

## BIODISPONIBILIDADE DE METAIS TÓXICOS EM SEDIMENTOS DO RIO SUBAÉ, BAHIA, BRASIL

### BIOAVAILABILITY OF TOXIC METALS IN THE SEDIMENTS OF SUBAÉ RIVER, BAHIA, BRAZIL

#### Jucelino Balbino da Silva Júnior

Engenheiro de Produção (FTC). Mestre em Meio Ambiente, Águas e Saneamento / UFBA, Engenharia de Produção da Faculdade de Ciência e Tecnologia – ÁREA1. ([Jucelino.junior22@gmail.com](mailto:Jucelino.junior22@gmail.com))

#### Sérgio Telles de Oliva.

Químico Industrial (UFBA) / Doutor em Química Analítica Ambiental, Departamento de Química Analítica / UFBA. ([oliva@ufba.br](mailto:oliva@ufba.br))

#### Magda Beretta

Doutora em Química Analítica Ambiental / UFBA, Mestrado em Meio Ambiente, Águas e Saneamento / UFBA. ([mberetta@ufba.br](mailto:mberetta@ufba.br))

#### Resumo

Este trabalho avaliou a biodisponibilidade dos metais Pb, Cd, Zn, Cu e Ni, empregando a técnica dos sulfetos voláteis em ácido (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM), contemplando período chuvoso e de estiagem. As amostras de sedimento foram coletadas em 10 (dez) estações ao longo da bacia do rio Subaé, desde a sua nascente até a foz na Baía de Todos os Santos (BTS). Os metais liberados durante a extração foram analisados usando espectrometria de fluorescência de raios-X (TXRF) e espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), e os sulfetos voláteis foram quantificados utilizando potenciometria com eletrodo de íon seletivo (IES). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir, em função dos valores encontrados para os sulfetos e da matéria orgânica, que as concentrações de metais apresentaram valores que caracterizam a possibilidade de efeitos biológicos adversos para a biota nas regiões de baixa salinidade, em ambos os períodos.

**Palavras-Chave:** toxicidade de sedimentos, AVS, rio Subaé.

#### Abstract

This study evaluated the bioavailability of Pb, Cd, Zn, Cu and Ni, using the technique of volatile sulfides in acid (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM), contemplating rainy and dry period. Sediment samples were collected in 10 (ten) stations along the Subaé River basin from its source to its mouth in the Bay of All Saints (BTS). The metals released during the extraction were analyzed using fluorescence spectrometry of X-rays (TXRF) and Atomic Absorption Spectrometry with electrothermal optimization graphite furnace (GFAAS) and volatile sulphides were quantified using potentiometry with ion-selective electrode (IES). From the results obtained it can be concluded on the basis of the values found for the sulphides and organic matter that the metal concentrations had values characterizing the possible adverse biological effects to the biota in the low salinity regions in both periods.

**Keywords:** toxicity, AVS, Subaé river.

## 1. INTRODUÇÃO

O ambiente aquático tem sido degradado incessantemente com uma gama de lançamentos contendo substâncias orgânicas e inorgânicas. O

efeito tóxico destas substâncias inibe o crescimento, reduz a eficiência reprodutiva, além de promover a má formação de espécies aquáticas. O respaldo científico é relevante para a identificação de níveis elevados de contaminantes e

monitoramento das regiões impactadas pelas atividades humanas, a fim de alertar a população para as áreas de risco de contaminação, consumo de mariscos e peixes na região e o desenvolvimento de atividades pesqueiras (FAGNANI *et al.*, 2012; HATJE *et al.*, 2006; VASCONCELOS *et al.*, 2010).

Estudos sobre a qualidade de sedimentos são efetuados em diversas regiões, as quais foram impactadas por atividades antropogênicas, visando verificar a biodisponibilidade e mobilidade de metais tóxicos presentes no ambiente aquático. Se, na coluna d'água, a presença de metais evidencia a disponibilidade e biodisponibilidade para os organismos, em sedimentos, há a comprovação da persistência desses metais por longos períodos (MACHADO *et al.*, 2008; NIZOLI; SILVA, 2009; WASSERMAN; BARROS; LIMA, 2013).

Metais tóxicos em níveis elevados na biota aquática são desfavoráveis e, a partir de ensaios toxicológicos, pode-se verificar a biodisponibilidade de tais metais em sedimentos. A partir da quantificação dos sulfetos voláteis encontrados nos sedimentos, por exemplo, é possível a avaliação do nível de toxicidade do meio aquático, pois os metais tóxicos bivalentes formam sulfetos metálicos quando reagidos com os sulfetos encontrados no ambiente aquático. Os sulfetos produzidos em meio aquático são capazes de reter o metal disponível na coluna d'água e água intersticial. O sulfeto metálico formado é precipitado e adsorvido pelo material particulado encontrado no fundo dos ecossistemas aquáticos, constituindo, assim, significantes depósitos de metais tóxicos em lagos, rios, estuários e oceanos (DITORO *et al.*, 1991; LEONARD; COTTER; ANKLEY, 1996; BESSER *et al.*, 2008; WILSON; VOPEL, 2012; GARCIA *et al.*, 2014).

A toxicidade de qualquer substância, em especial dos metais, é apenas um aspecto das concentrações de espécies químicas, do local e do tempo. A proximidade em relação à fonte, à persistência no ambiente, à bioacumulação, à bioconcentração e à

biodisponibilidade são alguns dos fatores que regem o destino de diversos contaminantes inorgânicos nos ecossistemas (DI TORO *et al.*, 1991; WALKER, 2006; WASSERMAN; BARROS; LIMA, 2013).

Em sedimentos anóxicos, a disponibilidade dos metais tóxicos é controlada pelos sulfetos. Assim, as condições redutoras favorecem a formação e estabilidade dos sulfetos voláteis. Estes, quando associados aos metais tóxicos bivalentes, são pouco solúveis em água, o que resulta em baixas concentrações dos metais na água intersticial. Desta forma, a determinação dos sulfetos voláteis por ácido (AVS) torna-se um fator de relevância na avaliação da qualidade do sedimento (DI TORO *et al.*, 1990; ALVAREZ-VASQUEZ; BENDICHO; PREGO, 2014).

A matéria orgânica possui sua relevância nos estudos de biodisponibilidade, já que, depois dos sulfetos, a carga orgânica é a principal fase ligante com os metais. As substâncias húmicas são os principais constituintes da matéria orgânica, todavia, ainda não existem modelos que definam a complexação dos metais por estas substâncias, devida à sua diversidade e complexidade (FAGNANI *et al.*, 2012).

O método AVS-SEM permite avaliar o potencial de metais biodisponíveis em sedimentos. Recomendado pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S.EPA) e *Environmental Directory of the European Commission*, este método possibilita uma predição simples e de baixo custo como forma de qualificar a biodisponibilidade de metais tóxicos presentes em sedimentos. Considera-se, então, que os metais ligados à fase sulfeto, bem como os adsorvidos em óxidos de ferro ou em carbono orgânico particulado são extraídos por esta metodologia (FAGNANI *et al.*, 2012; MACHADO *et al.*, 2008; VASCONCELOS *et al.*, 2010; GARCIA *et al.*, 2014).

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do ambiente aquático utilizando amostras de sedimento coletadas ao longo da bacia do rio Subaé,

identificando as regiões mais impactadas através da relação  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ .

### 1.1 Área de Estudo

O rio Subaé tem recebido múltiplas descargas ao longo dos anos, em particular, entre as décadas de 1960 a 1990, quando no município de Santo Amaro da Purificação instalou-se uma usina de beneficiamento de chumbo, a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC). Outras fontes de contaminação encontram-se no Centro Industrial do Subaé (CIS), localizado no município de Feira de Santana e região, onde indústrias dos mais variados ramos – química, metalúrgica, papel, eletrodomésticos, alimentos, vestuários, embalagens – contribuem para a contaminação do rio Subaé, principalmente na sua nascente (CARVALHO, *et al.*, 1989; TAVARES; CARVALHO, 1992; CARVALHO *et al.*, 2003; AMBIOS, 2003).

Assim, o objeto de estudo, a 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). As dez estações para coleta de amostras de sedimento foram localizadas ao longo da bacia do rio Subaé, contemplando desde a sua nascente no município de Feira de Santana até a região estuarina no município de São Francisco do Conde.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Coleta e preparo de amostras

As amostras de sedimento foram coletadas, nos meses de outubro e dezembro de 2013, em 10 estações de

coleta (Figura 1). O georreferenciamento dessas estações foi efetuado por meio de um GPS (*Geographic Positioning System*), e os dados de parâmetros físico-químicos, como potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox ( $E_h$ ), temperatura e salinidade, foram determinados utilizando uma sonda multiparamétrica HANNA.

Para amostragem em locais mais profundos, o sedimento de superfície foi extraído utilizando uma draga tipo *Van Veen*. Todo o material coletado foi acondicionado em sacos de plástico codificados, selado, de modo que a amostra não mantivesse contato com a atmosfera, bem como resfriado ( $\approx 4$  °C) desde a coleta até o processamento em laboratório.

### 2.2 Métodos Analíticos

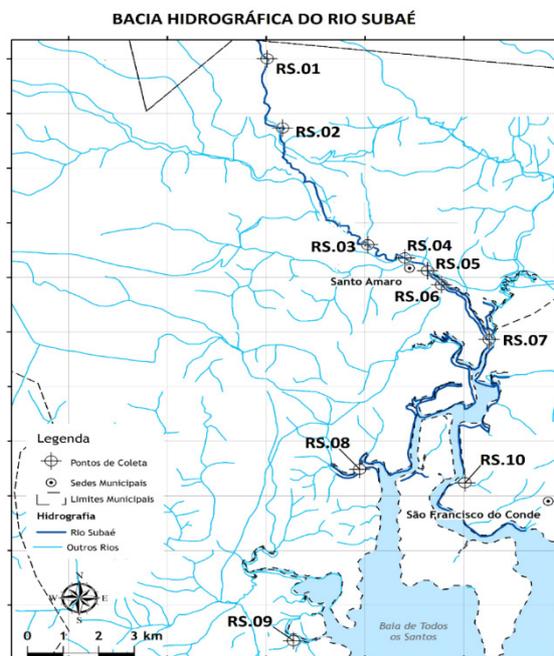
O percentual de teor de umidade foi calculado pela diferença entre o peso úmido e o peso de amostra de sedimento. O teor de carbono orgânico foi determinado pelo método de oxidação-redução com dicromato de potássio 0,1 N e sulfeto ferroso amoniacal 0,5 N (WALKLEY; BLACK, 1934; GAUDETTE *et al.*, 1974).

O método mais amplamente aplicado para a determinação de AVS e SEM é o desenvolvido por Di Toro *et al.* (1990). A configuração experimental consistiu de um frasco de reação de fundo redondo, ligado a um frasco lavador de gás contendo 80 mL de solução tampão antioxidante. Após borbulhamento durante 10 minutos com N<sub>2</sub> gasoso, foi adicionada à amostra de sedimento úmido (aproximadamente 2 g) 20 mL de HCl 6 M e, aproximadamente, 100 mL de água ultra pura, sendo esta suspensão agitada durante 60 min à temperatura ambiente (extração a frio), para formação de H<sub>2</sub>S, o qual foi posteriormente recolhido em uma solução antioxidante composta de ácido ascórbico e hidróxido de sódio, através de um fluxo contínuo de N<sub>2</sub>. De acordo com o método, a concentração de sulfeto dissolvido na solução antioxidante foi determinada por potenciometria, utilizando ion-seletivo (IES). A suspensão contendo o sedimento acidificado foi filtrada por meio de uma

membrana de 0,45mm, e as concentrações dos metais extraídos simultaneamente (SEM) foram determinadas com uma fluorescência de raios-X (S2 Picofox

Bruker) e espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica com forno de grafite (Varian, SpectrAA 220Z).

**Figura 1: Pontos de coleta de sedimento na Bacia Hidrográfica do rio Subaé**



Fonte: os autores, 2014.

Os resultados foram comparados com os padrões ambientais estabelecidos pela resolução 454/12 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2012), a qual utiliza categorias (nível 1 e nível 2) para cada elemento analisado.

Assim sendo, em conjunto com a avaliação dos dados através dos padrões da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), a relação  $\Sigma[SEM]/[AVS]$  foi admitida para avaliação da toxicidade no ambiente aquático da bacia do rio Subaé. Sabendo que:

$\Sigma[SEM]/[AVS] \leq 1,0$ : os metais não se encontram disponíveis para a biota.

$\Sigma[SEM]/[AVS] > 1,0$ : os metais podem causar toxicidade aos organismos.

Avaliou-se a correlação de diversos parâmetros da qualidade do sedimento e a similaridade das amostras utilizando a análise multivariada.

### 2.3 Controle de Qualidade

Todos os utensílios de vidro e plástico foram limpos por imersão em 10% de HNO<sub>3</sub> (v/v) durante 24h, seguido por imersão e lavagem com água desionizada (Milli-Q). As figuras de mérito para o AVS são apresentadas na Tabela 1. A recuperação média de AVS foi de 93%. As concentrações de AVS foram empregadas nas determinações em triplicatas; a precisão analítica foi de aproximadamente 4%.

**Tabela 1: Figuras de mérito – eletrodo de íon-seletivo para S<sup>2-</sup>**

|               |   |
|---------------|---|
| Sensibilidade | 40,681                                    |
| LD            | $7,7 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}$ |
| LQ            | $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$               |
| Recuperação   | 90 – 93%                                  |
| Precisão      | 0 – 4%                                    |

Fonte: dados da pesquisa.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Determinação de sulfetos voláteis (AVS) em amostras de sedimento

As concentrações de sulfeto encontradas para as amostras coletadas em dez estações de amostragem, para os

dois períodos, são apresentadas na Tabela 2.

#### 3.2 Determinação de metais extraídos simultaneamente (SEM) em amostras de sedimento

A Tabela 3 apresenta o somatório das concentrações médias dos metais chumbo, cádmio, zinco e cobre.

**Tabela 2: [AVS] ( $\mu\text{molg}^{-1}$ ), peso seco – 1ª e 2ª campanha**

| Pontos | 1ª Campanha | 2ª Campanha |
|--------|-------------|-------------|
| RS.01  | 0,37        | 0,27        |
| RS.02  | 0,53        | 0,22        |
| RS.03  | 0,45        | 0,31        |
| RS.04  | 0,62        | 0,75        |
| RS.05  | 0,57        | 3,02        |
| RS.06  | 1,39        | 2,09        |
| RS.07  | 1,11        | 2,04        |
| RS.08  | 5,69        | 6,49        |
| RS.09  | 9,27        | 10,37       |
| RS.10  | 15,19       | 14,18       |

Fonte: dados da pesquisa.

**Tabela 3:  $\Sigma$ [SEM] ( $\mu\text{molg}^{-1}$ ), peso seco – 1ª e 2ª campanha**

| Pontos | 1ª Campanha | 2ª Campanha |
|--------|-------------|-------------|
| RS.01  | 0,51        | 1,30        |
| RS.02  | 0,38        | 1,15        |
| RS.03  | 0,98        | 2,18        |
| RS.04  | 0,84        | 2,14        |
| RS.05  | 2,69        | 5,22        |
| RS.06  | 2,80        | 6,07        |
| RS.07  | 0,82        | 2,46        |
| RS.08  | 2,19        | 2,80        |
| RS.09  | 3,30        | 2,87        |
| RS.10  | 3,03        | 2,99        |

Fonte: dados da pesquisa.

#### 3.3 Avaliação da biodisponibilidade em amostras de sedimentos usando SEM e AVS

A partir das Figuras 2 e 3, pode-se analisar a biodisponibilidade de metais tóxicos no ambiente aquático da bacia do rio Subaé, utilizando a relação  $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$  e assumindo a fração de carbono orgânico através da equação  $(\Sigma[\text{SEM}] - [\text{AVS}])/f_{\text{oc}}$  (FAGNANI *et al.*, 2012). Pode-se avaliar que as concentrações de metais, em  $\mu\text{molg}^{-1}$  em função da concentração de sulfetos, e de matéria orgânica apresentaram valores que caracterizam a possibilidade de efeitos biológicos adversos para a biota nas regiões de baixa salinidade (RS.01 a RS.07). Isto porque a produção de sulfetos

é menor em águas doces, desfavorecendo, assim, as ligações entre os metais e os sulfetos encontrados no ambiente. Vale ressaltar que a 1ª coleta foi realizada em período chuvoso, o que propicia uma menor complexação dos metais, facilitando para que estes estejam disponíveis na coluna d'água.

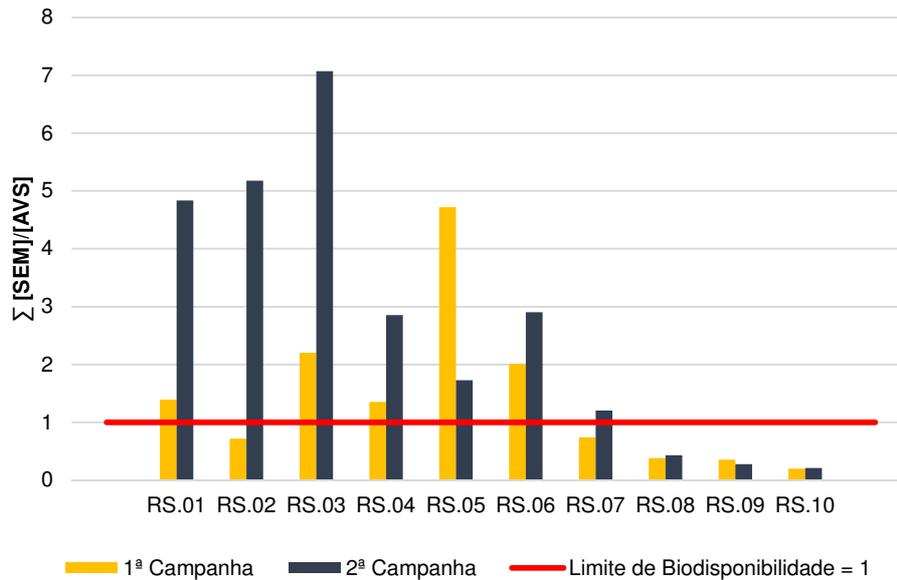
Para a 2ª coleta, ocorrida durante a estiagem na região, verificou-se que em determinados pontos amostrais ocorreu uma redução da concentração de sulfetos, pois havia baixa profundidade nos locais de coleta. Essa baixa concentração de sulfeto é ocorrente devido ao maior contato existente entre a atmosfera, que contém oxigênio, causando a oxidação do sedimento. Os pontos RS.04 a RS.06 são locais próximos ao local do

encapsulamento da escória. Sendo assim, notam-se crescentes os efeitos adversos à biota.

Avaliando-se a importância da matéria orgânica na complexação dos metais, foi evidenciado que quanto maior a

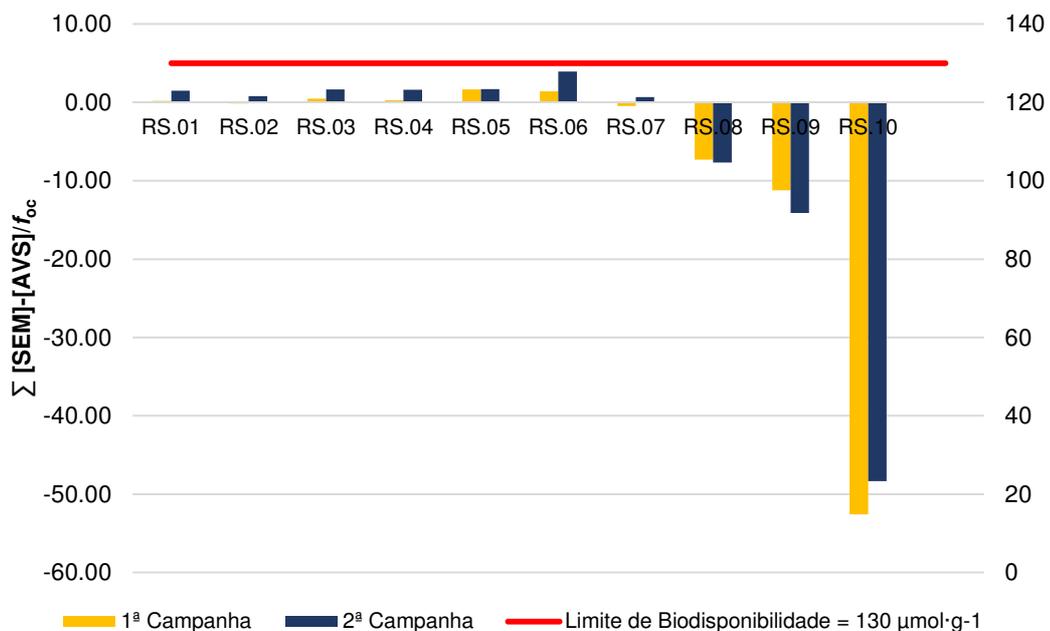
concentração de carbono orgânico, menor seria a biodisponibilidade dos elementos tóxicos no ambiente, pois estes seriam complexados pela matéria orgânica existente no ambiente aquático.

**Figura 2: Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé –  $\Sigma[SEM]/[AVS]$**



Fonte: dados da pesquisa.

**Figura 3: Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé.  $\Sigma[SEM]-[AVS]/f_{oc}$**



Fonte: dados da pesquisa.

### 3.4 Avaliação do ecossistema considerando VGQ's (TEL e PEL) e Resolução CONAMA454/2012

As Tabelas 4 e 5 apresentam uma comparação entre as concentrações médias dos cinco metais encontrados nas dez amostras de sedimento coletadas ao longo da bacia do rio Subaé e os valores de TEL (*threshold effects levels* – níveis limites de efeitos sobre o biota) e de PEL (*probable effects levels* – níveis prováveis de efeitos sobre o biota), estabelecidos pelo NOAA (*National Oceanic Atmospheric Administration*), e os níveis estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 (nível 1 e 2), para cada metal nas duas campanhas de coleta realizadas.

Revelou-se que as concentrações de cádmio encontradas ao longo do rio Subaé estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, e estas são inferiores aos valores de referência estabelecidos pela agência canadense e pelo CONAMA 454/12.

As concentrações de chumbo, em água doce apresentaram-se abaixo do limite (nível 1), identificando que não há probabilidade de efeitos adversos à biota. No entanto, os pontos RS.08 a RS.10, área de manguezal, locais onde a atividade marisqueira é intensa, apresentaram concentrações consideráveis de chumbo, principalmente durante o período de estiagem.

Também foram verificadas altas concentrações de Zn no município de Santo Amaro e suas proximidades (RS.03 a RS.06) e uma redução da concentração deste elemento à medida que se aproximava da região estuarina.

Para o cobre, as concentrações consideráveis foram encontradas na região de Feira de Santana (RS.01 e RS.02) e, em períodos de estiagem, tais concentrações foram superiores ao nível 1 do CONAMA 454/12. Nesta região, estão presentes diversas indústrias integrantes do Centro Industrial do Subaé. Os pontos RS.07 a RS.10 também apresentaram concentrações elevadas de cobre em ambas as campanhas de coleta realizadas, provavelmente oriundas de atividades

industriais nas proximidades da área de coleta.

O níquel não apresentou concentrações superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA 454/12, nas amostras de sedimento coletadas nos períodos do estudo.

Também é possível avaliar que durante o período seco (2ª campanha), as concentrações de metais tóxicos na bacia do rio Subaé tendem a um aumento quando comparadas com as concentrações no período chuvoso (1ª campanha). Isto é possível devido à redução do volume de água nas épocas de estiagem na região do Recôncavo Baiano. Outro aspecto relevante é o aumento da concentração de matéria orgânica e sulfetos no período chuvoso. Isto porque a matéria orgânica pode ser lixiviada devido ao maior aporte de água e ao aumento da profundidade, o que reduz ainda mais o contato com a atmosfera.

### 3.5 Aplicação de PCA e HCA em resultados obtidos experimentalmente

As Figuras 4 (a,b), denominadas gráficos de peso e similaridade, apresentam a correlação existente entre os elementos tóxicos analisados, a matéria orgânica, o sulfeto e as amostras, bem como representam cerca de 80% dos dados.

Mesmo no período chuvoso, os pontos amostrais RS.01 (bairro Subaé – Feira de Santana) e RS.02 (Oliveira dos Campinhos) não assumiam alterações significativas nos seus volumes de água. Em especial, o ponto RS.01, caracterizado como nascente, foi considerado somente como uma lagoa com grande quantidade de dejetos e animais mortos. O ponto RS.02 foi caracterizado como um riacho devido à baixa vazão e volume de água. Avaliando a PC1 (60,86%), os elementos Cu, Ni, Pb e Cd ocorrem simultaneamente nas amostras coletadas na região estuarina (RS.07 a RS.10), e estes, preferencialmente, ligam-se ao sulfeto. Verifica-se, também, uma tendência à complexação do Zn pela matéria orgânica contida nas amostras.

Quando avaliada a PC2 (20,78%), identifica-se a relação existente entre o maior aporte de água, oriundo do período chuvoso, e a concentração de sulfetos para a região estuarina (RS.08 a RS.10). Nota-se que durante o período de estiagem há uma tendência dos metais à complexação

pela matéria orgânica entre os pontos RS.05 a RS.10.

Para fins didáticos, as amostras caracterizadas com um asterisco (\*) são oriundas do período chuvoso, enquanto as que aparecem com um sustenido (#) foram coletadas durante a estiagem.

**Tabela 4: Concentrações médias de elementos, mg kg<sup>-1</sup>(peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 1ª Campanha (período chuvoso)**

| Ponto de coleta  | Cádmio | Chumbo | Zinco      | Cobre       | Níquel |
|--|--------|--------|------------|-------------|--------|
| <i>Sedimentos coletas em regiões com Águas classificadas como Doces</i>    |        |        |            |             |        |
| RS.01  | <0,03  | 0,22   | 7,52       | 24,6        | 0,49   |
| RS.02  | <0,03  | 0,22   | 5,08       | 18,4        | 0,80   |
| RS.03  | <0,03  | 0,30   | 62,3       | 0,780       | 0,76   |
| RS.04  | <0,03  | 0,59   | 53,8       | 0,370       | 0,66   |
| RS.05  | <0,03  | 7,80   | <b>171</b> | 1,46        | 0,62   |
| RS.06  | <0,03  | 7,72   | <b>177</b> | 2,56        | 0,58   |
| <b>Nível 1 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 0,6    | 35     | 123        | 35,7        | 18     |
| <b>Nível 2 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 3,5    | 197    | 315        | 197         | 35,9   |
| <i>Sedimentos coletas em regiões com Águas classificadas como Salobras</i> |        |        |            |             |        |
| RS.07  | <0,03  | 9,21   | 15,8       | <b>32,2</b> | 1,56   |
| RS.08  | <0,03  | 20,1   | 18,3       | <b>113</b>  | 2,06   |
| RS.09  | <0,03  | 36,1   | 33,1       | <b>163</b>  | 3,15   |
| RS.10  | <0,03  | 34,0   | 30,4       | <b>149</b>  | 3,08   |
| <b>Nível 1 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 1,2    | 46,7   | 150        | 34          | 20,9   |
| <b>Nível 2 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 7,2    | 218    | 410        | 270         | 51,6   |
| <b>TEL (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 0,7    | 30,2   | 124        | 18,7        | 15,9   |
| <b>PEL (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | 4,21   | 112    | 271        | 108         | 42,8   |

Fonte: dados da pesquisa.

**Tabela 5: Concentrações de elementos (peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 2ª Campanha (período seco)**

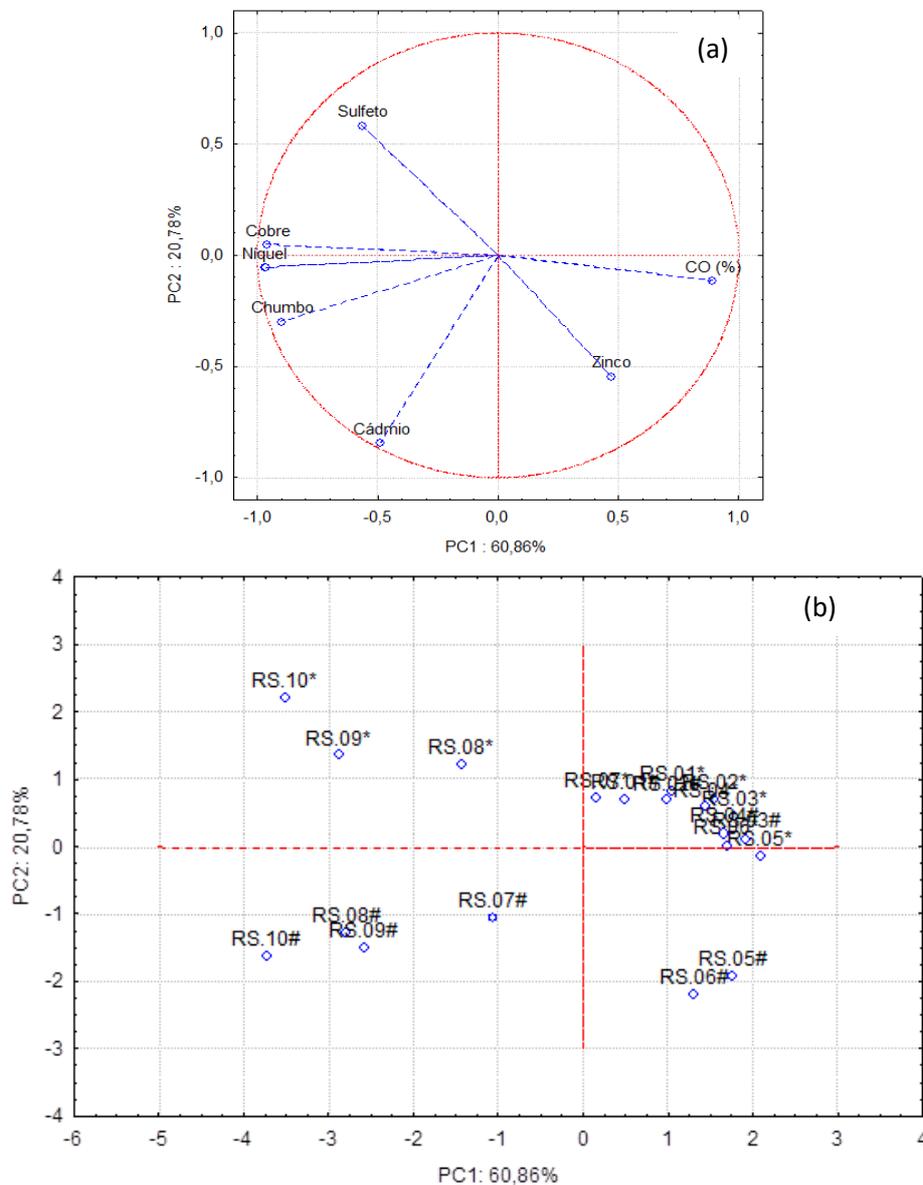
| Ponto de coleta   | Cádmio | Chumbo | Zinco  | Cobre        | Níquel |
|---|--------|--------|--------|--------------|--------|
| <i>Sedimentos coletas em regiões com Águas classificadas como Doces</i> |        |        |        |              |        |
| RS.01   | 0,00   | 0,66   | 23,28  | <b>59,97</b> | 1,26   |
| RS.02   | 0,00   | 0,93   | 12,24  | <b>61,54</b> | 0,84   |
| RS.03   | 0,01   | 0,49   | 140,55 | 1,26         | 0,49   |
| RS.04   | 0,06   | 0,63   | 138,02 | 1,07         | 0,37   |
| RS.05   | 0,04   | 11,67  | 328,60 | 3,56         | 0,92   |
| RS.06   | 0,05   | 13,15  | 381,16 | 4,90         | 1,28   |
| <b>Nível 1 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>                                     | 0,6    | 35     | 123    | 35,7         | 18     |
| <b>Nível 2 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>                                     | 3,5    | 197    | 315    | 197          | 35,9   |

Continuação

| Ponto de coleta  | Cádmio      | Chumbo       | Zinco      | Cobre         | Níquel      |
|--|-------------|--------------|------------|---------------|-------------|
| <b>Sedimentos coletas em regiões com Águas classificadas como Salobras</b> |             |              |            |               |             |
| RS.07  | 0,02        | 15,75        | 22,46      | <b>124,27</b> | 1,88        |
| RS.08  | 0,03        | <b>36,48</b> | 25,50      | <b>135,84</b> | 2,73        |
| RS.09  | 0,03        | <b>39,45</b> | 26,26      | <b>138,05</b> | 2,96        |
| RS.10  | 0,01        | <b>64,70</b> | 26,04      | <b>138,85</b> | 2,80        |
| <b>Nível 1 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | <b>1,2</b>  | <b>46,7</b>  | <b>150</b> | <b>34</b>     | <b>20,9</b> |
| <b>Nível 2 (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | <b>7,2</b>  | <b>218</b>   | <b>410</b> | <b>270</b>    | <b>51,6</b> |
| <b>TEL (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | <b>0,7</b>  | <b>30,24</b> | <b>124</b> | <b>18,7</b>   | <b>15,9</b> |
| <b>PEL (mg kg<sup>-1</sup>)</b>  | <b>4,21</b> | <b>112</b>   | <b>271</b> | <b>108</b>    | <b>42,8</b> |

Fonte: dados da pesquisa.

Figura 4: Análise multivariada de dados: (a) PCA, Análise do Componente Principal; (b) HCA, Análise de Agrupamento Hierárquico



Fonte: dados da pesquisa.

#### 4. CONCLUSÕES

A metodologia SEM-AVS proposta na década de 1990 por Di Toro *et al.* (1991) possibilitou avaliar a qualidade do sedimento do ambiente aquático e a potencial toxicidade deste sedimento para a biota.

Mesmo após mais de duas décadas a fábrica estar desativada para produção de chumbo no município de Santo Amaro da Purificação, ainda se identifica a persistente contaminação da região, especialmente nas proximidades da antiga metalurgia.

Em regiões onde o aporte de água era pequeno, o fator de diluição mostrou ser aspecto preponderante na mobilidade e disponibilidade de metais no ambiente aquático, havendo uma tendência a concentrações mais altas de metais, podendo ser estes disponibilizados a depender da produção de sulfeto no ambiente.

A produção de sulfetos está intimamente relacionada a ambientes mais redutores e salinos. Isto se deve à maior concentração de sulfato existente no meio aquático e à possibilidade deste ser convertido a sulfeto por bactérias. No estuário do rio Subaé (pontos RS.08, RS.09 e RS.10), devido à alta salinidade, identificou-se um aumento expressivo da concentração de sulfetos nos sedimentos, tornando assim os metais Pb, Cd, Cu, Zn e Ni menos disponíveis.

Outro fator que determina a concentração de sulfetos é a profundidade do ambiente, pois em locais mais profundos a incidência de luz e oxigênio dissolvido é menor, facilitando a imobilização do elemento tóxico.

A partir da comparação com os limites estabelecidos pelo NOAA, o TEL e o PEL, dentre os elementos analisados e em toda a região do estudo, observa-se que houve um aumento nas concentrações de cobre e zinco em ambos os períodos de coleta: períodos de seca e estiagem. Os demais elementos (Pb, Cd e Ni) não ultrapassaram o PEL estabelecido.

Correlacionando as concentrações médias de metais aos valores-guias (TEL e

PEL) estabelecidos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration*, os metais chumbo (Pb), zinco (Zn) e cobre (Cu) apresentaram valores bastante superiores aos valores máximos permitidos para avaliação da toxicidade de sedimento em peso seco, principalmente nos pontos RS.05 a RS.10.

Numa avaliação quanto à similaridade das amostras, através dos estudos quimiométricos, foram visualizadas não somente a evolução quanto à distribuição dos metais tóxicos, mas, também, as possíveis fontes geradoras dos mesmos, como, por exemplo, a elevada concentração de níquel nas proximidades da fábrica de papel no município de Santo Amaro, visto que este elemento é associado a efluentes de indústrias de celulose.

Por fim, o método analítico utilizado mostrou-se eficiente na determinação da biodisponibilidade de metais tóxicos em amostras de sedimento da bacia hidrográfica do rio Subaé. A excelente precisão (0 – 4%) e exatidão (90 – 93%), os limites de quantificação adequados para baixas concentrações de sulfeto extraído pela metodologia AVS-SEM e a avaliação da concentração de metais de acordo com os limites previstos na legislação vigente fizeram com que houvesse não somente uma avaliação quanto a biodisponibilidade do chumbo, zinco, cobre, níquel e arsênio no ambiente aquático, como também a concentração em peso seco ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e correlação entre eles.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela concessão da bolsa de mestrado ao primeiro autor.

#### REFERÊNCIAS

ALVAREZ-VAZQUEZ, M.A.; BENDICHO, C.; PREGO, R. Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system. *Microchemical Journal*, v. 112, 172-180, 2014.

AMBIOS Engenharia e Processos Ltda. Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados no município de Santo Amaro da Purificação, Bahia. Resumo Executivo, 2003.

BESSER, J.M.; BRUMBAUGH, W.G.; IVEY, C.D.; INGERSOLL, C.G.; MORAN, P.W. Biological and chemical characterization of metal bioavailability in sediments from Lake Roosevelt, Columbia River, Washington, USA. Arch. Environ. Con. Tox., v. 54, p. 557-570, 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n. 454 de 1 de novembro de 2012.

CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETO, A. M.; MELO, A.M.C.; CHAVES, M.E.C; BRANDÃO, A.M.; TAVARES, T. M. Cadmium in hair of children living near a lead smelter in Brazil. Science Total Environment, n. 84, p. 119-28, 1989.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; TAVARES, T.M.; COSTA, A.C.A.; CHAVES, C.D.R.; NASCIMENTO, L.D.; REIS, M.A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. Revista Panamericana de Salud Pública, 2003.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J. Toxicity of cadmium sediments: the role of acid volatile sulfide. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

\_\_\_\_\_; ZARBA, C. S.; HANSEN, D. J.; BERRY, W. J.; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A.; PAQUIN, P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemical using equilibrium partitioning. Environmental Toxicology and Chemistry. v. 10, p. 1541-1583, 1991.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; GRASSI, M.T.; FADINI, P.S. Controle da qualidade na determinação potenciométrica de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) utilizando adições de padrão. Química Nova, v. 35, n. 4, p. 832-836, 2012.

GARCIA, K.S.; OLIVEIRA, O.M.C.; MADDOCK, J.E.L.; SOARES, S.A.R.; CELINO, J.J. Variação espacial de sulfetos voláteis acidificados e biodisponibilidade de metais extraídos simultaneamente em sedimentos ao norte da

Baía de Todos os Santos. Caderno de Geociências, v. 11, p. 36-48, 2014.

GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R.; TONER, L.; FOLGER, D.W. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediment. Journal of Sedimentary Petrology, v. 44, n. 1, p. 249-253, 1974.

HATJE, V.; BARROS, F.; FIGUEIREDO, D.G.; SANTOS, V.L.C.S.; PESO-AGUIAR, M.C. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v. 52, p. 969-987, 2006.

LEONARD, E.N.; COTTER, A. M.; ANKLEY, G.T. Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 15, n. 9, p. 1479-1481, 1996.

MACHADO, W.; SANTELLI, R.E.; CARVALHO, M.F.; MOLISANI, M.M. Relation of reactive sulfides with organic carbon, iron, and manganese in anaerobic mangrove sediments: implications for sediment suitability to trap trace metals. Journal of Coastal Research, v.24, n.4C, p. 25-32, 2008.

NIZOLI, E. C.; SILVA, W. L. Biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. Química Nova, v. 32, p. 365-372, 2009.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. Química Nova, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

VASCONCELOS, F.M.; ALMEIDA, D.F.; SANTOS, L.; MOREIRA, T.T. Caracterização do potencial de biodisponibilidade de metais (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) em sedimentos de corrente do Rio São Francisco. Geonomos, v. 18, p. 28-32, 2010.

WALKER, C.H.; SIBLY, R.M.; HOPKIN, S.P.; PEAKALL, D.B. Principle of Ecotoxicology. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science, v. 37, p. 29-38, 1934.

WASSERMAN, J.C.; BARROS, S.R.S.; LIMA, G.B.A. Planning dredging services in contaminated sediments for balanced environmental and investment costs. *Journal of Environmental Management*, v. 121, p. 48-56, 2013.

WILSON, P.S.; VOPEL, K. Estimating the in situ distribution of acid volatile sulfides from sediment profile images. *Limnology Oceanography: methods*, v. 10, p. 1070-1077, 2012.