistry of trace elements in arid environments* (Vol. 13). Springer Science & Business Media.
- Huang, H. J., & Yuan, X. Z. (2016). The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 200, 991-998.
- Iavazzo, P., Adamo, P., Boni, M., Hillier, S., & Zampella, M. (2012). Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: an example from Morocco. *Journal of geochemical exploration*, 113, 56-67.
- Karbassi, A., Bidhendi, G. N., Pejman, A., & Bidhendi, M. E. (2010). Environmental impacts of desalination on the ecology of Lake Urmia. *Journal of Great Lakes Research*, 36(3), 419-424.
- Kidd, P., Barceló, J., Bernal, M. P., Navari-Izzo, F., Poschenrieder, C., Shilev, S., ... & Monterroso, C. (2009). Trace element behaviour at the root–soil interface: implications in phytoremediation. *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 243-259.
- Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K. R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental geochemistry and health*, 37(6), 1041-1061.
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., & Gao, H. (2013). Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Science of the Total Environment*, 456, 212-221.

- Li, H., Shi, A., Li, M., & Zhang, X. (2013). Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Milačič, R., Zuliani, T., & Ščančar, J. (2012). Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Science of the Total Environment*, 426, 359-365.
- Nelson, D. A., & Sommers, L. (1983). Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 539-579.
- NERO, M, S, M.; **Mapeamento geoquímico dos solos de Santo Amaro – Bahia**. 2020. 85f. Dissertação (Mestrado em Solo e Qualidades de Ecossistemas) - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2020.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., & Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of environmental monitoring*, 1(1), 57-61.
- Rheinheimer, D. D. S., Campos, B. H. C. D., Giacomini, S. J., Conceição, P. C., & Bortoluzzi, E. C. (2008). Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 435-440.
- Ribeiro, M. A. D. C. (2013). Contaminação do solo por metais pesados (Master's thesis).
- Roudier, P., Beaudette, D. E., & Hewitt, A. E. (2012). A conditioned Latin hypercube sampling algorithm incorporating operational constraints. *Digital soil assessments and beyond*, 227-231.
- Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Galgani, F., Buosi, C., Ibba, A., & Cherchi, A. (2016). Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Marine pollution bulletin*, 111(1-2), 45-56.
- Shiva Kumar, D., & Srikantaswamy, S. (2014). Factors affecting on mobility of heavy metals in soil environment. *Int J Sci Res Dev*, 2, 201-3.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & NIEMAN, T. (2002). *Análise Instrumental*. 5ª Edição.
- Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., & Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Ure, A. M., Quevauviller, P. H., Muntau, H., & Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International journal of environmental analytical chemistry*, 51(1-4), 135-151.
- Yang, Q., Li, Z., Lu, X., Duan, Q., Huang, L., & Bi, J. (2018). A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment. *Science of the total environment*, 642, 690-700.
- Yuan, X., Huang, H., Zeng, G., Li, H., Wang, J., Zhou, C., ... & Liu, Z. (2011). Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), 4104-4110.
- Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, Z., Liu, C., Sun, C., Zhang, W., & Marhaba, T. (2018). pH effect on heavy metal release from a polluted sediment. *Journal of Chemistry*, 2018.

# EFEITO DE BIOSÓLIDO E BIOCÁRVÃO DE LODO DE ESGOTO EM SOLOS SOB CULTIVO

Welder Neves Santana

UFBA, wellneves@gmail.com  
Orientador: Gisele Mara Hadlich

## RESUMO

O tem como objetivo avaliar o efeito de biossólidos em diferentes dosagens e estágios de mineralização nas características físico-químicas do solo e no crescimento e nutrição de espécie hortícola. Serão produzidos biocárvão oriundo de biossólido da ETEs da Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A (Embasa), que serão caracterizados para identificação da sua composição. Também será conduzido um experimento em casa de vegetação, com delineamento experimental blocos ao acaso em esquema fatorial 4 x 3+1, onde serão aplicados no solos diferentes doses de biocárvão(0,5,10,15%) que estarão sob cultivo de alface (*Lactuca sativa*). Após o cultivo, as plantas serão colhidas processadas, e serão avaliadas para peso seco da parte aérea e de raiz, depois de secas serão trituradas e a concentração dos elementos essenciais e os elementos potencialmente tóxicos determinado em ICP-OES em extrato USEPA 3150B. A partir dos resultados obtidos serão calculados os índices de enriquecimento de metal (MEI), índice de mobilidade do metal (MMI), índice de risco ecológico potencial (PERI), fator de Contaminação Global (FCG), RE é o índice de risco ecológico potencial de um único elemento, IPRE o somatório do risco ecológico potencial de todos os EPTs avaliados, FCG o somatório dos fatores de contaminação para os elementos (As, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni e Cd.) e o Fator de Translocação (FT) e de Fator de Bioacumulação (FB).

**Palavras-Chave:** Fertilidade; Biocha; Olerícolas; Nutrição .

## 13 INTRODUÇÃO

Os sistemas de esgotamento sanitário convencionalmente utilizados no Brasil gerenciam água, energia e nutrientes e infelizmente acabavam considerando as excretas como resíduos, e não como recursos. E assim os nutrientes que eram retirados do solo, e excretados sob a forma de fezes e urina pelo ser humano, após a digestão dos alimentos consumidos, são perdidos nas correntes de esgoto que são lançadas em corpos hídricos (WERNER et al., 2009).

E assim diante da demanda de água, alimentos e energia no mundo, tornou-se necessário uma readequação do tratamento de esgotos, que focasse não apenas na remoção de poluentes para atender aos padrões da legislação ambiental, mas também atendesse as necessidades no reuso dos biossólidos (lodo de esgoto) gerados. Assim o uso de biossólidos na adubação de solos é realidade em diversas localidades no Brasil e ao redor do mundo, e tem proporcionado rentabilidade nas produção agrícola (SANTOS et al., 2011; ABREU et al., 2019; DHANKER et al., 2021; MADUREIRA, 2022; ZHANG et al., 2022). Mas os biossólidos além de apresentarem composições desejáveis (macronutrientes, micronutrientes e matéria orgânica), apresentam também compostos indesejáveis (metais em níveis tóxicos e microrganismos nocivos à saúde humana), o que requer cuidados especiais para a sua aplicação no solo.

Segundo a Resolução CONAMA nº 375/20061, revogada pela Resolução CONAMA nº 498/2020, é de extrema importância que sejam realizadas a caracterização de biossólidos a serem destinados para aplicação no solo, sendo assim necessário contemplar os seguintes aspectos: I - potencial agrônômico; II - redução de atratividade de vetores; III - substâncias químicas; e IV - qualidade microbiológica.

Assim vista as possibilidades do aproveitamento do lodo de esgotos, devido as suas características e finalidades, visando melhorias em sistemas produtivos de forma que coprodutos de um processo sirvam de matéria-prima ou

insumo para outro, esse trabalho objetiva o aproveitamento benéfico do lodo de esgoto no estado da Bahia, de forma a contribuir com a definição de soluções tecnológicas adequadas às necessidades econômicas, ambientais e sociais. Avaliando o efeito de biossólidos em diferentes dosagens e estágios de mineralização nas características físico-químicas do solo e no crescimento e nutrição de espécie hortícola.



## 14 METODOLOGIA

### 2.1 Produção de biocarvão

Serão produzidos biocarvões oriundo de biossólido da ETEs da Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A (Embasa) de Salvador, para a produção dos biocarvões o biossólido coletado será seco ao ar e depois pirrolisado à temperatura de 350, 500, 650 e 800°C. Os biocarvões produzidos serão triturados e passados por peneira de 2 mm para serem caracterizados, juntamente com o lodo.

### 2.2 Caracterização físico-química biocarvão

Tanto para as amostras de LE e BLS serão determinados pH(H<sub>2</sub>O) e pH(KCL), utilizando medidor de pH, condutividade elétrica (EC), superfície específica (SE) e composição elementar através de analisador elementar para determinação de C, N, H, O e S. A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) será determinada de acordo com Anston et al., (2013). As análises de proximato (concentrações de C, H, N e S) do biossólido e dos biocarvões serão determinadas através de um analisador elementar automático e a porcentagem de O será calculada através da equação:  $(\%) = 100 - (C\% + H\% + N\% + S\% + cinzas\%)$ . As análises de ultimate (umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo) serão determinadas por diferentes procedimentos analíticos: o teor de umidade através da perda de peso da amostra quando aquecida a 150°C; o de voláteis após aquecimento das amostras em mufla entre 150 a 750 °C; e o teor de cinzas através combustão a seco em forno mufla a 750 °C por 6 h (Enders & Lehmann, 2017). O carbono fixo será calculado de acordo com a equação:  $FC (\%) = 100\% - (umidade\% - volátilmatéria\% - cinzas\%)$ .  $FC (\%) = 100\% - (umidade\% - volátilmatéria\% - cinzas\%)$ . Já para a concentração total de metal no biocarvão será determinada com a utilização da Espectrometria de Fluorescência de Raios X Portátil Dispersiva de Energia (PXRF) (Brucker, modelo Titan 600). E a disponibilidade dos elementos através do fracionamento químico de acordo com o protocolo BCR, adaptado de PRADIT et al., (2019). E a partir dos resultados obtidos serão calculados: o índice de enriquecimento de metal (MEI), o índice de mobilidade do metal (MMI) de acordo com Kabala e Singh (2001); e o índice de risco ecológico potencial (PERI) proposto por Hakanson (1980).

### 2.3 Experimento em ambiente controlado

A condução do experimento em casa de vegetação será conduzido em delineamento experimental blocos ao acaso em esquema fatorial 4 x 3+1, sendo biocarvão produzido em quatro temperaturas serão aplicados no solos que estarão sob cultivo de alface (*Lactuca sativa*) com diferentes doses de biocarvão(5,10,15%) e 4 repetições. Será também avaliado um tratamento controle (+1) o qual não receberá biocarvão. As unidades experimentais serão constituídas de vasos contendo 4 dm<sup>3</sup> de solo. As plantas serão cultivadas por 40 dias. Após o cultivo, as plantas serão colhidas, lavadas e colocadas para secar a 60 oC em estufa de circulação de ar forçado. As plantas serão avaliadas para peso seco da parte aérea e de raiz. As partes das plantas serão trituradas e a concentração dos elementos essenciais e os elementos potencialmente tóxicos determinado em ICP-OES em extrato USEPA 3150B.

No fim do estudo, amostras de solos serão coletadas de todos os vasos, secas ao ar, beneficiadas e processadas para subseqüentes avaliações, físico-química, teor total de metais e fracionamento químico e concentração de contaminantes orgânicos.

## 15 CONCLUSÕES

Após a obtenção dos resultados, será possível observar o efeito de diferentes doses de biocarvão na nutrição de plantas e nas características físico-químicas do solo, bem como o efeito do biocarvão produzido em diferentes temperaturas na translocação de EPTs (Elementos Potencialmente Tóxicos) nos diferentes compartimentos das plantas cultivadas. Além da obtenção dos índices de enriquecimento de metal (MEI), índice de mobilidade do metal (MMI), índice de risco ecológico potencial (PERI), fator de Contaminação Global (FCG), RE e o índice de risco ecológico potencial de um único elemento, IPRE o somatório do risco ecológico potencial de todos os EPTs avaliados, FCG o somatório dos fatores de contaminação para os elementos (As, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni e Cd.) e o Fator de Translocação (FT) e de Fator de Bioacumulação (FB).

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade Federal da Bahia - UFBA, ao Instituto de Geociências – UFBA, ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO e a CAPES.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABREU, A. H. M. D.; ALONSO, J. M.; MELO, L. A. D.; LELES, P. S. D. S.; SANTOS, G. R. D. Caracterização de biossólido e potencial de uso na produção de mudas de *Schinus terebinthifolia* Raddi. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, p. 591-599, 2019.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 375/2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. 2006.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 498/2020. Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá outras providências. 2020.
- DHANKER, R.; CHAUDHARY, S.; GOYAL, S.; GARG, V. K. Influence of urban sewage sludge amendment on agricultural soil parameters. *Environmental Technology & Innovation*, v. 23, p. 101642, 2021.
- MADUREIRA, F. A. N. Adubo lodo de esgoto doméstico compostado. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research (BJAER)*, v. 5, n. 1, p. 147-153, 2022.
- SANTOS, L. M.; LEITE, W. C.; MOURA LUZ, F. M.; COSTA SAAB, S. Determinação do potencial agrícola do lodo de esgoto por meio de análises físico-químicas e microbiológicas. *Synergismusscyentifica*, v. 6, n. 1, 2011. SÃO PAULO. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.
- WERNER, C. et al. Ecological sanitation: Principles, technologies and project examples for sustainable wastewater and excreta management. *Desalination*, v. 248, p. 392-401, 2009.
- ZHANG, H.; QI, H. Y.; ZHANG, Y. L.; RAN, D. D.; WU, L. Q.; WANG, H. F.; ZENG, R. J. Effects of sewage sludge pretreatment methods on its use in agricultural applications. *Journal of Hazardous Materials*, p. 128213, 2022.