



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS
TÓXICOS EM SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO SUBAÉ, BAHIA, BRASIL

Jucelino Balbino da Silva Júnior

Salvador

2014



Jucelino Balbino da Silva Júnior

AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS
TÓXICOS EM SEDIMENTOS COLETADOS NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO SUBAÉ, BAHIA, BRASIL

Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia como requisito para a obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente, Águas e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Magda Beretta
Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva

Salvador
2014

S586 Silva Júnior, Jucelino Albino.
Avaliação da biodisponibilidade de metais tóxicos em
sedimentos da bacia hidrográfica do rio Subaé / Jucelino
Albino da Silva Júnior. – Salvador, 2014.

123 f. : il. color.

Orientador: Profa. Magda Beretta.

Co-orientador: Prof. Sérgio Telles de Oliva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da
Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Biodisponibilidade. 2. Sedimentos. 3. Metais pesados
4. Rio Subaé. I. Beretta, Magda. II. Oliva, Sérgio Telles de.
III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 628.16

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial da presente obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

Nome do Autor: JUCELINO BALBINO DA SILVA JÚNIOR

Assinatura do autor: _____

Instituição: Universidade Federal da Bahia

Local: Salvador, BA

Endereço: Rua Aristides Novis, 02 - 4º andar, Federação - Salvador-BA

CEP. 40210-630

E-mail: jucelino.junior22@gmail.com

Às minhas mães Edna Carvalho e Celimar Carvalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu DEUS, a tudo o que Ele representa em minha vida. Agradeço por esta etapa muito árdua, só Ele sabe o que eu passei. Obrigado, meu Deus!

A minha orientadora Profa. Dra. Magda Beretta por disponibilizar seu tempo para a condução deste trabalho.

Ao meu co-orientador e amigo, o prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva pela paciência e disposição em ajudar-me nas minhas deficiências analíticas. A sua colaboração foi fundamental para minha pesquisa. Deus o colocou no meu caminho no momento certo.

Ao meu amigo, professor e futuro orientador de doutorado, Sérgio Luís Costa Ferreira. Para conclusão deste trabalho suas dicas foram de extrema significância na área de quimiometria e da Química Analítica além da disponibilidade do equipamento ET AAS.

As minhas mães Edna Carvalho, Celimar Carvalho e minha irmã Naiades Meline que muito desejaram esta titulação.

A minha irmã, minha amiga, meu porto seguro, meu exemplo de estudante e profissional: Ana Margarete de Freitas. Você faz parte da minha vitória.

A minha filha, Ynaê Letícia, pelos momentos de alegria na hora de *stress* e cansaço.

A Ângela Cristina Andrade Costa, pessoa indispensável para o início deste trabalho. Sem ela não teria conhecido minha orientadora. Minha gratidão eterna!

Ao meu eterno aluno e amigo Igor Rafael que muito me auxiliou nos dias de coleta em Santo Amaro. Seu suor também está neste trabalho, meu querido!

Aos meus colegas do LABDEA: Thelma Rocha, Ednilze, Roberta Batistella e Rui Júnior que após um tempo tivemos oportunidade de nos conhecermos gerando momentos de descontração e amizade nos nossos cafés e almoços.

Aos meus amigos do LAQUAM/IQ/UFBA: Claudio Henrique, Ives e Jamile que sempre estiveram comigo durante as análises no fluorescência.

A profa. PhD Iara Brandão pelas conversas regadas aos maravilhosos e diversificados chás.

A FAPESB pela bolsa concedida durante a realização deste mestrado.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim.

“Os dias prósperos não vem por acaso; nascem
de muita fadiga e persistência”

Henry Ford

RESUMO

Este trabalho relata a avaliação da biodisponibilidade dos metais tóxicos (cádmio, cobre, zinco, chumbo e níquel) em amostras de sedimentos empregando a técnica de "sulfetos voláteis por acidificação (do inglês, *acid volatile sulfide* - AVS) e metais extraídos simultaneamente (do inglês, *simultaneously extracted metal* - SEM)". As amostras de sedimentos foram coletadas em dez estações ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé, Bahia, Brasil, em dois períodos (outubro de 2013 e dezembro de 2013). Os elementos químicos foram determinados usando a técnica de fluorescência de raios-X e espectroscopia de absorção atômica com otimização em forno de grafite. O sulfeto foi quantificado empregando potenciometria com eléctrodo de íon seletivo. Além disso, a umidade, matéria orgânica, pH e potencial redox também foram determinados em todas as amostras. A avaliação da biodisponibilidade dos metais foi estimada pela relação entre as concentrações de AVS e SEM, considerando-se uma toxicidade significativa quando $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ é superior a 1. As concentrações de AVS e SEM nas dez estações estudadas em dois períodos variou de 0,22-15,19 e 0,38-6,07, respectivamente. Assim, para o período seco (dezembro de 2013) os resultados demonstraram um estado crítico de toxicidade dos sedimentos (biodisponibilidade > 1), em sete das dez estações amostradas. Em outro período (outubro de 2013), a biodisponibilidade foi inferior a 1 para 50% das amostras coletadas nas dez estações. Além disso, os valores individuais das concentrações de todos os elementos eram comparados com os parâmetros PEL (nível efeitos provável) e TEL (nível de efeitos de limiar), que foram estabelecidos pela EPA para a caracterização de risco ecológico. Essa avaliação demonstrou que Pb, Cd, Ni têm concentrações inferiores à PEL e apenas Zn e Cu têm teores mais elevados do que o PEL para algumas estações. A avaliação da biodisponibilidade e as concentrações encontradas para os cinco elementos nas amostras de sedimentos analisados demonstrou que o ecossistema estudado ainda apresenta um risco ambiental.

Palavras-Chave: biodisponibilidade, qualidade dos sedimentos, quimiometria, Bacia Hidrográfica do Rio Subaé

ABSTRACT

This paper reports the assessment of bioavailability of toxic metals (cadmium, copper, zinc, lead and nickel) in sediment samples using the technique of "volatile sulfide by acidification (English, acid volatile sulfide - AVS) and metals extracted simultaneously (the English, simultaneously extracted metal - SEM)". The sediment samples were collected in ten stations along the River Basin Subaé, Bahia, Brazil, in two periods (October 2013 to December 2013). The chemicals were determined using the fluorescence technique X-rays and atomic absorption spectroscopy with graphite furnace optimization. The sulfide was quantified using potentiometry with ion selective electrode. In addition, moisture, organic matter, pH and redox potential were determined in all samples. The evaluation of the bioavailability of the metals was estimated by the ratio between the concentrations of AVS and SEM, considering a significant toxicity when $\Sigma\text{SEM} / \text{AVS}$ is greater than 1. The AVS and SEM concentrations of the ten stations in both periods studied ranged from 0.22 to 15.19 and 0.38 to 6.07 respectively. Thus, the dry period (December 2013), the results showed a critical state of sediment toxicity (bioavailability > 1), seven of the ten sampled stations. In another period (October 2013), the bioavailability was less than 1 to 50% of the samples collected in the ten seasons. Furthermore, individual values of the concentrations of all elements were compared with the PEL parameters (level likely effects) and TEL (threshold effect level), which were set by the EPA for the characterization of ecological risk. This evaluation showed that Pb, Cd, Ni have concentrations lower than the PEL and only Zn and Cu have higher levels than the PEL for some stations. The assessment of bioavailability and concentrations for the five elements found in the samples analyzed demonstrated that the sediment ecosystem studied also presents an environmental hazard.

Keywords: bioavailability, sediment quality, chemometrics, River Basin Subaé

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.	42
Figura 2	Bacia hidrográfica do rio Subaé.	50
Figura 3	(a) Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. em atividade, 1960 (b) Desativação em 1993 gerando uma carga de 490 mil toneladas de escória e quase 10 mil toneladas de chumbo espalhado pela cidade e Baía de Todos os Santos, onde deságua o rio Subaé.	55
Figura 4	Equipamentos utilizados para levantamento ambiental: (a) <i>GPS</i> ; (b) sonda multiparâmetros.	57
Figura 5	Coletas na bacia hidrográfica do rio Subaé.	58
Figura 6	Processo experimental.	60
Figura 7	Aparato experimental utilizado para extração AVS-SEM.	64
Figura 8	Esquema do Aparato Experimental da Metodologia AVS.	65
Figura 9	S2 PICOFOX (Bruker AXS)	66
Figura 10	Esquema para preparo das plaquinhas com a amostra de interesse.	68
Figura 11	Pontos amostrais para coleta de amostras.	71
Figura 12	Curva de sensibilidade do eletrodo de íon-seletivo S ⁻² .	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Alguns estudos sobre a biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos	23
Tabela 2	Constante de solubilidade dos sulfetos metálicos.	37
Tabela 3	VGQS baseados em determinações de SVA, MES e f_{oc} .	38
Tabela 4	Estudos sobre a composição da escória da Plumbum em relação a metais presentes.	51
Tabela 5	Cronologia para os estudos dos teores de metais tóxicos em matriz de água, sedimento e material particulado em suspensão do rio Subaé. (resultados de sedimento expressos em peso seco)	53
Tabela 6	Dados pretéritos sobre metais em biota aquática (peso seco).	54
Tabela 7	Georreferenciamento dos pontos de coleta.	70
Tabela 8	Resultados dos testes de recuperação no sistema AVS.	72
Tabela 9	Parâmetros calculados através da curva de calibração para S^{2-}	73
Tabela 10	Repetitividade e reprodutibilidade para o S^{2-} .	73
Tabela 11	Sulfetos extraídos pela metodologia AVS-SEM em tempos distintos.	74
Tabela 12	Umidade total média (%) nos sedimentos coletados na Bacia do rio Subaé.	75
Tabela 13	Fator de carbono orgânico médio nos sedimentos coletados na Bacia do rio Subaé.	75
Tabela 14	Concentração dos metais em água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) – 1ª e 2ª Campanha	76
Tabela 15	Concentração de metais em peso seco ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) para as metodologias AVS-SEM e digestão $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.	80
Tabela 16	Valores TEL e PEL (mg kg^{-1}), em base seca, para sedimento estabelecidos pelo NOAA.	82
Tabela 17	Concentrações médias de elementos, mg kg^{-1} (peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 1ª Campanha.	82
Tabela 18	Concentrações médias de elementos, mg kg^{-1} (peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 2ª Campanha.	83

Tabela 19	Relações SEM-AVS para avaliação da biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos.	88
Tabela 20	Adições de padrão para curva de calibração de EIS.	109
Tabela 21	Teste de recuperação com adição de sulfeto no sedimento, em triplicata.	109
Tabela 22	Reprodutibilidade da análise de sulfeto em soluções padrão, em triplicata.	110
Tabela 23	Repetitividade da análise de sulfeto em soluções padrão, em triplicata.	110
Tabela 24	Concentração de sulfetos ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) \times Variação Tempo (min.)	110
Tabela 25	Georreferenciamento dos pontos e dados físico-químicos – 1ª Campanha.	111
Tabela 26	Georreferenciamento dos pontos e dados físico-químicos – 2ª Campanha.	111
Tabela 27	Determinação da umidade no sedimento do rio Subaé, em triplicata - 1ª Campanha.	112
Tabela 28	Determinação da umidade no sedimento do rio Subaé, em triplicata - 2ª Campanha.	113
Tabela 29	Determinação do Carbono Orgânico (CO) em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (1ª Campanha)	114
Tabela 30	Determinação do carbono orgânico (CO) em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (2ª Campanha).	115
Tabela 31	Concentração de metais em água do rio Subaé, em triplicata. (1ª Campanha)	116
Tabela 32	Concentração de metais em água do rio Subaé, em triplicata. (2ª Campanha)	117
Tabela 33	Ensaio preliminares utilizando metodologias para o sedimento do Porto de Salvador, em triplicata.	118
Tabela 34	Concentração de metais em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (peso seco). (1ª Campanha)	119
Tabela 35	Concentração de metais em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (peso seco). (2ª Campanha).	120
Tabela 36	Determinação da concentração de sulfetos nas extrações AVS-SEM, em triplicata (1ª Campanha)	121
Tabela 37	Determinação da concentração de sulfetos nas extrações AVS-SEM, em triplicata (2ª Campanha)	122

Tabela 38	Biodisponibilidade para elementos tóxicos na bacia hidrográfica do rio Subaé.	123
------------------	---	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Estudos sobre a contaminação em Santo Amaro da Purificação, BA.	25
Quadro 2	Tipos de eletrodos de membrana íon-seletivos.	39
Quadro 3	Resumo das metodologias utilizadas nas amostras de água e sedimento.	59

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Estudos sobre a composição química da escória da Plumbum em Santo Amaro da Purificação - BA.	51
Gráfico 2	Panorama da concentração de Pb e Cd em biota aquática sururu (<i>Mytella guyanensis</i>) e siri.	55
Gráfico 3	Concentração de elementos tóxicos (Pb, Cd, Cu, Zn, Ni) em amostras de água da bacia do rio Subaé.	78
Gráfico 4	Concentração de cádmio em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.	83
Gráfico 5	Concentração de chumbo em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.	84
Gráfico 6	Concentração de zinco em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.	84
Gráfico 7	Concentração de cobre em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.	85
Gráfico 8	Concentração de níquel em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.	85
Gráfico 9	Análise multivariada de dados (metais, sulfeto e matéria orgânica).	87
Gráfico 10	Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé – $\sum[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$.	89
Gráfico 11	Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé – $(\sum[\text{SEM}]-[\text{AVS}])/f_{\text{oc}}$.	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

COBRAC	Companhia Brasileira de Chumbo
AVICCA	Associação das Vítimas de Contaminação por Chumbo, Cádmiio, Mercúrio e outros Elementos Químicos
S⁻²	Íons sulfeto
AVS	Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação
SEM	Metais Extraídos Simultaneamente
SAOB	Solução tampão antioxidante
RS	Rio Subaé
f_{oc}	Fator de carbono orgânico
Salin.	Salinidade
COT	Carbono Orgânico Total
CO	Carbono Orgânico
Mg	Mega grama
MO	Matéria Orgânica
E_n / ORP	Potencial Redox
Temp.	Temperatura
DPR	Desvio percentual relativo
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
BRF	Bactérias redutoras de ferro
pH	Potencial hidrogeniônico
CdS	Sulfeto de cádmio
H₂S	Sulfeto de hidrogênio
PVC	Cloreto de polivinila
mV	milivolts
jus.	Jusante
mont.	Montante
BTS	Baía de Todos os Santos
FS	Feira de Santana
SAP	Santo Amaro da Purificação
SFC	São Francisco do Conde
SNC	Sistema nervoso central
CIS	Centro Industrial do Subaé
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Micromol por grama
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CRA	Centro de Recursos Ambientais
CEPED	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
CCME	<i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>
U.S.EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
TEL	<i>Threshold effect level</i>
PEL	<i>Probable effect level</i>
PCA	Análise dos Componentes Principais
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico
OMS	Organização Mundial de Saúde
V.R.	Valor de referência
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Justificativa.....	25
2 OBJETIVOS	28
2.1 Objetivo Geral	28
2.2 Objetivos Específicos	28
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
3.1 Metais tóxicos e seu comportamento no ambiente aquático.....	29
3.2 O papel dos sulfetos para a biodisponibilidade	33
3.3 Sulfetos voláteis por acidificação (AVS) e metais extraídos simultaneamente (SEM).....	35
3.4 Determinação potenciométrica de sulfetos	39
3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X com reflexão total	40
3.6 Espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica	43
3.7 Validação de método analítico	43
3.7.1 Linearidade e sensibilidade.....	45
3.7.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	45
3.7.3 Precisão e exatidão.....	46
3.7.4 Testes de recuperação.....	47
4 A BACIA HIDROGRÁFICA DO SUBAÉ E O CASO DE SANTO AMARO DA PURIFICAÇÃO	48
5 METODOLOGIA AMOSTRAL	57
5.1 Limpeza de materiais	57
5.2 Reconhecimento de área e coleta de amostras de água	57
5.3 Coleta de água e sedimento	58

6 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	59
6.1 Determinação da umidade e da matéria orgânica.....	61
6.2 Testes preliminares com sedimento para determinação de metais	62
6.3 Montagem e validação da metodologia de sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente	62
6.4 Fluorescência de raios-X com reflexão total	66
6.5 Espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica	69
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
7.1 Área de estudo e análise de parâmetros físico-químicos <i>in situ</i>	70
7.2 Validação do método sulfetos voláteis por acidificação a partir da determinação de sulfetos por potenciometria	72
7.3 Testes preliminares da metodologia de sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente.....	73
7.4 Determinação da umidade e matéria orgânica nos sedimentos.....	74
7.5 Quantificação e avaliação do comportamento dos metais Pb, Cd, Zn, Cu, Ni e As em água da bacia do rio Subaé.....	75
7.6 Quantificação e avaliação do comportamento dos metais Pb, Cd, Zn, Cu, Ni e As nos sedimentos da bacia do rio Subaé.....	80
7.7 Avaliação da biodisponibilidade dos metais Pb, Cd, Zn, Cu e Ni na bacia do rio Subaé.....	88
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91
REFERÊNCIAS.....	93
ANEXOS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A contaminação¹ ambiental é um dos mais graves legados da sociedade moderna. As exigências com o aumento da população, juntamente com o desejo da maioria das pessoas para um melhor padrão de vida, estão resultando em poluição mundial em escala maciça, afetando os compartimentos: água, ar e solo em processos que se encontram interligados. Assim, alguns gases emitidos para a atmosfera podem ser convertidos em ácidos fortes por processos químicos atmosféricos, em seguida precipitados ao solo como chuva, poluindo e poluem a água. Resíduos perigosos descartados de forma inadequada podem contaminar a água subterrânea, que são eventualmente lançados como água poluída em córregos (MANAHAN, 2000).

O ambiente aquático tem sido degradado incessantemente com uma gama de lançamentos contendo substâncias orgânicas e inorgânicas. O efeito tóxico dessas 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.*, 2011).

Estudos sobre a qualidade de sedimentos e água 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 disponibilidade² e biodisponibilidade para os organismos, em sedimentos há a comprovação da persistência destes metais por longos períodos (LIMA, 2013).

O sedimento exerce função substancial na detecção de substâncias nocivas insolúveis após seu lançamento em águas superficiais. As pesquisas realizadas

¹ Aumento de qualquer substância que seja prejudicial ao ambiente, sendo esta produzida pela própria flora local ou por alguma substância introduzida, que contribui para a destruição da fauna e flora de um ecossistema (ALLOWAY & AYRES, 1993; WASSERMANN *et al.*, 2008; BAIRD, 2011)

² Persistência de substâncias em compartimentos ambientais.

anteriormente buscavam evidenciar os sedimentos apenas como um ambiente de deposição química, entretanto estudos recentes destacam a importância do sedimento como um compartimento ativo e que redistribui a biota aquática toda substância nele encontrada. Desta maneira, o estudo toxicológico, composto por um tratamento integrado entre análises físicas, químicas e biológicas, vem sendo amplamente aplicado para quantificar metais tóxicos e avaliar a sua disponibilidade no ambiente aquático.

O sedimento de fundo é definido por Bostelmann (2006) como todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante dos processos de intemperismo e erosão que atuam sobre diversos tipos de rochas e/ou seus produtos de intemperização. Neves (2008) afirma que os sedimentos constituem um concentrado de metais em ambiente aquático onde suas maiores fontes de contaminação são: efluentes domésticos (Cu, Cr, Ni e Mn), siderúrgicas (Zn, Cr, Mo e Sb), fundições (Pb, Cd, Se e Ni) e efluentes industriais (Cu, Ni, Cr, Zn, Si, Co, Mn, As, Se, Cd, Hg e Pb). Um dos fatores que mais influencia a toxicidade do metal em meio aquático está relacionado à concentração de íons livres para os organismos (PAOLIELLO & CHASIN, 2002).

Metais tóxicos em níveis elevados na biota aquática são desfavoráveis e a partir de ensaios toxicológicos pode-se verificar a biodisponibilidade destes 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 (GARCIA, 2009).

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 (FAGNANI *et al.*, 2012).

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, a persistência no ambiente, a bioacumulação³ e bioconcentração⁴, e a biodisponibilidade⁵ são alguns dos fatores que regem o destino de diversos contaminantes inorgânicos nos ecossistemas (WALKER *et al.*, 2006). Através dos processos de bioacumulação e bioconcentração baixas concentrações de substâncias tóxicas transformam-se em concentrações severas garantindo efeitos adversos ao longo dos anos para as mais distintas espécies da biota aquática e do homem (TAVARES, 1990). Em níveis elevados de exposição, o chumbo prejudica o sistema nervoso central (SNC), rins e ossos causando a morte. O cádmio no corpo humano ataca os rins e causa danos ao intestino e, quando inalado, aos pulmões (NIZOLI, 2007).

O comportamento dos metais no ambiente aquático pode ser descrito em termos de distribuição entre as espécies dissolvidas e sólidas (WEINER, 2007). Alguns metais, como chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As), zinco (Zn), cobre (Cu) e mercúrio (Hg) são pouco solúveis em água e quando em contato com o sulfeto produzido no ambiente, precipitam-se e são adsorvidos pelos sedimentos.

Diversas metodologias são utilizadas para avaliar a qualidade dos ambientes aquáticos tais como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), teor de sólidos suspensos, concentração de metais e outras substâncias orgânicas e inorgânicas cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais (COSTA *et al.*, 2008).

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. Destarte, a determinação dos sulfetos voláteis por ácido (AVS, do inglês *acid volatile sulfide*) torna-se um fator de relevância na avaliação da qualidade do sedimento (Di TORO, 1991).

A partir da década de 90, Di Toro *et al.* (1990) observaram experimentalmente que, em sedimentos estuarinos, onde há predominância de monossulfeto de

³Substâncias tóxicas acumuladas ao longo da cadeia trófica.

⁴Acúmulo de substâncias tóxicas nos tecidos de organismos vivos, a partir do compartimento ambiental em que vivem.

⁵ Descreve a fração de um metal tóxico disponível em um compartimento ambiental da qual poderá ser capturada por organismos de modo a fazer parte de seus processos metabólicos.

ferro, quando adicionados íons de Cd^{2+} , o ferro (Fe) era deslocado (NIZOLI, 2007). O deslocamento do Fe também é realizado por metais como níquel (Ni), chumbo (Pb), cobre (Cu) e zinco (Zn). Nas últimas décadas a avaliação através da determinação de sulfetos voláteis por acidificação (AVS) e os metais extraídos simultaneamente (SEM, do inglês *simultaneously extrated metals*) ganha destaque nos experimentos com sedimentos. Pesquisas em rios, estuários, bacias realizadas utilizando a relação SEM/AVS para verificação da disponibilidade destes metais no ecossistema aquático estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Alguns estudos sobre a biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos.

Local	Limites de concentração de metais (Pb, Cd, Zn, Cu e Ni)	Referências
Baía de Sepitiba (RJ)	LS = $95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LI = $4,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\Sigma (\text{SEM})/(\text{AVS}) < 1\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	RIBEIRO, 2006
Manguezais da Baía de Todos os Santos	LS = $37,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LI < $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $0 \leq \Sigma (\text{SEM})/(\text{AVS}) \leq 1,25\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	ONOFRE <i>et al.</i> , 2007
Rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim	LS = $58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LI = $29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\Sigma (\text{SEM})/(\text{AVS}) \leq 1,7\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	NEVES, 2008
Porção Nordeste da Baía de Todos os Santos	LS = $38,39 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ LI < $0,10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ $\Sigma (\text{SEM})/(\text{AVS}) < 1\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (mai/07) $\Sigma (\text{SEM})/(\text{AVS}) > 1\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (jul/06)	GARCIA, 2009

LS: limite superior / LI: Limite inferior

A toxicidade é constatada relacionando os sulfetos voláteis por acidificação (AVS) e os metais extraídos simultaneamente (SEM) no sedimento o que expressaria, ou não, a contaminação e o nível de sua agressividade ao ambiente aquático. Entretanto, a matéria orgânica possui sua relevância nos estudos de biodisponibilidade já que após os sulfetos a carga orgânica é a principal fase ligante com os metais (FAGNANI *et al.*, 2011). 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 a sua diversidade e complexidade (CARVALHO, 2001).

Segundo Nizoli (2007), os processos oxidativos no sistema aquático podem modificar o potencial de oxi-redução do ambiente. Mecanismos como

bioturbação, bioirrigação causada por organismos, ressuspensão de sedimentos causados por tempestades, correntes ou mudanças de maré e dragagem contribuem para um aumento no potencial redox dos sedimentos fazendo com que os metais sejam deslocados para a água intersticial.

A evolução e escolha de metodologias analíticas que sejam capazes de avaliar a degradação crescente dos recursos naturais renováveis tornam-se imprescindível com o passar dos anos. Intensas pesquisas (DiTORO *et al.*, 1991; CARVALHO, 2001; COTTA *et al.*, 2006; RIBEIRO, 2006; NEVES, 2008; PADIAL, 2008) têm sido desenvolvidas para evidenciar a presença, a mobilidade e a biodisponibilidade de metais tóxicos em sedimentos.

Em diversas regiões do Brasil, estudos são realizados sobre a disposição e implicações de metais tóxicos em ambientes aquáticos. Análises realizadas na Baía de Todos os Santos (BTS) por Garcia *et al.* (2007), identificaram a presença de metais como ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) e chumbo (Pb) dentro dos limites aceitáveis, entretanto no município de São Francisco do Conde foram quantificados maiores teores destes metais, devido ao processo de mineração realizado em Santo Amaro da Purificação. Outro estudo (HATJE *et al.*, 2009) realizado na BTS determinou teores de metais traço associados ao material particulado nos estuários do rio Paraguaçu, Subaé e Jaguaripe.

A bacia hidrográfica do rio Subaé tem recebido múltiplas descargas ao longo dos anos e 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 (AMBIOS, 2003).

Neste contexto, a bacia hidrográfica do rio Subaé surge como objeto de estudo para esta dissertação. O histórico de contaminação do principal rio desta bacia, o rio Subaé, envolve lançamentos de efluentes líquidos concentrados com Pb e Cd e material particulado com altos níveis de metais tóxicos expelido pelas chaminés mesmo após 2 (duas) décadas de encerramento das atividades da

Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. Destarte, torna-se relevante o estudo sobre a biodisponibilidade de metais tóxicos na bacia hidrográfica do rio Subaé, na região do recôncavo baiano, onde a prática pesqueira e marisqueira é muito atuante numa região que ainda hoje é alvo de diversas pesquisas científicas.

Assim, este estudo propõe contribuir com resultados sobre a biodisponibilidade de metais tóxicos na bacia do rio Subaé, incluindo a montagem e validação de metodologia analítica para determinação de sulfetos voláteis por acidificação (AVS) e os metais extraídos simultaneamente (SEM) no sedimento.

1.1 Justificativa

O impacto causado na região do recôncavo baiano, particularmente em Santo Amaro, foi abordado nos últimos 39 anos por diversos pesquisadores em diversas matrizes (Quadro 1) entretanto não foram identificados trabalhos atuais direcionados para a avaliação da biodisponibilidade de chumbo e cádmio em sedimentos da bacia hidrográfica do rio Subaé.

Quadro 1: Estudos sobre a contaminação em Santo Amaro da Purificação, BA.

Matriz	Referência
Escória	OLIVEIRA, 1977 CRA, 1992 ANJOS, 1998 ANDRADE LIMA <i>et al.</i> , 2011
Sangue e cabelo humano	SPÍNOLA, 1975 CARVALHO, 1978 SILVANY-NETO, 1982 CARVALHO <i>et al.</i> , 1983 LOUREIRO <i>et al.</i> , 1983 ALMEIDA, 1984 CARVALHO <i>et al.</i> , 1984 CARVALHO <i>et al.</i> , 1985 CARVALHO <i>et al.</i> , 1986 CARVALHO <i>et al.</i> , 1987 CARVALHO <i>et al.</i> , 1989

	<p>SILVANY-NETO <i>et al.</i>, 1989 TAVARES <i>et al.</i>, 1989 TAVARES <i>et al.</i>, 1992 CARVALHO <i>et al.</i>, 1996 SILVANY-NETO <i>et al.</i>, 1996 COSTA, 2001 CARVALHO <i>et al.</i>, 2001 PAOLIELLO <i>et al.</i>, 2002 CARVALHO <i>et al.</i>, 2003 ZENTNER & RONDÓ, 2004 CARVALHO <i>et al.</i>, 2010 MENEZES-FILHO <i>et al.</i>, 2012</p>
Ar	<p>TAVARES, 1990 MACHADO <i>et al.</i>, 2010 OLIVEIRA <i>et al.</i>, 2010</p>
Solo	<p>ANJOS, 1998 COSTA, 2001 MACHADO <i>et al.</i>, 2003 FUNASA, 2003 MACHADO <i>et al.</i>, 2004 MACHADO <i>et al.</i>, 2008 VIANA, 2008 PONTES, 2009 RABELO, 2010 CARVALHO <i>et al.</i>, 2010 ASEVEDO, 2012 NIEMEYER <i>et al.</i>, 2012</p>
Gramíneas	<p>CEPED, 1975 – 1980 CUNHA & ARAÚJO, 2001 COSTA, 2001 MAGNA <i>et al.</i>, 2011</p>
Vegetais e frutas	<p>CEPED, 1975 – 1980 PETERSEN, 1982 BERETTA <i>et al.</i>, 1996 CUNHA & ARAÚJO, 2001</p>

	FUNASA, 2003 MAGNA <i>et al.</i> , 2011
Água	REIS, 1975 CEPED, 1975 – 1980 DUQUE, 1983 CUNHA & ARAÚJO, 2001 FUNASA, 2003
Sedimento	DONNIER <i>et al.</i> , 1977 <i>apud</i> CARVALHO <i>et al.</i> , 1983 BRANDÃO <i>et al.</i> , 1978 CEPED, 1996 CUNHA & ARAÚJO, 2001 AMBIOS, 2003 ANJOS, 2003 HATJE <i>et al.</i> , 2006 RABELO, 2010
Biota	DONNIER <i>et al.</i> , 1977 <i>apud</i> CARVALHO <i>et al.</i> , 1983 CEPED, 1975 – 1980 TAVARES, 1990 CUNHA & ARAÚJO, 2001 FUNASA, 2003 SANTOS, 2011
OUTROS ESTUDOS	
Avaliação de Risco	MAGNA <i>et al.</i> , 2013 MAGNA <i>et al.</i> , 2013
Sócio-econômico	ANDRADE, 2012
Biodisponibilidade	Este estudo

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a biodisponibilidade de metais em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Subaé, utilizando a metodologia sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente (AVS-SEM).

2.2 Objetivos Específicos

- Montar e validar a metodologia Sulfetos Voláteis por Acidificação (AVS) e Metais Extraídos Simultaneamente (SEM).
- Avaliar a biodisponibilidade do chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) em sedimentos da bacia do rio Subaé.
- Avaliação quimiométrica dos metais do chumbo (Pb), cádmio (Cd), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) em sedimento do rio Subaé.
- Avaliar a qualidade do sedimento na bacia do Rio Subaé utilizando os valores-guias canadenses TEL e PEL e Resolução CONAMA 454/12.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais tóxicos e seu comportamento no ambiente aquático

O ecossistema aquático é caracterizado pela sua biodiversidade, pelos seus recursos naturais e importância ecológica, entretanto tem sido bastante impactado por atividades antropogênicas, nas quais se enquadra o lançamento de efluentes de origem urbano-industrial que contém teores variados de elementos tóxicos (JESUS, 2011).

A concentração natural de elementos químicos nos compartimentos ambientais (solo, água, sedimento) resulta da erosão e transformação dos minerais de rochas, sendo que, eventualmente, estes elementos podem se apresentar em níveis elevados, tornando difícil diferenciar a origem antropogênica da origem natural nos sedimentos e solos.

Alguns elementos têm papel importante no metabolismo biológico de diversos seres, especialmente o homem. O cobre (Cu) e o zinco (Zn) são elementos essenciais à vida, porém com o aumento da concentração, podem tornar-se tóxicos (MANAHAN, 2000).

Segundo Alloway & Ayres (1993), a denominação metal pesado é aplicada não apenas aos grupos de metais e metaloides que apresentam massas atômicas elevadas e densidade superior a $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mas a todos os tipos de metais que apresentam efeitos tóxicos em organismos vivos.

Segundo Wassermann et al. (2008), a retenção dos metais tóxicos em sedimentos pode ocorrer por três métodos:

- adsorção à superfície das partículas minerais;
- por complexação pela ação de substâncias húmicas em partículas orgânicas;
- por reações de precipitação.

Bioquimicamente, a toxicidade dos metais pesados se dá pela afinidade a cátions de enxofre. Uma vez que o radical $-\text{SH}$ está presente em diversas proteínas, a atividade enzimática é comprometida quando há ligações com metais (BAIRD, 2011).

Os estudos em ecossistemas aquáticos buscam a determinação dos níveis e identificação das possíveis fontes de poluição, bem como atribuições de tendências nas mudanças de comportamento na estruturação industrial e implementação de novas tecnologias de controle da poluição. Vários estudos (POLETO, 2007; GUIMARÃES, 2007; ONOFRE *et al.*, 2007; SILVA, 2007; SOUSA, 2009; SARAIVA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2009; CHAKRABORTY *et al.*, 2012) vêm demonstrando a importância da análise histórica das concentrações de metais em águas superficiais, possibilitando, assim, a criação de cenários sobre as emissões e deposições ocorridas em décadas passadas.

Os inúmeros processos contendo elementos metálicos em águas naturais alteram sua forma físico-química ou sua distribuição espaço-temporal nos quatro principais compartimentos aquáticos abióticos: material em suspensão, sedimentos, água superficial e água intersticial. Esses compartimentos interagem entre si de forma contínua e intensa. As águas intersticiais, que podem apresentar níveis importantes de elementos tóxicos, são capazes de influenciar as concentrações de metais nas águas superficiais por meio de processos como difusão, consolidação e bioturvação (NIENCHESKI, 2008).

Numa avaliação do meio aquático o sedimento é parte essencial, pois apresenta a contaminação ambiental de décadas. O sedimento é composto por um conjunto de partículas minerais e orgânicas, geralmente com granulometria fina, disposto na parte inferior dos corpos d'água (PADIAL, 2008). O tipo e a estabilidade das ligações entre os metais tóxicos e os compostos sólidos são fatores decisivos para a mobilidade e a biodisponibilidade.

A dinâmica dos metais, em sedimentos, pode ser verificada a partir de fatores inerentes à água intersticial⁶ e independe da origem do metal. O tempo de residência depende de processos como fixação ou remobilização. Dentre os fatores relacionados à água intersticial que devem influenciar a mobilidade dos metais, destacam-se o pH (potencial hidrogeniônico) e o E_h (potencial redox). Assim como em água livres, os compostos resultantes da interação CO_2 e água (bicarbonato, ácido carbônico e carbonato), controlam o pH de águas intersticiais. O potencial redox em sedimentos está relacionado à capacidade da

⁶ Água sobrejacente ao sedimento que tem papel preponderante na mobilidade dos metais (Figueiredo, 2012).

solução intersticial de fornecer (oxidante) ou sequestrar (reduzidor) elétrons para reações iônicas (WASSERMAN, 2008).

O estado de oxidação de alguns metais tem significância na avaliação da toxicidade de sedimentos, já que distintos estados de oxidação podem ter diversas mobilidades e biodisponibilidades. A dissolução e a adsorção podem ocorrer mais facilmente em plantas e organismos aquáticos, enquanto metais ligados a estruturas cristalinas minerais não são disponíveis para a biota, a menos que haja uma desagregação geoquímica do mineral (CALMANO *et al.*, 1993).

Sedimentos contaminados quando em contato com o oxigênio do ar ou mesmo da água modificam as suas condições redutoras. A mudança de potencial redox envolverá a mudança da ligação com a forma metálica.

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação: Pb(II) e Pb(IV), sendo os compostos de Pb(II) mais comuns. A sua mobilidade é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino; sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são: (a) a presença de sulfatos, sulfetos, carbonatos; (b) a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica insolúvel; (c) o pH (REIMANN & CARITAT, 1998).

Para o cádmio, a mobilidade é média em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. É muito solúvel a pH baixo. As suas principais barreiras geoquímicas devem-se à formação de quelatos com os ácidos húmicos e à sua adsorção pelas argilas (REIMANN & CARITAT, 1998).

O único íon de cádmio é a espécie $2+$, a qual é mais solúvel em água, a menos que íons sulfetos estejam presentes para precipitar o metal como CdS. Ao contrário do mercúrio, os compostos de cádmio com ânion simples são sais iônicos mais do que moléculas covalentes. Uma das principais fontes antropogênicas do cádmio é o processo de fusão do zinco, uma vez que estes metais geralmente ocorrem agregados. Pode-se verificar contaminação por cádmio nas áreas próximas a fundições de chumbo, zinco e cobre. Uma importante fonte de cádmio, no ambiente, provém da disposição por incineração de resíduos de materiais (BAIRD, 2011).

O cobre é um metal de transição com alto ponto de fusão e ebulição, é um elemento que ocorre naturalmente em praticamente todo ambiente, bem como nos organismos (JESUS, 2011). Em sistemas aquáticos pode ser encontrado nas formas solúveis, porém é encontrado com maior frequência na forma particulada e coloidal. Seu transporte se dá principalmente na forma adsorvida e também pela fixação rápida aos sedimentos. A sua mobilidade é dependente do carbono orgânico sendo pouco móvel num intervalo de pH entre 5 – 6. A principal barreira geoquímica deste elemento é a presença de sulfeto, o aumento de pH e a adsorção (REIMANN & CARITAT, 1998).

Tido como um elemento essencial para o desenvolvimento e função de todas as células vivas, o zinco em níveis elevados pode agir de forma bastante tóxica. Oriundo de processos rochosos e atividades antropogênicas, este metal em ambientes aquáticos se apresenta sob a forma de Zn^{2+} como hidretos iônicos, carbonatos e complexos orgânicos. A sorção ocorre através dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, além dos argilo-minerais e da matéria orgânica. O zinco apresenta grande mobilidade em ambientes onde o pH é inferior a 7 (NIZOLI, 2007).

Segundo o CETESB (2001), o níquel é frequentemente encontrado em efluentes líquidos oriundos de siderúrgicas, refinarias de petróleo e fábricas de fertilizantes e de papel e celulose e, através, também, da queima de combustíveis fósseis. Precipita com facilidade na superfície dos óxidos. O níquel encontra-se ligado ao sulfato em ambientes ácidos e, em meio levemente alcalino (pH até 8), encontra-se na forma de carbonato e complexos orgânicos (JESUS, 2011). Os compostos de Ni^{2+} são relativamente não tóxicos. Outros compostos contendo níquel são extremamente tóxicos e/ou carcinogênicos (REIMANN & CARITAT, 1998).

A complexidade dos estudos ambientais está relacionada à diversidade de fontes de entrada e transferência dos metais, exigindo, assim, habilidades do pesquisador, além de profundo conhecimento do ambiente a ser estudado. A necessidade de monitorar e controlar os recursos hídricos são de extrema significância para a sociedade moderna. O teor de metais tóxicos e a sua biodisponibilidade tem sido utilizado como parâmetro para determinar o grau de contaminação no ambiente aquático e a formação de um banco de dados sobre

esta concentração, em diversos compartimentos, produz uma avaliação completa e fidedigna do ambiente em questão.

3.2 O Papel dos sulfetos para a biodisponibilidade

O sedimento é caracterizado por materiais oriundos do intemperismo de rochas, solos e decomposição de animais, que cobrem fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Participam da composição do sedimento diversos materiais orgânicos como tecidos orgânicos, bactérias, algas e materiais inorgânicos como óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, sulfetos e fosfatos (RIBEIRO, 2006). Os sedimentos ainda podem ser considerados substratos para inúmeros organismos que habitam o ambiente aquático e retiram deste compartimento o seu alimento (CHAPMAN, 1990).

Em ecossistemas aquáticos, os metais encontrados são distribuídos entre a água e o material particulado suspenso e, como consequência parte dessas substâncias são absorvidas pela biota e outra parte será destinada para o sedimento de fundo ou por reações com sulfetos ou complexação orgânica.

“A formação dos sulfetos se dá em ambientes anaeróbios, pela ação das bactérias redutoras de sulfato (BRS), na presença de substâncias orgânicas, sejam elas de origem natural ou antropogênica. Esses micro-organismos tem capacidade de mediar a transferência de elétrons entre os doadores (matéria orgânica) e os receptores (sulfatos), oxidando os primeiros e reduzindo, quimicamente, os últimos... é na diagênese anaeróbica da matéria orgânica, acompanhada da redução de sulfato, que se formam os sulfetos de ferro” (FAGNANI et al., 2011, p. 2).

Nas camadas oxidadas do sedimento, as fases minerais oxi-hidróxidos de ferro e manganês controlam, geralmente, a biodisponibilidade dos metais tóxicos. Entretanto, em camadas anóxicas, o pH e os sulfetos regulam a disponibilidade destes metais para a biota (VASCONCELOS et al., 2010).

Não somente o pH é um indicador para excelentes condições que favoreçam a produção de sulfetos, o potencial redox também influencia de forma significativa neste processo e valores menores que -120 mV já proporcionam a redução de

sulfatos a sulfeto (FAGNANI *et al.*, 2011). O oxigênio difundido lentamente para a água intersticial é consumido pelos micro-organismos. Em camadas mais profundas, os micro-organismos usam o oxigênio dos compostos óxidos para a formação de carbonatos e sulfetos, reduzindo, assim, o potencial redox do sedimento (CALMANO *et al.*, 1993).

Desde o final da década de 80, estudos (CALMANO *et al.*, 1988, 1992; Förstner *et al.*, 1989) foram desenvolvidos para verificar a influência das condições de pH, E_h e salinidade nos processos de mobilidade e transferência de metais tóxicos para o sedimento (CALMANO *et al.*, 1993). Outra relação é estabelecida pela variação de temperatura, pois os parâmetros pH, E_h e salinidade tendem a aumentar ou diminuir de forma não linear nos ambientes aquáticos. Portanto, com a temperatura a estabilidade dos sulfetos voláteis e conseqüentemente dos metais associados depende das condições do meio que afetam diretamente na atividade microbiológica e produção de sulfetos (ALMEIDA, 2010).

As altas concentrações de sulfetos são estabelecidas em ambientes onde se encontram grandes suprimentos de enxofre (sulfato). Sendo assim, os ambientes marinhos possuem uma maior concentração de sulfetos e potencial redox bastante negativo o que caracteriza um ambiente redutor immobilizando uma maior quantidade de metais (RIBEIRO, 2006).

Como dito anteriormente, a redução de óxidos de ferro e manganês regulam a biodisponibilidade de metais. Isto porque durante a redução destes óxidos há um aumento na liberação de Fe e Mn para as águas intersticiais; no caso de seus respectivos sulfatos, há uma diminuição na concentração dos metais solúveis devido a formação de sulfetos que são pouco solúveis (FAGNANI *et al.*, 2011).

Ainda pode-se evidenciar a oxidação da matéria orgânica pelas bactérias redutoras de ferro (BRF), o que promove a formação de acetato e facilita a formação de sulfetos. Os sulfetos reativos produzidos em quantidades maiores que os metais tóxicos presentes podem imobilizá-los na forma sólida, reduzindo totalmente a sua toxicidade.

Estudos (LEONARD *et al.*, 1996; GUIMARÃES, 2007; NEVES, 2008; SARAIVA *et al.*, 2009; BEVILACQUA *et al.*, 2009) têm sido desenvolvidos em ambiente de água doce, onde a concentração de sulfetos é menor, e receberam contribuições

de atividades antropogênicas, principalmente mineração. A avaliação da toxicidade é efetuada a partir das relações matemáticas estabelecidas entre os sulfetos voláteis em ácido e os metais extraídos simultaneamente.

3.3 Sulfetos Voláteis por Acidificação (AVS) e Metais Extraídos Simultaneamente (SEM)

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 (VASCONCELOS *et al.*, 2010). 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.

Uma característica dessa extração está relacionada ao ataque promovido pela solução ácida de HCl ser mais branda, de forma a tornar disponível apenas os metais ligados aos sulfetos. Dessa forma, os metais extraídos apresentam-se como bons indicadores da biodisponibilidade dos metais tóxicos às populações bentônicas. No entanto, FAGNANI *et al.* (2011) evidencia que o histórico da matriz é fator significativo quanto às espécies químicas ligadas aos sulfetos bem como os seus estados geomorfológicos. Conseqüentemente, os valores de AVS e SEM mostrariam toxicidades distintas e os organismos bentônicos estariam expostos a ambientes complexo e diversificado quanto às interações sulfetos metais existentes.

A partir da década de 1990, Di Toro e colaboradores foram pioneiros na avaliação da qualidade de sedimentos através da metodologia AVS. Os estudos foram conduzidos buscando avaliar a toxicidade de substâncias orgânicas não-iônica nos sedimentos, além da função dos sulfetos na biodisponibilização e imobilização de metais potencialmente tóxicos nessa mesma matriz (FAGNANI *et al.*, 2011).

No experimento proposto, os pesquisadores avaliaram a toxicidade em espécies de micro-crustáceos marinhos expostos a amostra de sedimento contendo AVS

dopadas com cádmio. Quando adicionada a solução de HCl a frio, os sulfetos presentes na amostra seriam convertidos a H₂S e arrastados via purga com N₂ até serem borbulhados em frascos lavadores de gás contendo solução de biftalato de potássio visando a retenção de cloretos. Como o sistema AVS foi proposto em série, o H₂S emergente do primeiro frasco lavador de gases era conduzido para um segundo frasco preenchido com solução de nitrato de prata e, por conseguinte, os sulfetos volatilizados foram precipitados na forma de Ag₂S.

A partir da aplicação da metodologia AVS, Di Toro *et al.* (1990), foram feitas três constatações relevantes:

- (a) em ambientes marinhos sem organismos, após sucessivas adições de solução de cádmio ocorria o aumento da concentração de metais no sedimento, enquanto que na água intersticial a concentração de Cd permanecia abaixo do limite de detecção. Ocorrida a saturação da fase sólida sulfídrica, o metal começava a se acumular na água intersticial.
- (b) com as adições sucessivas do cloreto de cádmio verificou-se a formação de CdS na superfície, devido a reação de deslocamento ocorrida no FeS sólido.
- (c) a toxicidade era observada quando a concentração molar de AVS era inferior à de cádmio extraído simultaneamente. Sendo assim, este estudo sugeriu a extensão para outros metais de interesse ambiental.

Em condições anaeróbias, diversos metais tendem a formar sulfetos insolúveis como o níquel (Ni), zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu), e estes obedecem uma ordem de solubilidade dos sulfetos metálicos que segue FeS<NiS<ZnS<CdS<PbS<CuS (Tabela 2). Dessa forma, o AVS se ligará preferencialmente ao Cu, se presente.

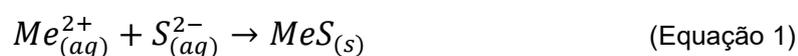
Vale ressaltar que o Ni, Cu e Hg não são destruídos quando empregado a acidificação com solução HCl a frio. A recuperação destes metais se deve a interação com outras fases ligantes, por exemplo, matéria orgânica.

Tabela 2: Constante de solubilidade dos sulfetos metálicos.

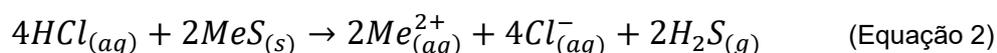
Sulfeto Metálico	K _{ps}
Cu ₂ S _(s)	48,5
CuS _(s)	36,1
PbS _(s)	27,5
CdS _(s)	27,0
ZnS _(s)	24,7
NiS _(s)	19,0
FeS _(s)	18,1
MnS _(s)	13,5

Fonte: WASSERMAN *et al.*, 2013.

Por apresentar constantes de solubilidade relativamente baixas, alguns cátions metálicos divalentes (Pb, Cd, Zn, Cu e Ni) são removidos por precipitação dos sulfetos metálicos (U.S.EPA, 2000):



A concentração de sulfetos pode ser determinada a partir do tratamento da amostra com HCl 6M a frio (U.S.EPA, 2000), através da reação:



Quando um balanço de massas é realizado entre as quantidades de sulfeto lábeis existentes e disponíveis para complexação e a soma da quantidade dos metais potencialmente tóxicos, matematicamente obteve-se um critério para a qualidade do sedimento:

$$\frac{\sum SEM}{AVS} = \frac{\sum (SEM_{Ni} + SEM_{Cu} + SEM_{Zn} + SEM_{Pb} + SEM_{Cd})}{AVS} \quad (\text{Equação 3})$$

Sabendo que as quantidades AVS e SEM são expressas na mesma unidade de concentração, por exemplo $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, a toxicidade pode ser avaliada como:

- (a) $\text{SEM}/\text{AVS} < 1,0$; há predominância ou equivalência da fase sulfeto sobre a fase metal, ou seja, os metais não se encontram disponíveis para a biota.
- (b) $\text{SEM}/\text{AVS} \geq 1,0$; há níveis elevados tanto no sedimento quanto em água intersticial de metais podendo causar toxicidade aos organismos.

Outras formas de relação AVS e SEM foram admitidas, entretanto a consideração da matéria orgânica na expressão matemática tornou-se indispensável, pois após os sulfetos as espécies metálicas tendem a se ligar ao carbono orgânico (f_{oc}) encontrado na matéria orgânica do ambiente aquático. Sendo assim, tem-se:

$$\frac{[(\sum SEM) - AVS]}{f_{oc}} \quad \text{(Equação 4)}$$

A possível toxicidade no ecossistema aquático é obtida através das concentrações de sulfetos, metais e carga orgânica. Deste modo, a Tabela 3 apresenta a relação AVS-SEM com os valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQ's).

Tabela 3: VGQS baseados em determinações de SVA, MES e f_{oc} .

$\left[\frac{(\sum SEM) - AVS}{f_{oc}} \right] < 130 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	Baixo risco de efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn
$130 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} < \left[\frac{(\sum SEM) - AVS}{f_{oc}} \right] < 3000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	Podem haver efeitos de efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn
$\left[\frac{(\sum SEM) - AVS}{f_{oc}} \right] > 3000 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	Efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni, Zn são esperados

Fonte: FAGNANI *et al.*, 2011.

3.4 Determinação potenciométrica de sulfetos

Os métodos potenciométricos de análise estão baseados em medidas do potencial de células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Os métodos mais recentes são aqueles nos quais as concentrações iônicas são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo de membrana seletiva a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e fornecem um meio rápido e conveniente de estimativas quantitativas de um grande número de cátions e ânions importantes. O equipamento para os métodos potenciométricos é simples e barato, e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida de potencial (SKOOG *et al.*, p. 526, 2002).

Os eletrodos de íon-seletivo são apenas uma parte do campo eletroanalítico. A base da potenciometria é estabelecida pela equação de Nernst e descreve a origem do potencial de um eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, e o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox (FERNANDES *et al.*, p. 120, 2001).

O Quadro 2 apresenta os tipos de eletrodos de membrana íon-seletivos nos quais as propriedades são comuns quanto a sensibilidade e seletividade do eletrodo para certos cátions e ânions. A solubilidade, a condutividade elétrica e a reatividade seletiva do analito são fatores inerentes ligados às membranas de íon-seletivo.

Quadro 2: Tipos de eletrodos de membrana íon-seletivos.

<p>A. Eletrodo de membrana cristalinos</p> <ol style="list-style-type: none">1. Monocristal <i>Exemplo:</i> LaF_3 para F^-2. Policristalino ou de cristais mistos <i>Exemplo:</i> Ag_2S para S^{2-} e Ag^+ <p>B. Eletrodo de membrana não-cristalino</p> <ol style="list-style-type: none">1. Vidro <i>Exemplos:</i> vidros de silicato para Na^+ e H^+2. Líquido <i>Exemplos:</i> trocadores líquidos de íons para Ca^{2+} e transportadores neutros para K^+3. Líquido imobilizado em polímeros rígidos <i>Exemplos:</i> matriz de cloreto de polivinila para Ca^{2+} e NO_3^-
--

Fonte: SKOOG *et al.*, 2002.

Com o surgimento de eletrodos seletivos a íons com membrana no estado sólido, ampliou-se a variedade de íons detectados pela potenciometria. Os eletrodos seletivos apresentam um potencial que depende da atividade da espécie em solução. A medida da diferença de potencial estabelecida entre os eletrodos seletivos a íons e um eletrodo de referência apropriado, permite determinar as atividades (ou concentrações, se houver ajuste da força iônica do meio) da espécie livre em solução (SILVA, 2000).

Os íons sulfetos são geralmente encontrados em águas profundas e águas de esgoto através da atividade de bactérias redutoras de sulfato e também pela decomposição de matéria orgânica. Mesmo em baixas concentrações na atmosfera, o hidróxido de enxofre (H_2S) tem cheiro bastante desagradável.

Na técnica eletroquímica que se utiliza de eletrodos de íon-seletivo para determinação de sulfetos, a quantidade mensurada refere-se aos íons de sulfeto livres dissolvidos na solução aquosa. A solução tamponante que captura os sulfetos tem entre seus reagentes o ácido ascórbico, o qual retarda grandemente a oxidação dos íons sulfeto pela atmosfera (CROMBIE *et al.*, 1975). Torna-se assim, significativa a construção da curva de calibração além de outros parâmetros para a validação do método analítico para determinação de sulfetos.

3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X com reflexão total (XTRF)

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em geoquímica nas determinações de elementos maiores, menores e traços em rochas, solos e sedimentos. Consiste na exposição da amostra sólida ou líquida a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra. Os resultados obtidos através das análises em fluorescência de raios-X são expressos em concentração total dos elementos (BELMONTE, 2005; ENZWEILER, 2010).

A descoberta dos raios-X ocorreu em Würzburg no ano de 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923). Diversas foram os campos de aplicação dos raios-X e uma delas foi a análise multielementar por fluorescência de raios-X.

Raios-X contínuos são formados como resultado das interações inelásticas do feixe primário na qual os elétrons são desacelerados e perdem energia sem que ocorra a ionização de átomos da amostra. A intensidade da radiação contínua está relacionada com o número atômico da amostra e com a energia do feixe de elétrons. A radiação contínua também aumenta com a corrente do feixe (MALISKA, 2010).

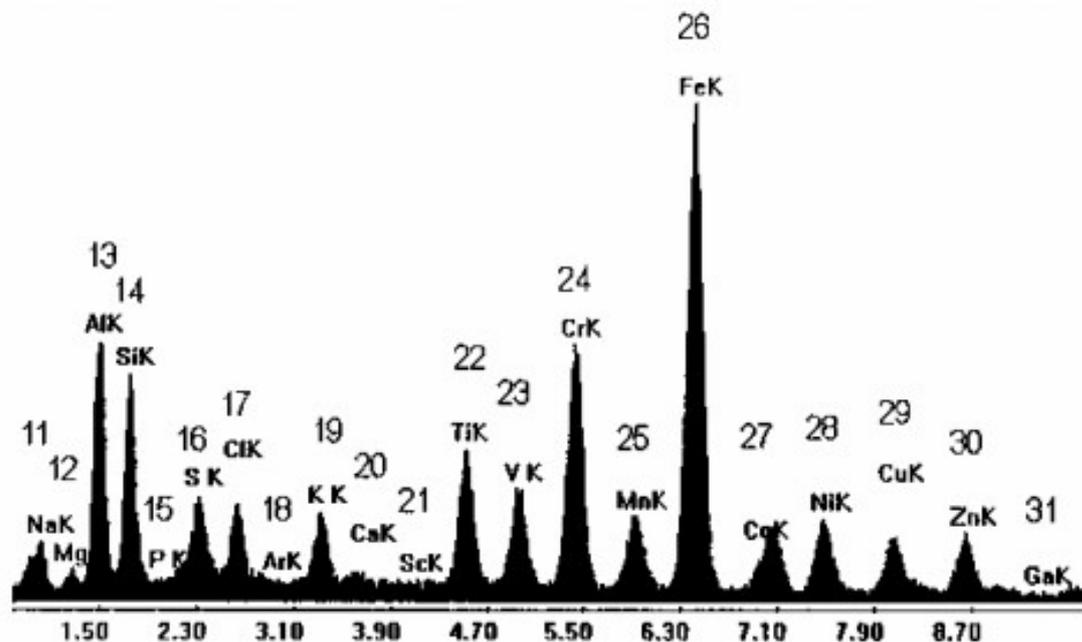
Segundo Skoog *et al.* (2002), a espectroscopia atômica de raios-X baseia-se nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Assim, na fluorescência de raios-X excitação de íons é provocada pela irradiação da amostra com um feixe de raios-X ou fonte radioativa. Conseqüentemente os elementos que estão na amostra sofrem excitação devido a absorção do feixe primário e emitem as linhas características de fluorescência de raios-X.

A fluorescência de raios-X por reflexão total (*Total Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF*) é uma técnica de XRF que utiliza para a irradiação da amostra um ângulo de inclinação muito raso no intuito de se produzir a reflexão total. A reflexão se dá na interface do ar com a amostra e desta com o material refletor posicionado como suporte para amostra. Assim, como a espessura da amostra é muito pequena há pouca interação da radiação com o material da amostra, com isso o espalhamento da radiação de incidência será pequeno e ter-se-á um melhor limite de detecção (BELMONTE, p. 13, 2005).

Sobre a fluorescência de raios-X ainda pode-se dizer que é um dos métodos analíticos mais utilizados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que o oxigênio, além de ser empregada em análise elementar semi-quantitativas ou quantitativas.

Os dados qualitativos (Figura 1) obtidos pela fluorescência de raios-X podem ser transformados para fins quantitativos. Para tanto, além da determinação da altura dos picos deve-se efetuar correções considerando os chamados efeitos de matriz (absorção e reforço dos raios-X característicos) e, por fim, através da interpretação dos valores de potência da raia característica em termos de quantidade ou proporção do elemento correspondente encontrado na amostra (OHLWEILER, 1981).

Figura 1: Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.



Fonte: MALISKA, 2010.

Belmonte (2005), apresenta algumas vantagens na utilização da TXRF quando comparada a outros métodos XRF, como o EDXRF (*Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia*):

- a) excitação da amostra por interferência dos fótons dos feixes incidentes e refletidos;
- b) redução do *background*⁷;
- c) espessura da amostra muito fina (pequeno volume da amostra);
- d) pequena distância entre a amostra e o receptor;
- e) limites de detecção em níveis ppb.

No final do século passado pesquisas [KOOPMANN & PRANGE (1991); BÖDDEKER *et al.*, (1993); DE JESUS *et al.* (2000); DOS REIS (2003); PEREIRA (2004)] foram efetuadas na área ambiental, particularmente em água e sedimento, utilizando técnicas de TXRF para análise multielementar.

⁷A relação entre as intensidades da linha espectral do analito e da linha base adjacente (*background*) também deve ser suficientemente alta para alcançar os limites desejados (SOUZA *et al.*, 2007).

3.6 Espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) revolucionou a determinação de elementos metálicos durante as décadas de 1950 e 1960. Esta técnica, que consiste na introdução de uma solução da amostra num atomizador, através de um sistema de nebulização, foi desenvolvida e proposta no início dos anos 50 por Alan Walsh. A utilização do espectro de absorção atômica, uma nova técnica que prometia ser tão promissora, segundo o seu criador, chamou a atenção do russo Boris V. L'vov, que não só confirmou a validade dos experimentos realizados por Walsh, mas acreditou na potencialidade da técnica e dedicou-se com afinco na sua utilização e aperfeiçoamento. O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido por L'vov em 1959, mas tornou-se bem conhecido a partir de uma publicação de 1961 (CADORE *et al.*, 2002)

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET-AAS), apesar de ser geralmente monoelementar, é adequada para a determinação de baixas concentrações de metais e metalóides, apresentando alta sensibilidade, uma vez que a alíquota da amostra colocada dentro do forno é atomizada em um curto período de tempo, e o tempo de residência média dos átomos no caminho óptico é elevado (1 segundo ou mais). Além disso, a técnica apresenta boa seletividade, requer pequenos volumes de amostra e possui limites de detecção, para a maioria dos elementos, em concentrações da ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.7 Validação de método analítico

O bom desempenho de qualquer técnica analítica depende crucialmente de dois parâmetros: a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento. Uma forma de assegurar a aplicabilidade e o alcance de um método durante as operações de rotina de um laboratório é estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito, numa etapa conhecida como validação (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Tornou-se atividade indispensável e reconhecida a difusão das qualidades aos métodos químicos analíticos. Quando experimentos são conduzidos e seus resultados analíticos não têm confiabilidade, estes podem produzir danos

ambientais e financeiros. Sendo assim, a garantia de novas informações confiáveis passa por etapas de conhecimento da amostra, interpretação e correlação de dados.

Segundo o INMETRO (2007), se um método analítico existente for modificado, o mesmo deve atender a requisitos mínimos para garantir resultados de qualidade. Ainda, o processo de validação deve determinar parâmetros de desempenho em equipamentos que funcionem adequadamente e estejam calibrados e validados.

Na validação no laboratório, as fases do processo buscam validar tanto um método novo quanto verificar se um método adotado está sendo bem aplicado. Esse tipo de validação é usado nas etapas de desenvolvimento de uma metodologia de maneira que a divulgação científica registre as particularidades no comportamento da metodologia. O processo de validação completa se dá através de estudo inter-laboratorial, onde se constata o desempenho de uma metodologia numa dada aplicação considerando os resultados obtidos em outros laboratórios.

Alguns parâmetros são propostos para a validação de um método analítico como: precisão, especificidade/seletividade, recuperação, robustez, incerteza de medidas, linearidade, limite de detecção e limite de quantificação. Quanto maior o número de parâmetros utilizados, a validação do método analítico apresentará maior robustez e confiabilidade.

Os parâmetros analíticos devem ser baseados na intenção do uso do método. Por exemplo, se um método será usado para análise qualitativa em nível de traços, não há necessidade de testar e validar a linearidade do método sobre toda a faixa linear dinâmica do equipamento. O objetivo do método pode incluir também os diferentes tipos de equipamentos e os lugares em que o método será utilizado, ou seja, se o método é desenvolvido para ser utilizado em instrumento e laboratório específicos, não há necessidade de usar instrumentos de outras marcas ou incluir outros laboratórios nos experimentos de validação (RIBANI, p. 772, 2004).

3.7.1 Linearidade e sensibilidade

Segundo RIBANI (2004), a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação.

Em qualquer técnica analítica, a relação linear obtida através da equação da reta para um determinado intervalo de massa ou concentração de espécie é dada por:

$$y = ax + b \quad (\text{Equação 6})$$

A faixa linear dinâmica pode ser formada a partir dos processos de calibração externa com padrões (curva analítica) ou por adição sequencial de padrões à matriz de estudo (curva de adição de analito). As variáveis y e x encontradas na equação da reta correspondem à resposta medida pelo equipamento e a concentração da espécie (MIGUEL, 2008). A sensibilidade, representada pelo coeficiente angular, a , é dada pela equação:

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (\text{Equação 7})$$

Na determinação do coeficiente de determinação (R^2) busca-se comprovar a existência de uma relação linear (CUNHA, 2007). Sendo assim, valores igual ou superior a 0,99 apresenta o ajuste ideal para a curva de regressão.

3.7.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os parâmetros associados à capacidade de detecção estão conectados à capacidade potencial do método analítico em mensurar as menores quantidades de espécies químicas. Esses parâmetros, limite de detecção e limite de quantificação, geralmente, dependem da sensibilidade da curva analítica e fatores estatísticos pré-estabelecidos.

Segundo o INMETRO (2007), o Limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito presente em uma amostra e que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições experimentais estabelecidas. A

partir de variáveis estabelecidas na curva analítica, o limite de detecção pode ser expresso por:

$$LD = 3 \frac{s_b}{a} \quad (\text{Equação 8})$$

onde s_b é a estimativa do desvio padrão de dez replicatas do ensaio com branco e a é a sensibilidade da curva analítica.

Para o limite de quantificação, que é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão, o limite de confiança (k) alterou-se de 3 para 10, de modo que:

$$LQ = 10 \frac{s_b}{a} \quad (\text{Equação 9})$$

3.7.3 Precisão e Exatidão

A precisão é uma terminologia utilizada para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes de uma mesma amostra ou padrões de condições definidas. O INMETRO (2007) expressa a precisão por meio da repetitividade na análise da amostra e da reprodutibilidade interna, e são indicadas pelo desvio-padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação.

O grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma amostra determina a repetitividade (r). Nesta fase, o mínimo de 7 (sete) repetições da análise deve ser efetuada para o cálculo do desvio-padrão relativo (Equação 10).

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

onde DP é o desvio-padrão e CMD é a concentração média determinada.

A reprodutibilidade interna (R) é determinada a partir do grau de concordância entre os resultados das medições realizadas numa mesma amostra em condições variadas como: dias alternados, troca de analistas, etc. Pode ser determinada, assim como a repetitividade, pelo desvio padrão relativo (DPR).

3.7.4 Testes de Recuperação

O fator de recuperação é definido como a proporção da quantidade do analito de interesse, podendo esse estar contido ou adicionado à matriz-teste, que é extraído ou passível de ser quantificado (RIBANI *et al.*, 2004). O teste de recuperação deve ser realizado na faixa de concentração esperada para as espécies químicas de interesse na matriz em estudo.

Dessa forma, os materiais de referência certificados (MRC) aparecem como solução para avaliação da recuperação de espécies químicas. Esses materiais podem ser ainda fortificados e posteriormente quantificados a partir de diferentes métodos analíticos. Os resultados encontrados nos métodos instrumentais irão determinar o grau de exatidão do método testado em função do grau de referência (MIGUEL, 2008).

Segundo Cunha (2007), os intervalos aceitáveis para recuperação de substâncias em nível traço, geralmente, estão entre 70% e 120%, depende da concentração do traço, com repetitividade de até $\pm 20\%$.

4 A Bacia Hidrográfica do Rio Subaé e o Caso de Santo Amaro da Purificação

Bacia hidrográfica é uma área de captação natural da água de precipitação, composta por um conjunto de superfícies vertentes e por uma rede de drenagem formada por cursos de água, que convergem o escoamento para um único ponto de saída (DI MATTEO; DALL'OCCO, 2011). A bacia hidrográfica pode ser então considerada um ente sistêmico. É onde se realizam os balanços de entrada proveniente da chuva e saída de água através do exutório, permitindo que sejam delineadas bacias e sub-bacias, cuja interconexão se dá pelos sistemas hídricos (PORTO; PORTO, 2008).

A localização da nascente do Rio Subaé se dá em bairro periférico no 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 (Figura 2). Composta pelos rios: Serji, Serji-mirim, Traripe, da Serra e do Macaco, a bacia apresenta uma extensão de 50 km, vazão média de $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e mais de 700.000 habitantes no seu entorno (FEB, 2005; HATJE, 2006).

O enquadramento do rio Subaé e seus afluentes foi proposto em 1995 sendo que o trecho compreendido entre a nascente do rio Subaé, no município de Feira de Santana e a zona estuarina localizada ao sul da cidade de Santo Amaro, fora classificado como classe 2 e, da zona estuarina à sua foz na Baía de Todos os Santos, classe 7 segundo a Resolução CONAMA nº 20/86⁸ (CARVALHO, 2010).

Segundo o CRA (2000), o rio Subaé foi impactado pelas emissões, sem tratamento prévio de efluentes domésticos, industriais e hospitalares em todo o curso do rio além de contribuições orgânicas oriundas de matadouros. Foi

⁸ Segundo a Resolução CONAMA 20/86, a classe 2 refere-se à águas doces destinadas: a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. Para as águas salobras, a Classe 7 - águas destinadas: a) à recreação de contato primário; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

destacado ainda que a instalação da Plumbum agravou a situação provocando a redução da biodiversidade e produtividade aquática.

Entretanto, vale salientar que para o enquadramento da bacia hidrográfica do rio Subaé, segundo a Resolução CONAMA nº 357/05, deve haver um monitoramento contínuo quanto à qualidade da água na região além de ações para permanência da classe e até mesmo melhorias ao longo dos anos.

Em 1960, foi instalada no município de Santo Amaro da Purificação a empresa COBRAC (Companhia Brasileira de Chumbo), subsidiária do grupo francês Peñarroya, renomeada em 1994 para METALEUROP, a qual tinha por objetivo a produção de lingotes de chumbo a partir do processo de sinterização e redução do sinter (AVICCA, 2010). Segundo Carvalho (2010), para a escolha do local reuniu-se cuidadosamente alguns aspectos:

- (a) ausência de serviços médicos e higiene industrial;
- (b) distância dos centros médicos que diagnosticariam patologias relacionadas ao trabalho;
- (c) proximidade relativa da mina de extração no município de Boquira e de um grande porto o qual escoaria a produção.

O processo utilizado pelo empreendimento foi caracterizado como primitivo pelo engenheiro Dr. Hanz Dittmar que identificou a morte de animais por contaminação com chumbo em áreas próximas à usina de fundição (AVICCA, 2010). Em dezembro de 1961, com base na infração do Decreto nº 50.877/61, referente à poluição de cursos d'água, sucedeu a primeira solicitação para o fechamento da fábrica.

Diversos estudos foram desenvolvidos (OLIVEIRA, 1977; CRA, 1992; ANJOS, 2003) quanto a composição média de elementos químicos contidos na escória da Plumbum em Santo Amaro da Purificação e evolução nos níveis de concentração, em especial, do Pb e Cd (Tabela 4/Gráfico 1).

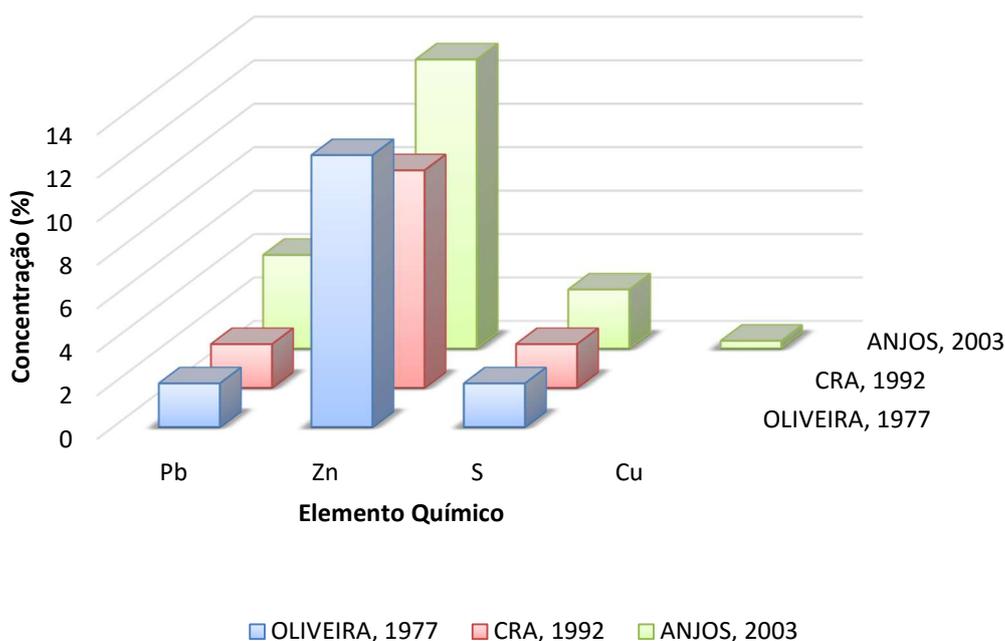
Tabela 4: Estudos sobre a composição da escória da Plumbum em relação a metais presentes.

Elemento	OLIVEIRA, 1977	CRA, 1992	ANJOS, 2003
Pb	1 a 3%	1 a 3%	(PbO) 3,25 a 5,35%
Zn	8 a 17%	8 a 12%	(ZnO) 11,3 a 15,3%
S	1 a 3%	1 a 3%	(SO ₃) 1,7 a 3,72%
Cd	N.R.	25 g/t	N.D.
Cu	N.R.	N.R.	(CuO) 0,08 a 0,61%

N.D.: Não detectado / N.R.: Não realizado

Fonte: ANJOS, 2003.

Gráfico 1: Estudos sobre a composição química da escória da Plumbum em Santo Amaro da Purificação - BA.



Segundo Oliveira (1977), a relocação da empresa foi sugerida algumas vezes e sempre argumentando sobre a contaminação remanescente (mesmo que fosse adotados controles de poluição para os próximos anos) e a intoxicação crônica da em humanos. O valor de referência do cádmio, em sangue, para trabalhadores adultos está entre 0,0089 – 1,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e estudos executados em 1980 verificaram que crianças de 1 a 9 anos, que residiam próximo à fundição, estariam acima do valor de referência (TAVARES, 1990). As avaliações feitas

por Carvalho *et al.* (2003) no final da década de 90 evidenciaram ainda níveis de chumbo superiores à $10 \mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ (limite máximo recomendado pela Organização Mundial de Saúde – OMS) sendo que 32% excediam $20 \mu\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$.

Segundo Tavares *et al.* (1992), os estudos epidemiológicos contribuíram em algumas ações para controle da poluição da COBRAC, isto porque a população que habitava no entorno da usina eram as mais contaminadas pelos metais tóxicos, principalmente crianças e mulheres até 50 anos. Esta constatação fez com que, por decreto do Governo do Estado da Bahia, a COBRAC removesse a população num raio de 500m para outras localidades; realizasse o tratamento das crianças atingidas; construísse uma chaminé de 90m de altura; instalasse sistemas de filtração em todas as fontes de material particulado; suspendesse a doação da escória e filtros de manga usados além de fornecer roupas apropriadas e de uso exclusivo para os empregados da fábrica (ANDRADE, 2012).

Os estudos no rio Subaé iniciaram-se em 1975, com a *Determinação polarográfica de Pb^{+2} e Cd^{+2} em águas do Rio Subaé – Santo Amaro – Bahia*, por José Oscar Nogueira Reis, onde o objetivo foi analisar a concentração de chumbo e cádmio no rio durante o período de um ano. Como resultado encontrou teores até 60 vezes maiores que o nível estabelecido pela OMS para o chumbo ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e enfatizou sobre os problemas gerados à população local que utilizam o rio Subaé como fonte de abastecimento de água e alimentação (REIS, 1975).

Segundo Tavares (1990), a localização da fábrica contribui para a contaminação do corpo d'água, pois o terreno acidentado, a proximidade e baixa vazão do rio Subaé eram aspectos contrários à diluição e dispersão dos poluentes lançados o que culminaria na concentração dos metais tóxicos, chumbo e cádmio, na água e biota aquática.

A Tabela 5 apresenta alguns resultados de estudos sobre as concentrações de Pb e Cd no Rio Subaé, desde a década de 70. Dados pretéritos de Donnier *et al.* (1977) e Carvalho *et al.* (1983), mostram que os sedimentos coletados ao longo do rio Subaé apresentavam concentrações médias de cádmio de 23,7 ppm, variando entre 0,5 e 120 ppm, peso seco (AVICCA; COJEF, 2010). Mais recentemente foram encontradas nas amostras de sedimento nos pontos de

emissões de efluentes líquidos da Plumbum concentrações de 12.000 mg·kg⁻¹ para chumbo e de 26,8 mg·kg⁻¹ para cádmio (NIEMEYER *et al.*, 2012).

Dentre os trabalhos revisados, pode-se evidenciar que os níveis elevados de Pb e Cd se encontram nas proximidades da fábrica, hoje desativada, e que o material particulado expelido pela chaminé é um dos agentes dispersantes destes metais para o ambiente.

Tabela 5: Cronologia para os estudos dos teores de metais tóxicos em matriz de água, sedimento e material particulado em suspensão do rio Subaé. (resultado de sedimento expresso em peso seco).

Autor/Ano	Matriz	Elemento	Mínimo	Máximo	V.R.
REIS (1975)	Água ¹	Pb	0,04 mg·L ⁻¹	6,18 mg·L ⁻¹	0,01 mg·L ⁻¹
		Cd	0,0042 mg·L ⁻¹	0,0813 mg·L ⁻¹	0,003 mg·L ⁻¹
CEPED (1996)	Água ²	Pb	-	6,0 mg·L ⁻¹	0,05 mg·L ⁻¹ Pb 0,01 mg·L ⁻¹ Cd
		Cd	-	-	
CUNHA & ARAÚJO (2001)	Água ²	Pb	0,73 mg·L ⁻¹	37,2 mg·L ⁻¹	0,03 mg·L ⁻¹ Pb 0,001 mg·L ⁻¹ Cd
		Cd	0,008 mg·L ⁻¹	0,464 mg·L ⁻¹	
ANJOS (2003)	Água ³	Pb	< 0,05 mg·L ⁻¹	7,81 mg·L ⁻¹	0,03 mg·L ⁻¹ Pb 0,001 mg·L ⁻¹ Cd
		Cd	< 0,005 mg·L ⁻¹	0,084 mg·L ⁻¹	
DA ROCHA <i>et al.</i> (2012)	MPS	Pb	30,7 µg·g ⁻¹	125 µg·g ⁻¹	
		Cd	>0,001 µg·g ⁻¹	3,47 µg·g ⁻¹	
DONNIER <i>et al.</i> (1977) <i>apud</i> CARVALHO <i>et al.</i> , 1983	Sedimento	Pb	-	-	
		Cd	0,5 ppm	120 ppm	
CEPED/UFBA (1996)	Sedimento	Pb	62,2 ppm	119 ppm	
		Cd	0,189 ppm	1,19 ppm	
CUNHA & ARAÚJO (2001)	Sedimento ⁴	Pb	-	12000 ppm	
		Cd	-	26,8 ppm	
AMBIOS (2003)	Sedimento ⁴	Pb	4,78 ppm	143 ppm	30,2 ppm Pb (TEL) 0,676 ppm Cd (TEL)
		Cd	N.D.	1,16 ppm	
ANJOS (2003)	Sedimento ⁴ (zona alagadiça)	Pb	1.709 ppm	11.084 ppm	
		Cd	20 ppm	177 ppm	
HATJE <i>et al.</i> (2006)	Sedimento ⁴	Pb	10,9 ppm	3660 ppm	
		Cd	0,223 ppm	1,13 ppm	
RABELO (2010)	Sedimento ⁴	Pb	-	600 ppm	
		Cd	-	238 ppm	
DA LUZ <i>et al.</i> , (2012)	Sedimento ⁵	Pb	23,9 ppm	83,5 ppm	218 ppm Pb 9,6 ppm Cd
		Cd	-	-	

V.R.: valor de referência

N.D.: Não Detectado / ¹ Organização Mundial de Saúde (OMS)

² CONAMA 20/86 (águas doces – classe 3)

³ CONAMA 20/86 (águas doces – classe 2)

⁴ Canadian Council of Ministers of the Environment (2002)

⁵ CONAMA 454/2012 (sedimento água salina/salobra - nível 2)

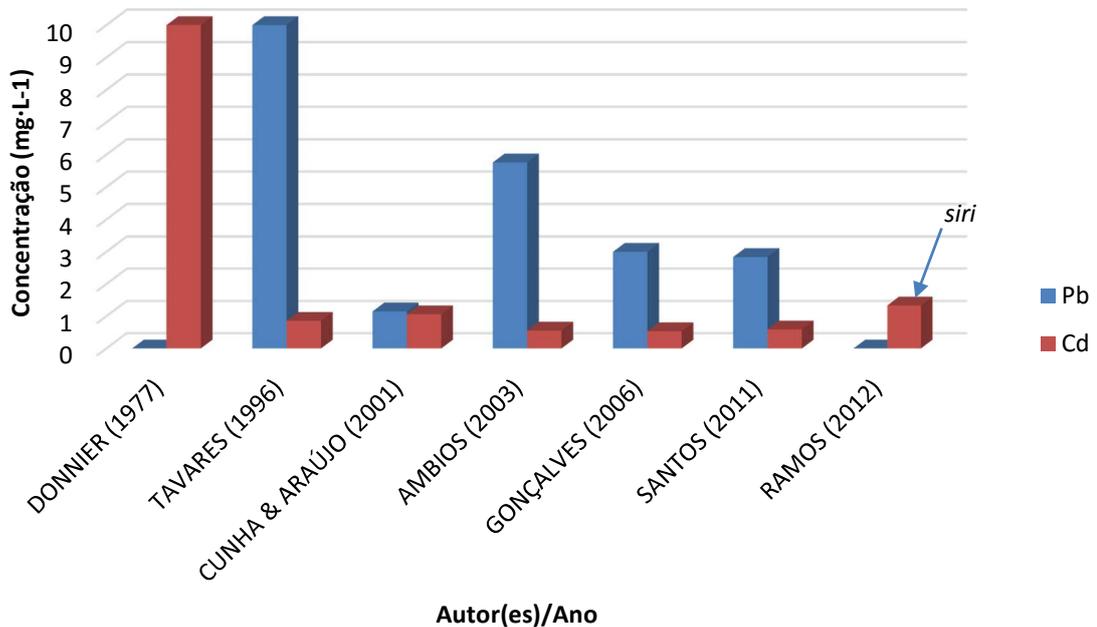
No parecer técnico do CEPED (1977), está informado que nos primeiros anos de funcionamento, a COBRAC lançou diretamente no rio Subaé cerca de mais da metade de 395 toneladas de cádmio no ambiente encontrando em moluscos concentrações superiores ao valor máximo estabelecido pelo FAO/WHO de 500 microgramas por grama (ANDRADE, 2012). A Tabela 6 e o gráfico 2 apresentam alguns dados de concentração de Pb e Cd a partir de uma avaliação cronológica de estudos realizados comparando-os a valores de referência da ANVISA (1998).

Tabela 6: Dados pretéritos sobre metais em biota aquática (peso seco).

Autor (Ano)	Concentração ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	V.R.* ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Biota
DONNIER (1977)	80 – 135 (Cd) 40 – 60 (Cd)	2,0 (Pb) 1,0 (Cd)	ostra (<i>Crossoatreo gigas</i>) sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
TAVARES (1996)	0,86 (Cd) 1,36 – 33,7 (Pb)		sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
CUNHA & ARAÚJO (2001)	1,06 (Cd) 1,15 (Pb)		sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
AMBIOS (2003)	0,25 – 0,86 (Cd) 5,76 (Pb)		sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
GONÇALVES (2006)	0,10 – 0,97 (Cd) 0,20 – 5,8 (Pb)		sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
SANTOS (2011)	0,14 – 1,045 (Cd) 0,28 – 5,4 (Pb)		sururu (<i>Mytelliguyanensis</i>)
	0,014 – 0,079 (Cd) 0,19 – 3,4 (Pb)		tainha (<i>Mugil brasiliensis</i>)
RAMOS <i>et al.</i> (2012)	0,71 – 1,96 (Cd) N.D. (Pb)		siri (<i>Callinectes exasperatus</i>)

* Portaria 685/98 ANVISA

Gráfico 2: Panorama da concentração de Pb e Cd em biota aquática sururu (*Mytelliguyanensis*) e siri.



Numa outra avaliação feita por Tavares (1990), verificou-se que os níveis médios de chumbo e cádmio no material particulado atmosférico foram de $2,8 \pm 1,0$ e $0,35 \pm 0,18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a 536 m e 955 m da fundição, respectivamente (3,5 a 7 vezes superior aos limites em diferentes países europeus). A persistência destes metais no município de Santo Amaro é comprovada constantemente com estudos temporais. A Figura 3 apresenta fotos da fábrica, com vista das chaminés, antes e depois do fechamento da mesma.

Figura 3: (a) Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. em atividade, 1960 (b) Desativação em 1993 gerando uma carga de 490 mil toneladas de escória e quase 10 mil toneladas de chumbo espalhado pela cidade e Baía de Todos os Santos, onde deságua o rio Subaé.
(Fonte: AVICCA, 2010)



(a)



(b)

Em 1993 foram encerradas as atividades da Plumbum deixando um passivo ambiental de aproximadamente 490.000 toneladas contaminado por metais tóxicos principalmente contendo chumbo e cádmio (ANJOS, 2001). Parte da escória contendo chumbo foi distribuída para a população que a utilizou nas mais variadas formas como, por exemplo, na construção e pavimentação de ruas. Consequência deste ato foi a contaminação dos compartimentos ambientais (água, sedimento, solo, ar) atingindo à população com doenças degenerativas.

De acordo com análises químicas realizadas seguindo a NBR 10.004, Anjos (1998) classificou o resíduo deixado pela indústria como perigoso. Andrade Lima *et al.* (2011), caracterizou o resíduo através de testes de lixiviação proposto pela U.S.EPA e dentre os constituintes destacou 4,06% de PbO, 9,47% de ZnO, 3,56% de Al₂O₃ e 28,10% de Fe₂O₃.

Em suas pesquisas, Rabelo (2010) apontou a persistência nos níveis de contaminação por chumbo e cádmio nos solos do município de Santo Amaro acentuando que as maiores concentrações estavam em áreas diretamente relacionadas à pavimentação de ruas e aterro de quintais. Entretanto, os solos que compunham a região são denominados vertissolos (argilosos ou muito argilosos) o que beneficiaria em caso de contaminação, pois apresenta baixa permeabilidade e alta capacidade de retenção de metais (MACHADO *et al.*, 2003).

A repercussão sobre a poluição por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro da Purificação foi relatada em inúmeros trabalhos como foi descrito anteriormente e devido estes fatos o Ministério Público do Estado da Bahia move ações contra a empresa poluidora desde 2003, exigindo a reparação quanto os impactos ambientais causados durante o processo produtivo e extinção do mesmo (CARVALHO, 2003 *apud* RABELO, 2010).

5 METODOLOGIA AMOSTRAL

5.1 Limpeza de materiais

Toda vidraria, frascos e colher de polietileno e tubos PVC (policloreto de vinil) foram lavados com detergente Extran MA neutro (Merck) e enxaguados com água em abundância até total remoção do produto. Posteriormente, foram enxaguados com água destilada por 3 (três) vezes e imersos em solução de HNO_3 (10%) por 24 horas.

Retirado o material da solução de descontaminação HNO_3 (10%), estes foram enxaguados com água ultrapura por 3 (três) vezes e colocados para secar em estufa a 60°C , quando vidrarias; e ambiente no caso dos tubos de PVC, frascos e colher de polietileno. Sendo, posteriormente, acondicionados em recipientes fechados para preservação do material.

5.2 Reconhecimento de área e coleta de amostras

Em fevereiro de 2012, fez-se o reconhecimento de área em estudo e o levantamento das coordenadas geográficas, utilizando GPS (*Global Positioning System*) e-trex Garmin (Figura 4: a) de 10 (dez) pontos de amostragem. A facilidade do acesso aos locais de coleta foi um aspecto significativo para determinação dos pontos amostrais.

Também, foram feitas análises *in situ* do potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (E_h), salinidade, profundidade e temperatura utilizando sonda multiparâmetros HANNA para reconhecimento da área em estudo (Figura 4: b).

Figura 4: Equipamentos utilizados para levantamento ambiental: (a) GPS; (b) sonda multiparâmetros.



(a)



(b)

5.3 Coleta de sedimento e água

Foram realizadas duas campanhas para coleta de água e sedimento nos 10 (dez) pontos amostrais previamente georreferenciados. Essas campanhas ocorreram no mês de outubro de 2013 contemplando um período chuvoso e no mês de dezembro de 2013, caracterizado pelo período de estiagem na região da bacia do rio Subaé.

Por ponto de coleta foram retiradas 2 (duas) amostras com 250 mL de água e conservadas em frascos de polietileno contendo HNO_3 (1:1) (Figura 5). O sedimento superficial foi retirado utilizando tubo PVC de 10 cm em locais de baixa profundidade dos locais de coleta e draga tipo *Van Veen* na região estuarina. O sedimento coletado foi colocado em sacos plásticos codificados utilizando colher de polietileno e hermeticamente fechados para que não houvesse contato da amostra com a atmosfera.

Todo o material coletado foi refrigerado à 4°C até processamento em laboratório.

Figura 5: Coletas na bacia hidrográfica do rio subaé.



6 METODOLOGIA ANALITICA

O Quadro 3 a seguir apresenta um resumo das metodologias utilizadas nas amostras de água e sedimento. Na sequência são apresentadas as metodologias completas.

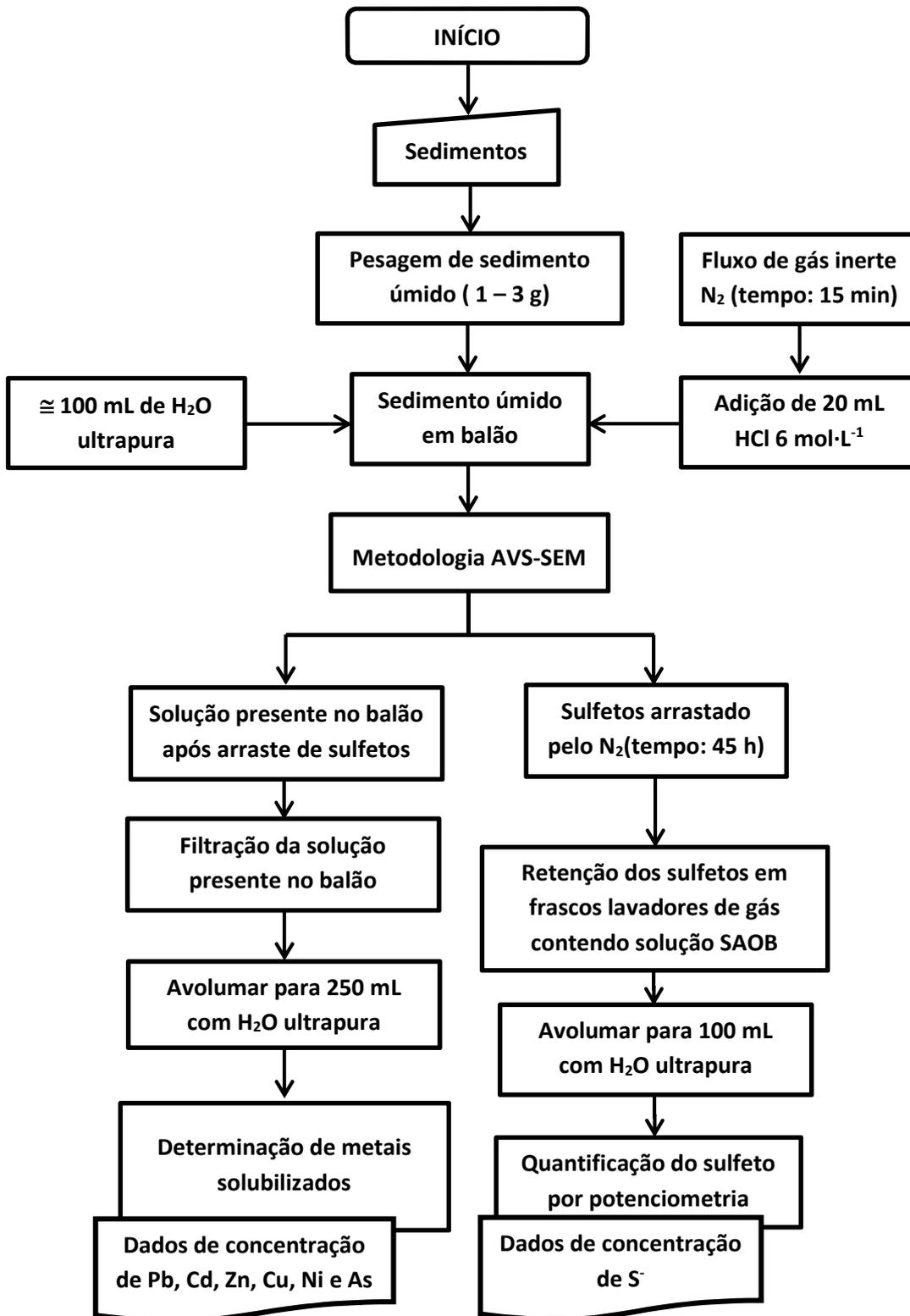
Quadro 3: Resumo das metodologias utilizadas nas amostras de água e sedimento.

	Água	Sedimento
Preparo da amostra	Acidificação (HNO ₃ 1:1) na coleta	AVS-SEM
1ª Coleta Determinação de metais (Pb, Zn, Cu, Ni, As)	Fluorescência de Raios-X	Fluorescência de Raios-X
2ª Coleta Determinação de metais (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, As)	Espectroscopia de Absorção Atômica com Otimização Eletrotérmica (ET-AAS)	Espectroscopia de Absorção Atômica com Otimização Eletrotérmica (ET-AAS)

Durante a 2ª campanha houveram problemas técnicos para a determinação dos metais, deu-se, assim, a proposta para análise das amostras de água e extração ácido dos sedimentos utilizando a espectroscopia de absorção atômica com otimização eletrotérmica.

A Figura 6 apresenta uma visão geral da metodologia analítica utilizada neste trabalho, abordando desde a metodologia sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente até as quantificações de sulfetos e metais.

Figura 6: Processo experimental.



6.1 Determinação da umidade e da matéria orgânica

A umidade foi estimada através de testes gravimétricos feitos em duplicatas para cada amostra de sedimento coletados nos 10 (dez) pontos de coleta. A umidade foi obtida da seguinte forma: pesou-se, em um béquer, 1,0000 g de sedimento úmido, que foi colocado para secar em estufa à 105°C por 24h. Retirados os béqueres da estufa, estes foram deixados no dessecador por 30 minutos, e feita a pesagem. O processo foi repetido até obter-se peso constante e os valores encontrados inseridos na equação (11)

$$PS = \left(\frac{B-S}{B-U} \right) \times 100 \quad (\text{equação 11})$$

Onde: PS → peso seco da amostra (%);

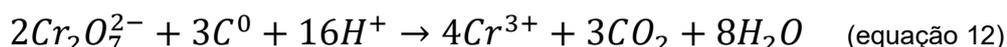
S → peso da amostra seca + béquer (g);

B → peso da amostra úmida + béquer (g);

U → peso do béquer (g)

Para a determinação do carbono orgânico foi utilizado o método de volumetria por oxi-redução por via úmida (Walkley-Black, 1934) onde a matéria orgânica é oxidada pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Assume-se que a reação de oxidação seja



Em um erlenmeyer, pesou-se 0,1000-0,2000 g de sedimento seco e adicionou-se 10mL de dicromato de potássio 0,1 N ($K_2Cr_2O_7$) e 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Após 30 minutos de descanso, foram acrescentados 150mL de água destilada, 5mL de ácido fosfórico concentrado e 5 gotas de indicador de difenilamina. A titulação foi efetuada utilizando solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N até a viragem para a cor verde (azul → verde).

Através da equação 13, proposta por Gaudette *et al.* (1974), o fator de carbono orgânico é determinado para posterior aplicação na relação com o sulfeto e metais disponíveis que foram quantificados pela metodologia AVS-SEM.

$$\text{Carbono Orgânico (\%)} = 10 \times \left(1 - \frac{T}{S}\right) \times \left[\frac{0,1 N \times (0,003)}{W}\right] \times 100 \quad (\text{equação 13})$$

onde: 10 → volume (mL) de dicromato de potássio utilizado na oxidação;

T → volume (mL) de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação das amostras;

S → mL de sulfato ferroso amoniacal gasta na titulação do branco;

W → massa de sedimento seco (g);

$0,1 N$ → normalidade da solução de dicromato de potássio;

$0,003$ → equivalente-grama do carbono

6.2 Testes preliminares com sedimento para determinação de metais

Para os testes preliminares em sedimento foi utilizada uma amostra existente no laboratório de um sedimento que havia sido coletado no Porto de Salvador (identificada como Q03-PS03QS5), e que já havia resultados das concentrações de metais analisados pelo laboratório do SENAI-CETIND. Na técnica utilizada pelo SENAI as amostras foram digeridas com HNO_3 a quente e os metais presentes quantificados por espectroscopia de absorção atômica (relatório de ensaios MQV nº 2359/12).

Visando comparar os resultados obtidos entre o espectrômetro de fluorescência de raios-X com reflexão total (LAQUAM/IQ/UFBA) e o espectrômetro de absorção atômica (SENAI-CETIND) o sedimento do Porto de Salvador foi digerido utilizando a metodologia U.S.EPA 3050B – digestão parcial [HNO_3 concentrado + H_2O_2 (30%)] –, a mesma aplicada pelo SENAI-CETIND. Simultaneamente, o sedimento do Porto de Salvador foi aplicado na metodologia AVS-SEM (Di Toro *et al.*, 1991).

6.3 Montagem e validação da metodologia de sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente

O procedimento utilizado foi proposto pela U.S.EPA (1991) e sofreu algumas modificações por diversos autores [GARGIONI (1991), SILVÉRIO (2003), ALVES *et al.*, (2007), GARCIA (2009), VASCONCELOS (2010)]. Neste trabalho,

o sistema AVS-SEM foi adaptado, utilizando somente um frasco lavador de gás para absorção do S⁻, pois segundo DiToro *et al.* (1991) nos frascos subsequentes não havia captura significativa dos sulfetos.

A solução ácida (HCl 6M) e a tamponante (SAOB – *sulfide antioxidation buffer*) devem ser previamente purgados com nitrogênio (N₂) durante 15 minutos. No balão de duas bocas foi inserido 1-2g de sedimento úmido e após a purga da solução ácida, esta foi acrescentada ao meio reacional e agitado durante 1 (uma) hora.

O ácido clorídrico volatilizará o sulfeto que será transportado pelo nitrogênio (N₂) e coletado no frasco lavador de gás contendo um tampão antioxidante. A escolha da solução tampão antioxidante está vinculada ao método de quantificação de sulfetos. O sulfeto capturado por este tampão foi quantificado potenciométricamente e denominado sulfeto volátil por acidificação (AVS). Os metais removidos durante a digestão do sedimento com o ácido clorídrico ficam na solução ácida do balão, e são denominados metais extraídos simultaneamente (SEM). Após a filtração desta solução em membrana porosa de 0,45 µm, a quantificação foi feita por fluorescência de raios-X.

O aparato experimental (Figura 6) foi adaptado e montado no LABDEA⁹ a partir da especificação constante em trabalhos relacionados à metodologia sulfetos voláteis por acidificação e metais extraídos simultaneamente [GARGIONI (1991); CARVALHO (2001); SILVÉRIO (2003); ONOFRE *et al.* (2007); ALVES *et al.* (2007); PADIAL (2008); SCHNITZLER *et al.*, (2009); BEVILACQUA *et al.* (2009); GARCIA (2009); VASCONCELOS (2010); HAMMER SCHIMIDT *et al.* (2010); FAGNANI *et al.* (2011)].

O sistema fechado utilizado na metodologia AVS-SEM promove não somente o arraste do H₂S para a solução tampão antioxidante durante a reação, como também facilita a purga das soluções HCl 6M e SAOB com N₂.

O controle da vazão do gás nitrogênio durante a reação é um parâmetro importante a ser considerado. Isto porque a velocidade das bolhas que arrastam

⁹ Laboratório do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

o sulfeto para a solução SAOB poderá interferir na dissolução do mesmo. Neste caso, foi ajustado uma média de 5 (cinco) bolhas por segundo.

Outro critério está relacionado ao comprimento da conexão entre o balão de duas bocas e o frasco lavador de gás. Conexões muito longas provocam perda do gás durante o arraste, considerando distâncias vertical e horizontal.

Testes de recuperação de sulfeto foram efetuados para verificar se existiam ocorrência de vazamentos no aparato experimental. Seguindo a indicação de FAGNANI *et al.* (2012), foram adicionadas diferentes concentrações de padrão de sulfeto no balão volumétrico.

As Figuras 7 e 8 mostram o aparato experimental utilizado na metodologia AVS, no qual os metais divalentes (+2) Cd, Cu, Pb, Zn e Ni se apresentam nos sedimentos e os sulfetos, igualmente divalentes (-2).

Figura 7: Aparato experimental utilizado para extração AVS-SEM.

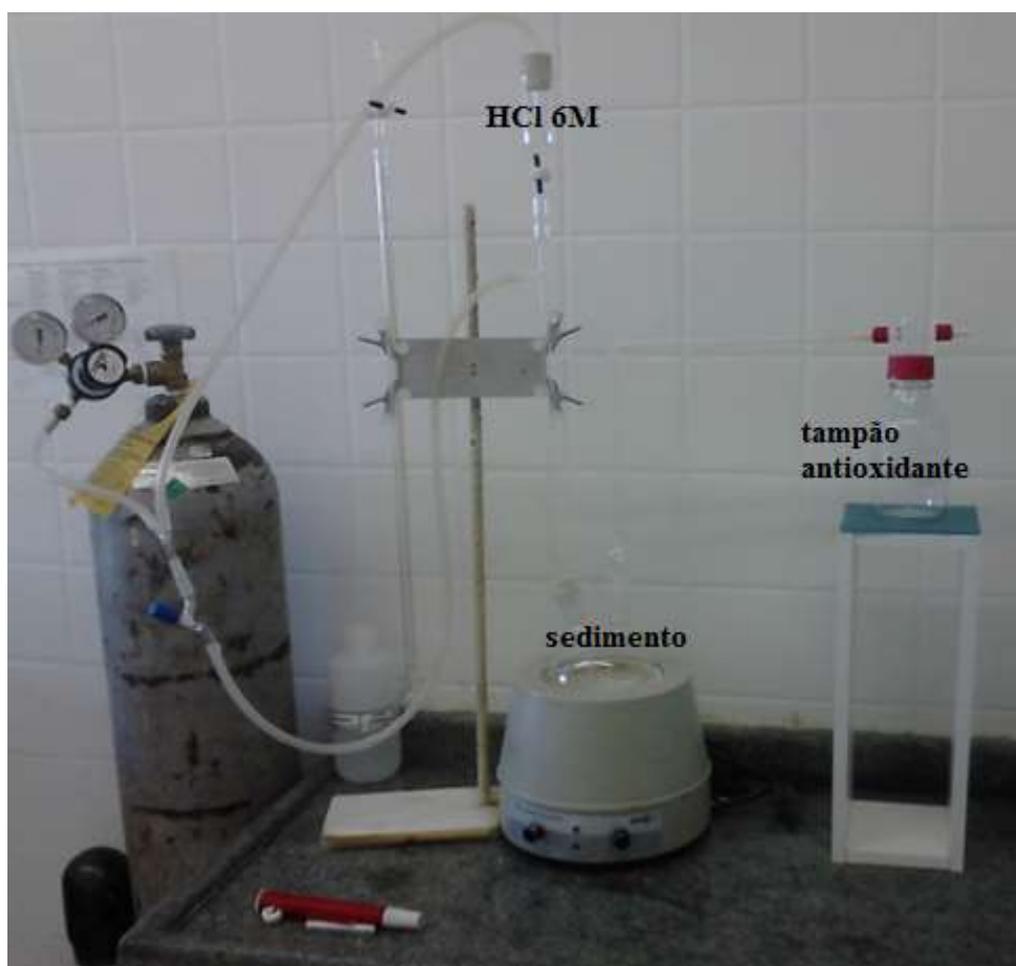
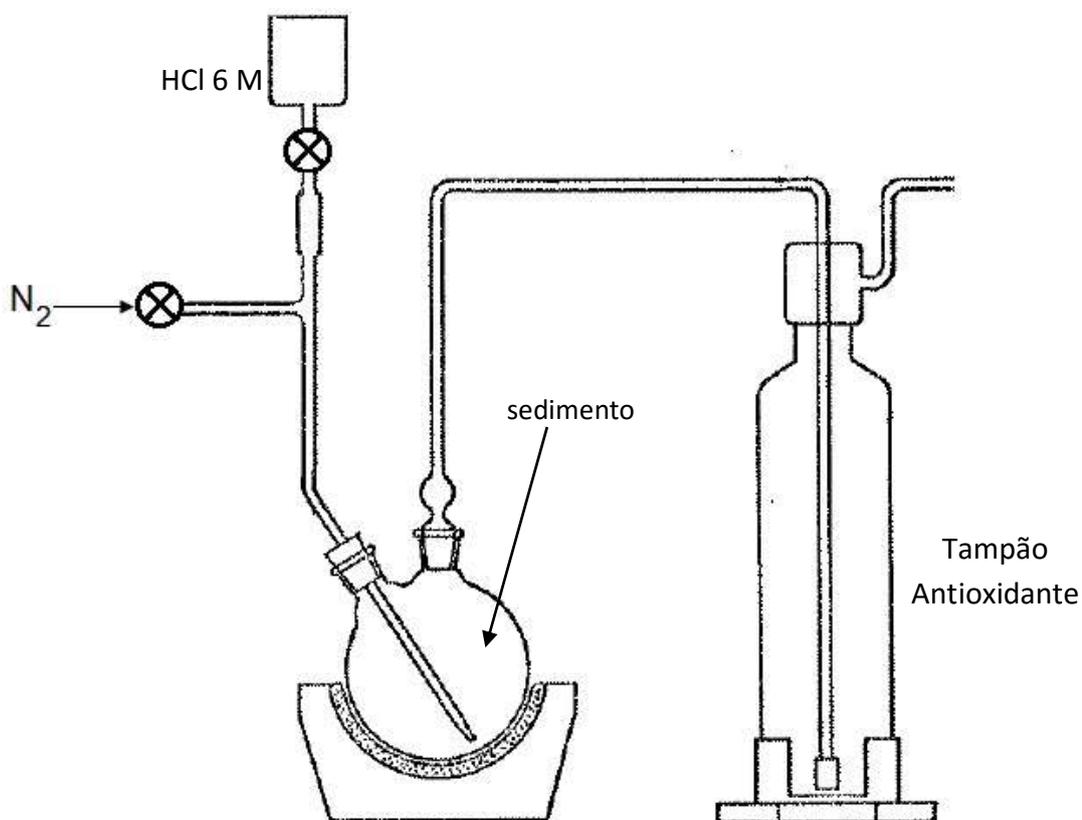


Figura 8: Esquema do Aparato Experimental da Metodologia AVS.



FONTE: Adaptado de U.S.EPA (1991) e GIORDANI (1991)

Em estudos que utilizam matrizes de composição complexa, o método de adições é comumente aplicado pois desta forma pode-se avaliar os efeitos causados pela matriz, ou seja, as interferências geradas no sinal analítico medido pela própria composição da amostra. Assim, para a curva analítica utilizou-se 20 (vinte) adições sequenciais (ANEXOS – tabela 15) de 50 μL do padrão de sulfeto 0,05 M à 100 mL solução tampão antioxidante utilizada para a concentração de sulfetos.

Executaram-se testes de recuperação de sulfeto para a verificação de vazamentos no sistema de extração AVS, padrões com concentrações de 0,5; 2,5 e 5,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram utilizados em experimentos distintos e ao final foi analisada a SAOB (tampão antioxidante) para determinação da concentração de sulfeto.

A precisão foi avaliada através de padrões de sulfeto que variavam suas concentrações entre 0,5 e 5,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo estes analisados diariamente durante 5 (cinco) dias mesmo admitindo-se a instabilidade da solução de sulfeto.

6.4 Fluorescência de raios-X com reflexão total

Para a quantificação dos metais nas metodologias de digestão [digestão parcial com HNO_3 e H_2O_2 (30%) e AVS-SEM] empregou-se a técnica de reflexão total de espectroscopia de fluorescência de raios-X com reflexão total. O equipamento pertencente ao LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental), no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, e utilizado através do prof. Dr. Sérgio Telles de Oliva foi o S2 PICOFOX (Bruker AXS) (Figura 9).

Figura 9: S2 PICOFOX (Bruker AXS)



Fonte: Bruker, 2013.

As plaquinhas de quartzo utilizadas pelo equipamento na quantificação dos metais devem receber tratamento prévio com Extran MA 02 neutro 2% aquecido sem ebulição durante 10 (dez) minutos e enxaguadas com água ultra pura em abundância. Posteriormente, as plaquinhas são inseridas numa solução HNO_3 (10%) aquecida por 10 minutos e novamente enxaguadas com água ultra pura. Leva-se, então, as plaquinhas à estufa aquecida a 80°C por 30 (trinta) minutos e quando resfriadas são limpas com acetona para aplicação de 10 μL de silicone. Após o tratamento das plaquinhas, estas devem ser inseridas no equipamento para verificar se a descontaminação foi efetuada com êxito.

O preparo das plaquinhas contendo as amostras obedece a Figura 10. Após este preparo, as mesmas são inseridas no equipamento S2 PICOFOX para a quantificação dos metais.

Antes da leitura das amostras faz-se a correção de ganho no equipamento, para calibrar o equipamento. Na maioria das análises químicas quantitativas, a medida das intensidades da amostra e do padrão precisam ser corrigidas devido a interferência dos elétrons retroespalhados, densidade, perda de energia, bem como a absorção da radiação pelo sólido, de maneira a chegar numa relação entre as intensidades geradas e conseqüentemente no valor da concentração.

Por meio deste equipamento foram determinados diversos elementos existentes na tabela periódica. Entretanto os metais de interesse para avaliação da toxicidade do sedimento foram chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni).

Figura 10: Esquema para preparo das plaquinhas com a amostra de interesse.

Diluição da amostra – 500 μL da amostra + 490 μL de água



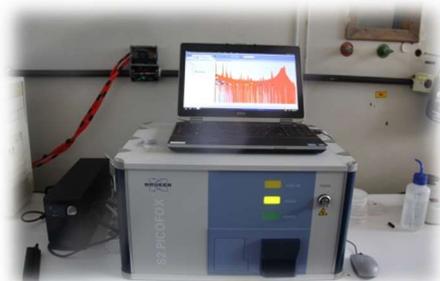
Adição de 10 μL de Selênio 1 ppm – Padrão Interno



Formação da gota contendo a amostra diluída no disco de quartzo



Leitura da amostra pelo equipamento



Disco colocado no trilho e sendo inseridos no FRX



Secagem da gota por radiação UV



6.5 Espectrometria de absorção atômica com otimização eletrotérmica

As quantificações dos metais em sedimento e água para as amostras da 2ª coleta (dezembro/12) foram feitas utilizando a técnica de absorção atômica com otimização eletrotérmica utilizando atomizadores de tubos de grafite. O equipamento espectrômetro de absorção atômica modelo Varian, Spectra AA 220Z pertencente ao Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria (GRPQQ) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Área de estudo e análise de parâmetros físico-químicos *in situ*

Na Tabela 7 e Figura 11 são apresentados os pontos de coleta de água e sedimento para a 1ª e 2ª campanha assumindo as coordenadas geográficas para cada local. As Tabelas 25 e 26 (ANEXOS) mostram os resultados obtidos com a sonda multiparâmetros para parâmetros físico-químicos como: pH, potencial redox (E_h), salinidade, temperatura.

Tabela 7: Georreferenciamento dos pontos de coleta.

Local	Coordenada	
	Latitude	Longitude
Limoeiro (FS) –RS.01	12° 29' 10,6" S	38° 47' 26,6" W
Oliveira dos Campinhos –RS.02	12° 30' 59,2" S	38° 44' 28,1" W
Rio Pitinga – RS.03	12° 31' 47,2" S	38° 44' 1,4" W
Ponte Rio Subaé (SAP) –RS.04	12° 32' 20,6" S	38° 43' 44,9" W
Rio Subaé (200 m PLUMBUM) – RS.05	12° 32' 16,6" S	38° 43' 44,9" W
Rio Sergi-Mirim – RS.06	12° 32' 20,6" S	38° 43' 36,3" W
Rio Subaé (Posto Subaé, SAP) – RS.07	12° 32' 26,6" S	38° 42' 46,5" W
Acupe – RS.08	12° 39' 39,3" S	38° 44' 35,0" W
São Brás – RS.09	12° 36' 31,0" S	38° 43' 34,7" W
Rio Subaé (SFC) – RS.10	12° 36' 45,9" S	38° 41' 58,9" W

FS – Feira de Santana

SAP – Santo Amaro da Purificação

SFC – São Francisco do Conde

Dentre diversos parâmetros-físico químicos, destaca-se o pH e o potencial redox para avaliação da biodisponibilidade dos metais no ambiente aquático. Segundo FAGNANI *et al.* (2011), valores de potencial redox menores que -120 mV são ótimos para a redução do sulfato pelas bactérias redutoras. Os valores encontrados para a região são superiores à -120 mV, isto porquê há uma tendência para menores potenciais redox à medida que se aumenta a salinidade do ambiente aquático. Entretanto, vale ressaltar que em estações (RS.01 a RS.07) onde há pouca profundidade (< 1,0m) a produção e estabilidade de sulfetos é afetada devido ao contato mais próximo com a atmosfera.

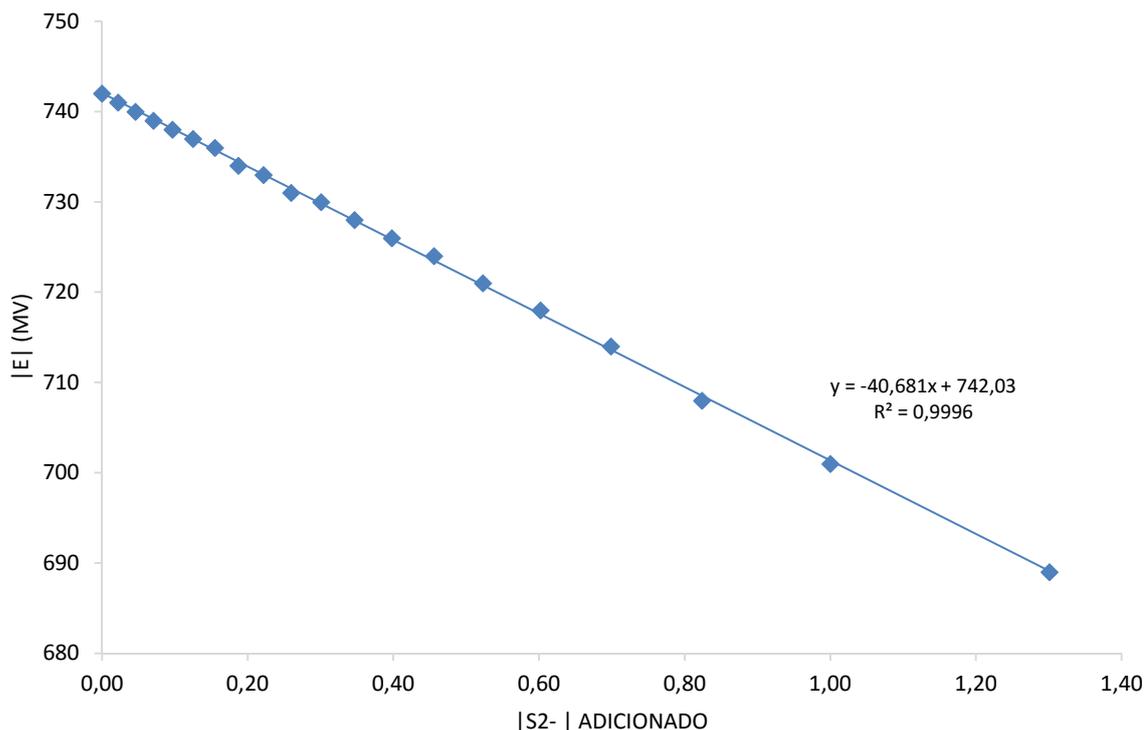
Figura 11: Pontos amostrais para coleta de amostras.



7.2 Validação do método sulfetos voláteis por acidificação a partir da determinação de sulfetos por potenciometria

Através do método de adição de padrão, a curva de calibração (Figura 12) para 20 adições sequenciais de 50 μL do padrão de sulfeto 0,05 M (ANEXOS – Tabela 20) apresentou sensibilidade (a) no valor de 40,681.

Figura 12: Curva de sensibilidade do eletrodo de íon-seletivo S^{2-} .



A Tabela 8 apresenta um resumo dos ensaios realizados para os testes de recuperação de sulfetos onde foram verificadas a eficiência do sistema AVS (ANEXOS – Tabela 21).

Tabela 8: Resultados dos testes de recuperação no sistema AVS.

S²⁻ nominal ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	S²⁻ determinado ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recuperação Média
0,5	0,42 \pm 0,05	84,67%
2,5	2,39 \pm 0,06	95,47%
5,0	4,98 \pm 0,75	99,67%

Calculou-se, também, os limites: de detecção (LD), de quantificação (LQ) e de quantificação experimental (LQ_{exp}). Fez-se diluições da solução de menor

concentração, dentro do limite de quantificação, estabelecida através da curva analítica (Tabela 9).

Tabela 9: Parâmetros calculados através da curva de calibração para S²⁻.

Íon seletivo	LD ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LQ ¹⁰ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LQ _{exp.} ¹¹ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
S ²⁻	0,0000769	0,000255	0,10

Para a avaliação da precisão, a repetitividade e a reprodutibilidade foram calculadas a partir do desvio padrão relativo (DPR) e dos limites de repetitividade (*r*) e reprodutibilidade (*R*) estabelecidos pelo Inmetro (2006). Percentuais menores que 15% são aceitáveis para o DPR e através dos limites de repetitividade e reprodutibilidade, pode-se decidir se há relevância entre as diferentes análises triplicatas da amostra (ANEXOS – Tabelas 22 e 23) onde foi considerado um nível de confiança de 95% (Tabela 10).

Tabela 10: Repetitividade e reprodutibilidade para o S²⁻.

Concentração ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Repetitividade (%)	Reprodutibilidade (%)	<i>r</i>	<i>R</i>
0,5	1,7	6,58	0,039	0,100
1,5	0,7	1,38	0,021	0,057
2,5	0,0	2,38	0,041	0,159
3,5	0,6	0,74	0,028	0,072
5,0	0,8	1,54	0,100	0,216

7.3 Teste preliminares da metodologia de *Sulfetos Voláteis por Acidificação e Metais Extraídos simultaneamente*

Foram realizados 2 (dois) experimentos distintos, em triplicata, com a metodologia AVS-SEM utilizando a amostra de sedimento coletada em 2012 no porto de Salvador. O tempo de extração dos sulfetos foi a variável otimizada entre os testes. As extrações obedeceram às seguintes modificações:

- Extração 01 (com replicata): 60 (sessenta) minutos.
- Extração 02 (com replicata): 30 (trinta) minutos.

A Tabela 11 apresenta a média dos resultados obtidos nos ensaios realizados em triplicata (ANEXOS – Tabela 24).

¹⁰ LQ: limite de quantificação calculado pela equação 9, p. 24.

¹¹ LQ_{exp.}: limite de quantificação obtido experimentalmente através da variação de concentração dentro do LQ calculado.

Tabela 11: Sulfetos extraídos pela metodologia AVS-SEM em tempos distintos.

Tempo de Reação (min.)	Concentração de S⁻ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	DPR
60	62,07 \pm 0,62	0,81%
30	59,67 \pm 0,62	0,84%

A adição da solução ácida faz com que os sulfetos sejam liberados e conseqüentemente arrastados pelo nitrogênio e após certo tempo não há mais extração dos sulfetos, mas somente dos metais que se encontram ligados a outros componentes do sedimento, por exemplo, matéria orgânica. Entretanto, a proposta de retirada do fluxo de nitrogênio do sistema ocorreu em 45 (quarenta e cinco) minutos para não haja variações significativas na retenção dos sulfetos pelo SAOB.

A quantificação dos sulfetos foi feita potenciometricamente utilizando um eletrodo de Ag/AgS Orion 900062 (marca *ThermoScientific*) para determinação de sulfetos acoplado a um pHmetro (marca DIGIMED).

Vale ressaltar que embora tenha sido concluída a extração dos sulfetos antes do período determinado pela metodologia AVS-SEM proposta pela U.S.EPA (1991), a digestão do sedimento com HCl 6M permaneceu contínua durante 60 minutos, promovendo, assim, uma remoção dos metais que estão ligados à matéria orgânica e hidróxidos.

7.4 Determinação de umidade e matéria orgânica nos sedimentos

A determinação da umidade no sedimento foi executada mediante a utilização da gravimetria. Fez-se importante essa quantificação durante o processo experimental, pois a metodologia AVS-SEM admite o máximo de 120 mL da mistura HCl 6M e água ultra pura. Sendo assim, a metodologia foi aplicada em triplicata (ANEXOS – Tabelas 27 e 28) para os 10 (dez) pontos e o percentual de umidade que compunha o sedimento está descrito na Tabela 12.

Tabela 12: Umidade total média (%) nos sedimentos coletados na Bacia do rio Subaé.

Estação	Umidade total média (%)
RS.01	22,21 ± 4,15
RS.02	20,08 ± 0,26
RS.03	23,45 ± 0,26
RS.04	22,88 ± 0,87
RS.05	23,02 ± 2,56
RS.06	29,13 ± 0,46
RS.07	25,47 ± 3,79
RS.08	18,95 ± 0,95
RS.09	27,51 ± 12,34
RS.10	28,13 ± 14,95

O fator de carbono orgânico encontrada no sedimento foi determinado através do método titrimétrico de Walkley-Black (1934). A metodologia foi aplicada no sedimento seco em triplicata (ANEXOS – Tabelas 29 e 30) sendo que a Tabela 13, abaixo, apresenta o fator de carbono orgânico médio.

Tabela 13: Fator de carbono orgânico médio nos sedimentos coletados na Bacia do rio Subaé.

Estação	Carbono orgânico (%)
RS.01	0,70 ± 0,05
RS.02	1,07 ± 0,23
RS.03	1,07 ± 0,16
RS.04	0,81 ± 0,11
RS.05	1,26 ± 0,08
RS.06	1,00 ± 0,03
RS.07	0,71 ± 0,23
RS.08	0,36 ± 0,30
RS.09	0,56 ± 0,08
RS.10	0,17 ± 0,16

O fator de carbono orgânico calculado evidencia pouca concentração de matéria orgânica no sedimento, menor que 5%, podendo concluir que os metais extraídos nos ensaios com sedimentos coletados nos pontos amostrais da bacia do rio Subaé estão, em sua grande maioria, ligados à fração de sulfetos.

7.5 Quantificação e avaliação do comportamento dos metais Pb, Cd, Zn, Cu, Ni e As em água da bacia do rio Subaé

Os metais foram quantificados através da fluorescência de raios-X, em triplicata (ANEXOS – Tabelas 31 e 32). As Tabelas 14 (a,b) mostram os resultados das concentrações médias dos elementos químicos: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni e As em água coletada nos pontos amostrais da bacia do rio Subaé para a 1ª e 2ª campanha.

Tabela 14 (a): Concentração dos metais em água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) – 1ª Campanha.

1ª Campanha						
Estação	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Águas Doces						
RS.01	2,20 ± 0,02	<0,03	12,58 ± 0,63	50,23 ± 2,30	1,22 ± 0,10	<1,00
RS.02	2,14 ± 0,04	<0,03	12,73 ± 1,12	22,5 ± 0,43	1,21 ± 0,08	<1,00
RS.03	2,04 ± 0,05	<0,03	1,14 ± 0,01	121,67 ± 0,62	67,63 ± 0,62	<1,00
RS.04	14,23 ± 0,34	<0,03	1,54 ± 0,01	879,44 ± 0,29	0,95 ± 0,01	<1,00
RS.05	9,73 ± 0,29	<0,03	3,47 ± 0,04	523,8 ± 0,43	1,21 ± 0,04	<1,00
RS.06	7,46 ± 0,29	<0,03	1,35 ± 0,05	378,57 ± 0,76	0,58 ± 0,01	<1,00
Águas salobras						
RS.07	5,3 ± 0,03	<0,03	7,20 ± 0,01	212,50 ± 0,66	6,47 ± 0,04	<1,00
RS.08	3,67 ± 0,04	<0,03	2,26 ± 0,05	169,17 ± 0,38	5,87 ± 0,01	<1,00
RS.09	3,97 ± 0,03	<0,03	3,56 ± 0,08	153,30 ± 0,89	5,47 ± 0,08	<1,00
RS.10	3,95 ± 0,02	<0,03	3,53 ± 0,08	165,70 ± 0,50	5,26 ± 0,10	<1,00

Limites de metais em água (V.R. em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) CONAMA 357/2005

	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Doces Classe 3	33	10	13	5000	25	33
Salobras Classe 1	10	5	5	90	25	0,14

Tabela 14 (b): Concentração dos metais em água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) – 2ª Campanha.

2ª Campanha						
Estação	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Águas Doces						
RS.01	2,12 ± 0,01	1,37 ± 0,01	12,29 ± 0,01	53,83 ± 0,14	1,25 ± 0,01	<1,00
RS.02	2,10 ± 0,01	1,01 ± 0,01	12,43 ± 0,03	26,33 ± 0,14	1,21 ± 0,06	1,00 ± 0,01
RS.03	1,96 ± 0,03	1,16 ± 0,01	12,67 ± 0,04	126,73 ± 0,38	68,47 ± 0,52	<1,00
RS.04	13,70 ± 0,43	3,57 ± 0,05	1,51 ± 0,03	882,53 ± 0,62	1,08 ± 0,01	<1,00
RS.05	9,66 ± 0,38	3,65 ± 0,03	3,38 ± 0,03	523,2 ± 0,00	1,28 ± 0,04	<1,00
RS.06	7,28 ± 0,01	3,29 ± 0,00	1,43 ± 0,01	381,20 ± 0,25	1,23 ± 0,09	<1,00
Águas salobras						
RS.07	5,21 ± 0,03	2,82 ± 0,02	7,20 ± 0,01	218,83 ± 0,14	7,60 ± 0,07	<1,00
RS.08	3,58 ± 0,03	3,48 ± 0,03	2,26 ± 0,01	171,30 ± 3,23	6,91 ± 0,06	<1,00
RS.09	3,85 ± 0,03	1,98 ± 0,02	3,62 ± 0,01	154,90 ± 0,00	6,30 ± 0,01	<1,00
RS.10	4,10 ± 0,03	1,91 ± 0,04	3,87 ± 0,01	165,63 ± 0,29	6,05 ± 0,06	<1,00

Limites de metais em água (V.R. em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) CONAMA 357/2005

	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	As
Doces Classe 3	33	10	13	5000	25	33
Salobras Classe 1	10	5	5	90	25	0,14

Os pontos amostrais entre RS.01 e RS.06 foram classificados como águas doces (classe 2) devido rio Subaé ainda não possuir enquadramento, segundo o art. 42 do CONAMA 357/05. Os pontos RS.07 a RS.10 por apresentarem salinidade foram classificados como águas salobras. Os gráficos 3 (a, b, c, d, e) apresentam as concentrações dos metais ao longo da bacia do rio Subaé correlacionados os seus valores de referência (V.R.) propostos pela resolução Conama 357/05.

Verificam-se altas concentrações de cobre nos pontos RS.01 e RS.02, pontos estes localizados na região de Feira de Santana nas proximidades do Centro Industrial do Subaé onde há produções metalúrgicas, artefatos em couro, produtos químicos, alimentos e bebidas e extração de pedras e argila. O ponto RS.07 apresentou concentração superior ao V.R. para águas salobras, possivelmente oriundas de atividades de mineração ou fungicidas utilizados na preservação de madeira, visto que há uma indústria de papéis precedendo o local da coleta.

Na estação RS.03, localizada a jusante de uma fábrica de embalagens no município de Santo Amaro, evidenciou-se alta concentração de níquel, chegando a nível superior ao estabelecido pelo CONAMA 357/05. Vale ressaltar que na outra margem do rio há grande concentração de casas e pessoas que se utilizam das águas deste rio para dessedentação de animais, recreação infantil, lavagem de roupas e outros fins.

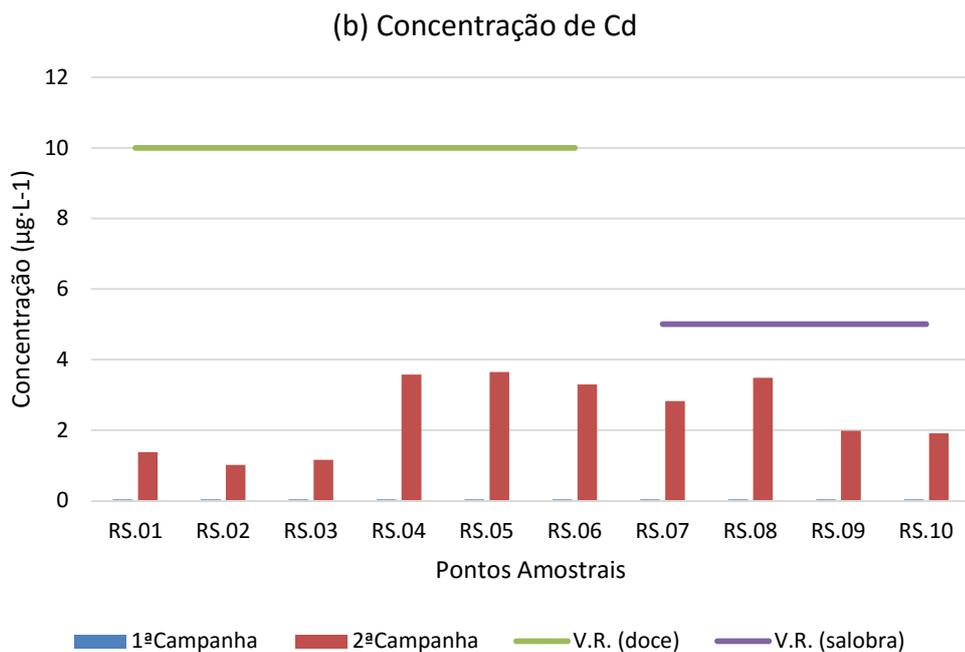
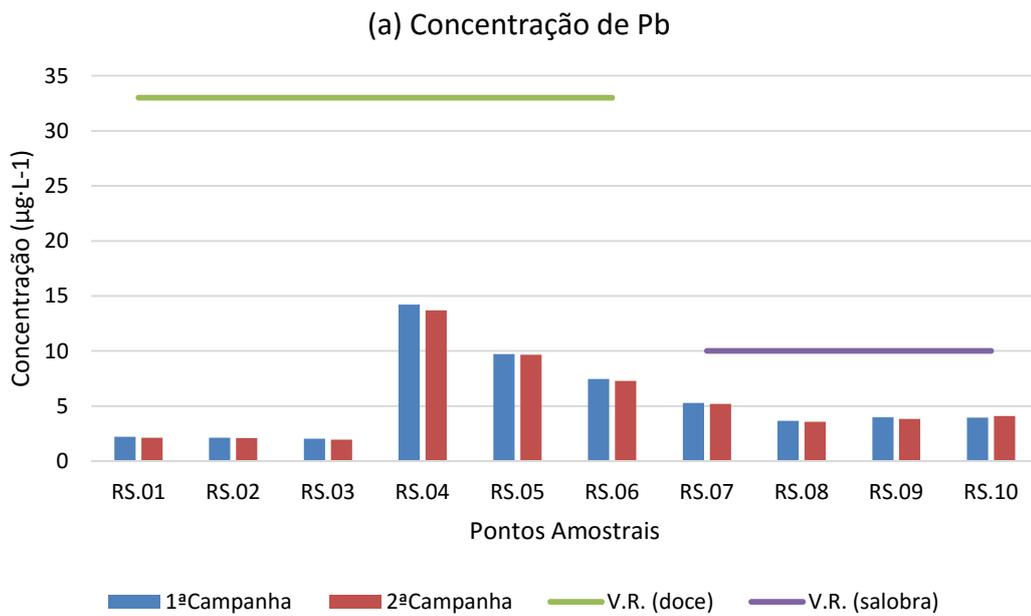
Concentrações elevadas de chumbo foram encontradas nas estações RS.04, RS.05, RS.06 e RS.07, pontos localizados dentro do município de Santo Amaro, particularmente próximos à antiga usina de fundição (RS.04 a RS.06) e saída da cidade (RS.07), embora em nenhum ponto a concentração superou o V.R.

Em todas as estações de coleta, as concentrações de zinco foram muito elevadas quando comparadas com os outros metais analisados. Em águas doces, este elemento não excedeu sua concentração em relação ao V.R. Contudo, em águas salobras, o zinco apresentou concentrações superiores ao valor de referência para ambas campanhas. Dentre as diversas fontes de zinco, pode-se destacar as metalúrgicas e usinas de fundição de chumbo.

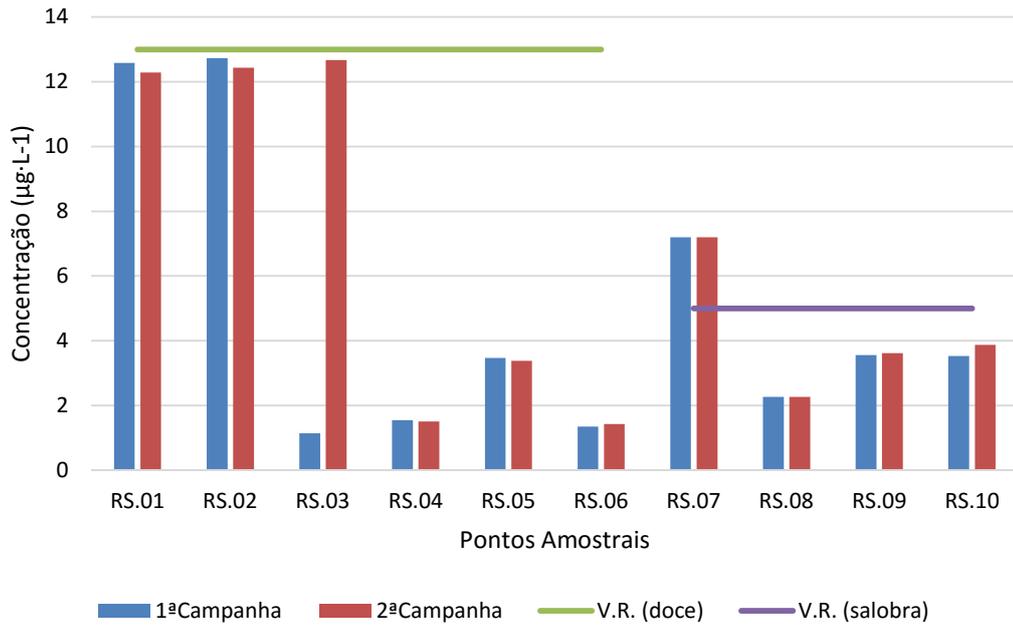
O arsênio mostrou-se sempre em pequenas concentrações ao longo da bacia do rio Subaé, e sua relação se manteve inferior aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05. Entretanto, para águas salobras (RS.07 a RS.10) o valor do LD comprometeu a interpretação dos resultados, pois estava acima do VR para essas águas.

As concentrações de cádmio, na segunda campanha, foram mínimas nas amostras coletadas no rio Subaé. Entretanto, se identificam picos elevados do metal nas proximidades da fábrica (RS.04 a RS.06) e na região estuarina localizada no município de Acupe (RS.08). Na primeira campanha, os valores de cádmio foram menores que o limite de detecção do equipamento, o que pode ser explicado pelo período chuvoso e provável diluição do metal encontrado no ambiente aquático durante a coleta.

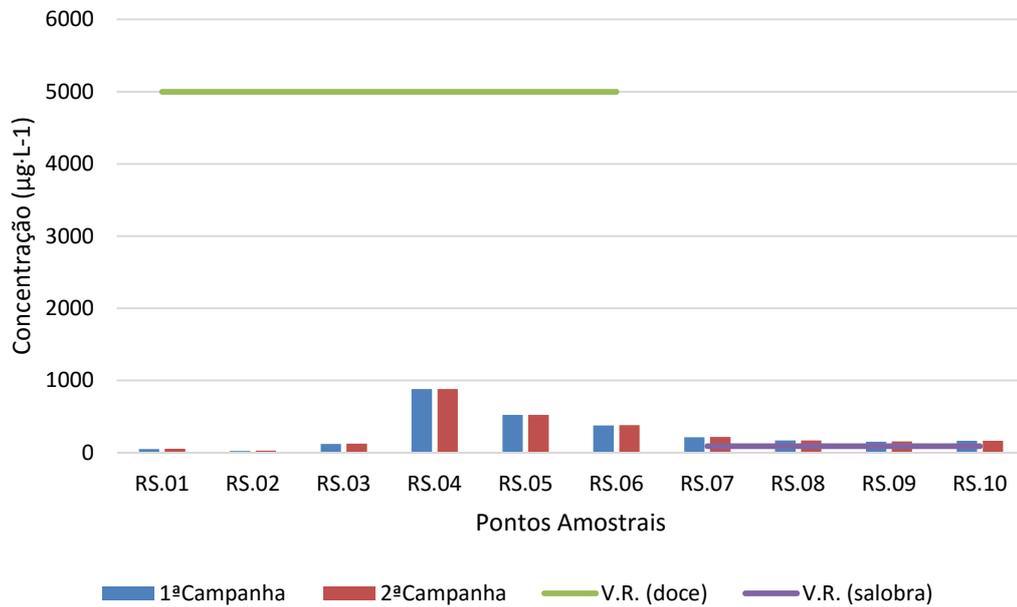
Gráfico 3: Concentração de elementos tóxicos em amostras de água da bacia do rio Subaé.

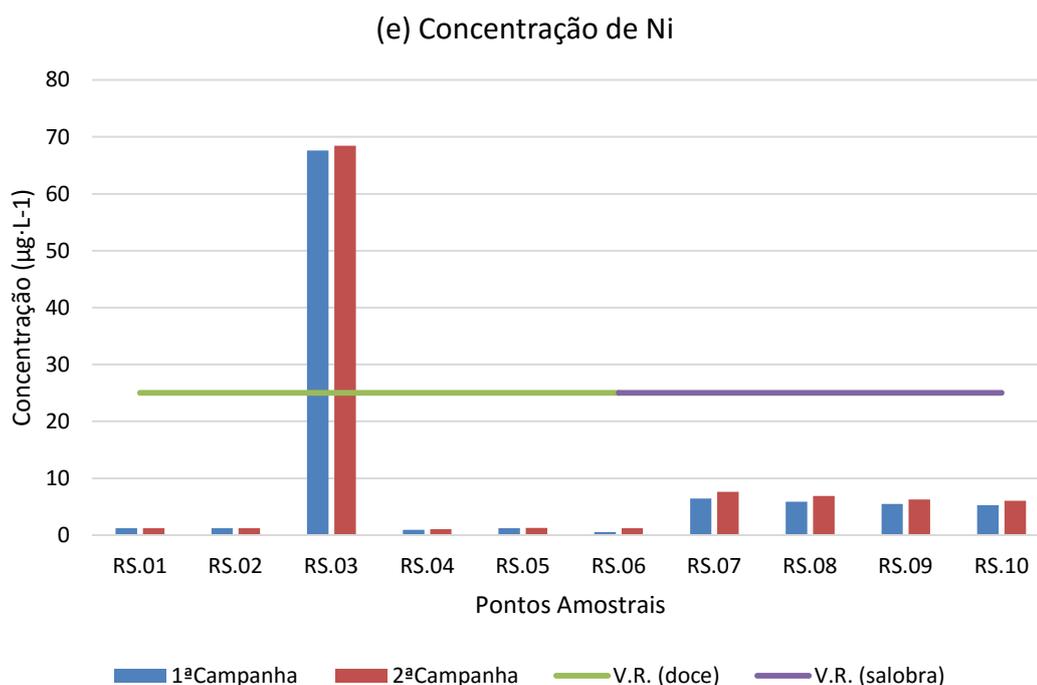


(c) Concentração de Cu



(d) Concentração de Zn





7.6 Quantificação e avaliação do comportamento dos metais Pb, Cd, Zn, Cu, Ni e As nos sedimentos da bacia do rio Subaé

A Tabela 15 apresenta os valores em peso seco dos metais Pb, Cu, Zn e Ni obtidos através da aplicação metodologias AVS-SEM e digestão parcial $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (30%) em triplicata (ANEXOS– Tabela 33) e resultados informados pelo Senai-CETIND [relatório de ensaios MQV nº 3121/12] para a amostra do Porto de Salvador (Q03-PS03QS5)].

Tabela 15: Concentração de metais em peso seco ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) para as metodologias AVS-SEM e digestão $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Metodologia	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn
Senai-CETIND	14,4± 2,9	<0,49	20,0± 1,6	50,0± 0,8	61,2± 9,0
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (30%)	18,43 ± 0,04	<0,03	19,04 ± 0,05	82,78 ± 0,04	69,87 ± 0,14
HCl 6M (AVS-SEM)	18,28± 0,03	<0,03	13,75 ± 0,10	56,13 ± 0,06	26,62± 0,03

Os resultados obtidos pelo Senai-CETIND foram através da metodologia de digestão parcial com HNO_3 concentrado sem a utilização do H_2O_2 (30%). Na digestão efetuada no LABDEA, adicionou-se 10 mL de H_2O_2 (30%) para eliminação de matéria orgânica,

consequentemente os metais agregados foram liberados para o meio reacional. Ou seja, a mistura ácida $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (30%) coloca em solução os metais ligados, principalmente, aos sedimentos nas frações lábeis enquanto a digestão com HCl 6M mostrou-se eficiente somente para a extração de metais em sedimentos das frações facilmente disponíveis além disto torna-se possível determinadas diferenças entre as quantificações devido sedimento se encontrar liofilizado.

Vale ressaltar que as diferenças encontradas para as concentrações de Zn e Ni, especialmente, parte do princípio que a metodologia AVS-SEM utiliza um ácido mais fraco para a extração o que pode evidenciar as ligações entre Zn e Ni à fração lábil do sedimento, enquanto Pb e Cu podem estar complexados pela matéria orgânica contida na amostra de sedimento. Outro aspecto a ser considerado é o fato das quantificações efetuadas pelo Senai-CETIND utilizarem a técnica analítica de absorção atômica e os resultados obtidos através das análises por fluorescência de raios-X apresentarem exatidão entre 80% - 120%.

Para os sedimentos coletados na bacia do rio Subaé, somente a metodologia AVS-SEM foi aplicada em triplicata e o produto da extração avolumado a 250 mL com água ultrapura (ANEXOS – Tabela 34) e, a determinação de metais como: chumbo, zinco, cobre, níquel e arsênio, efetuada através da técnica de fluorescência de raios-X. A concentração de cádmio não foi determinada na 1ª campanha devido equipamento de fluorescência de raios-X não efetuar a leitura para este elemento.

A espectrometria de absorção atômica otimizada com forno de grafite foi aplicada para as análises efetuadas nos extratos de sedimento e para a água coletada na 2ª campanha podendo, assim, ser determinada a concentração do Cd além dos outros metais já analisados na campanha anterior (ANEXOS – Tabela 35).

Adicionalmente, os valores individuais de concentração para todos os elementos foram comparados com os parâmetros TEL (*threshold effects level*) e PEL (*probable effects level*), o qual é estabelecido pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) para caracterização do risco ecológico em águas naturais. A Tabela 16 apresenta os valores nos quais não há risco para a comunidade bentônica (TEL) e onde poderá ocorrer riscos adversos à comunidade (PEL).

Tabela 16: Valores TEL e PEL (mg kg^{-1}), em base seca, para sedimento estabelecidos pelo NOAA.

	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni
TEL	0,7	30,24	124	18,7	15,9
PEL	4,21	112	271	108	42,8

As Tabelas 17 e 18 apresentam uma comparação entre as concentrações médias dos cinco metais encontrados nas dez amostras coletadas ao longo da bacia do rio Subaé e os valores de TEL e PEL estabelecidos pelo NOAA e os níveis estabelecidos pelo CONAMA 454/12 (nível 1 e 2) para cada metal nas duas campanhas de coleta realizadas neste estudo.

Tabela 17: Concentrações médias de elementos, mg kg^{-1} (peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 1ª Campanha.

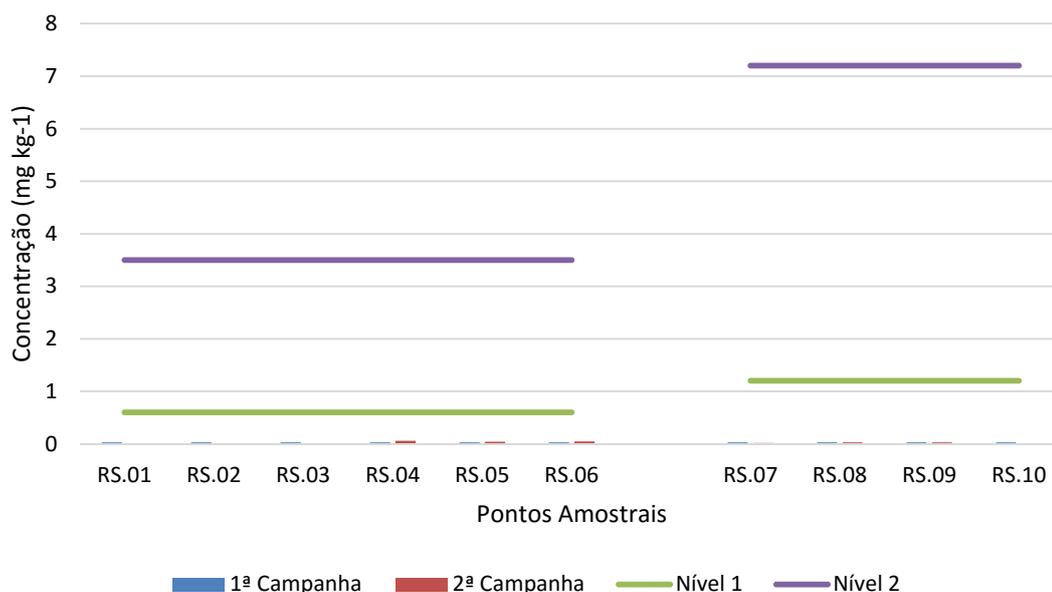
Ponto de coleta	Cádmio	Chumbo	Zinco	Cobre	Níquel
Águas Doces					
RS.01	<0,03	0,22	7,52	24,63	0,49
RS.02	<0,03	0,22	5,08	18,41	0,80
RS.03	<0,03	0,30	62,34	0,78	0,76
RS.04	<0,03	0,59	53,85	0,37	0,66
RS.05	<0,03	7,80	171,45	1,46	0,62
RS.06	<0,03	7,72	177,20	2,56	0,58
Nível 1 (mg kg^{-1})	0,6	35	123	35,7	18
Nível 2 (mg kg^{-1})	3,5	197	315	197	35,9
Águas Salobras					
RS.07	<0,03	9,21	15,79	32,16	1,56
RS.08	<0,03	20,13	18,26	112,83	2,06
RS.09	<0,03	36,06	33,09	163,30	3,15
RS.10	<0,03	33,99	30,42	149,39	3,08
Nível 1 (mg kg^{-1})	1,2	46,7	150	34	20,9
Nível 2 (mg kg^{-1})	7,2	218	410	270	51,6
TEL (mg kg^{-1})	0,7	30,24	124	18,7	15,9
PEL (mg kg^{-1})	4,21	112	271	108	42,8

Tabela 18: Concentrações de elementos (peso seco), Níveis Resolução CONAMA 454/2012 e VGQ's (TEL/PEL) – 2ª Campanha.

Ponto de coleta	Cádmio	Chumbo	Zinco	Cobre	Níquel
Águas Doces					
RS.01	0,00	0,66	23,28	59,97	1,26
RS.02	0,00	0,93	12,24	61,54	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
Nível 1 (mg kg⁻¹)	0,6	35	123	35,7	18
Nível 2 (mg kg⁻¹)	3,5	197	315	197	35,9
Águas Salobras					
RS.07	0,02	15,75	22,46	124,27	1,88
RS.08	0,03	36,48	25,50	135,84	2,73
RS.09	0,03	39,45	26,26	138,05	2,96
RS.10	0,01	64,70	26,04	138,85	2,80
Nível 1 (mg kg⁻¹)	1,2	46,7	150	34	20,9
Nível 2 (mg kg⁻¹)	7,2	218	410	270	51,6
TEL (mg kg⁻¹)	0,7	30,24	124	18,7	15,9
PEL (mg kg⁻¹)	4,21	112	271	108	42,8

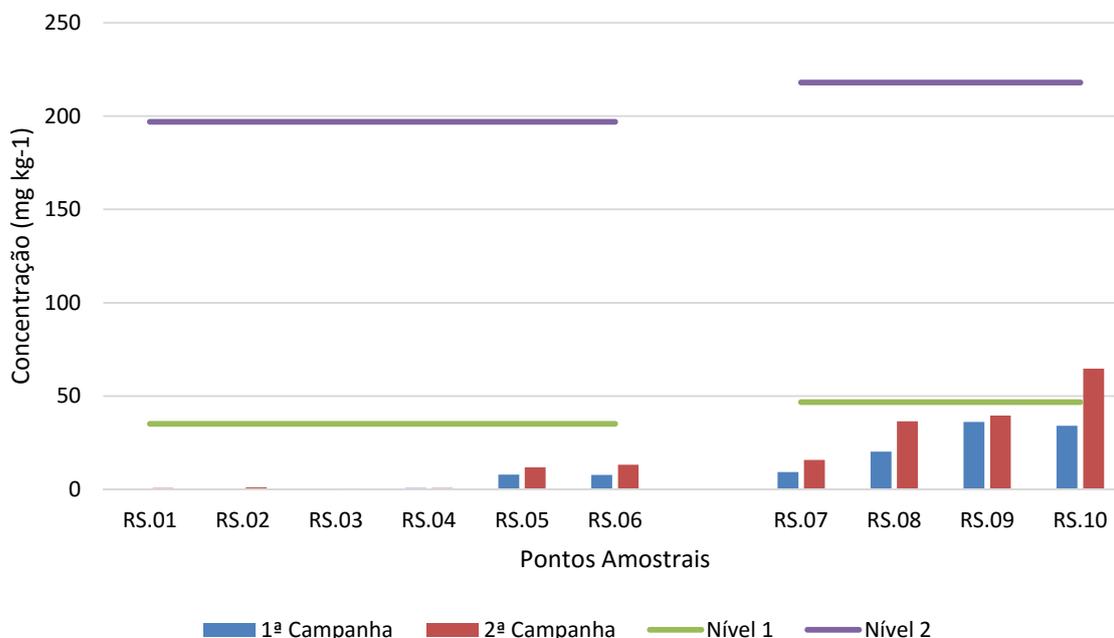
Revelou-se que as concentrações de cádmio (Gráfico 4) encontradas ao longo do rio Subaé estavam abaixo do limite de detecção do equipamento e este é inferior aos valores de referência estabelecidos pela agência canadense e pelo CONAMA 454/12.

Gráfico 4: Concentração de cádmio em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.



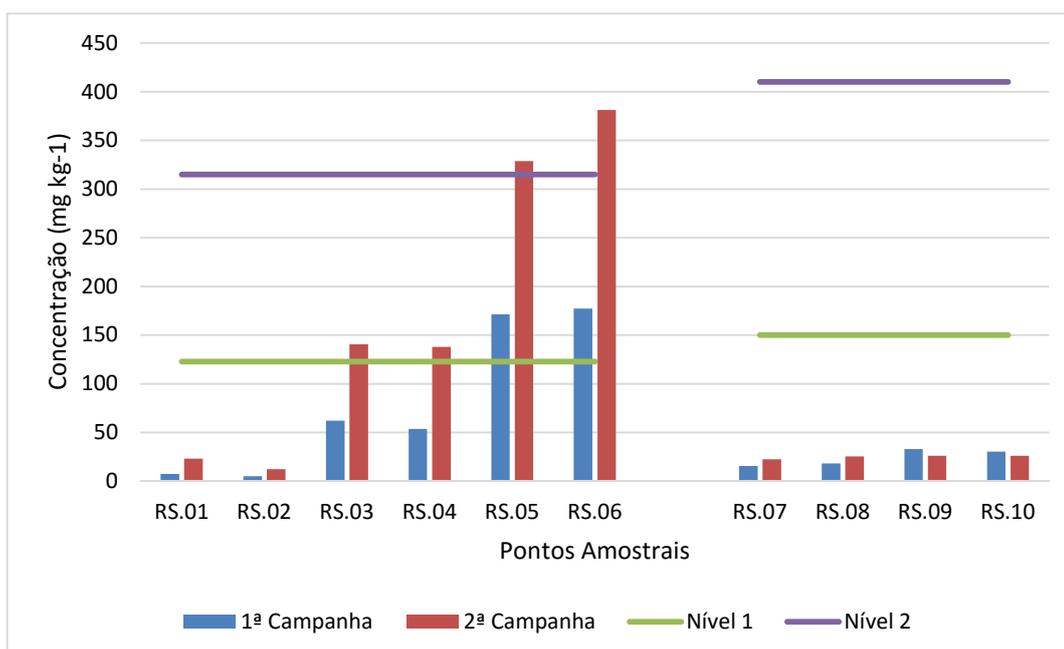
As concentrações de chumbo (Gráfico 5), em água doces, apresentaram-se abaixo do limite (nível 1), identificando que não há probabilidade de efeitos adversos a biota. Os pontos RS.08 a RS.10, região de manguezal, são locais onde a atividade marisqueira é intensa e apresentaram concentração consideráveis de chumbo principalmente durante o período de estiagem.

Gráfico 5: Concentração de chumbo em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.



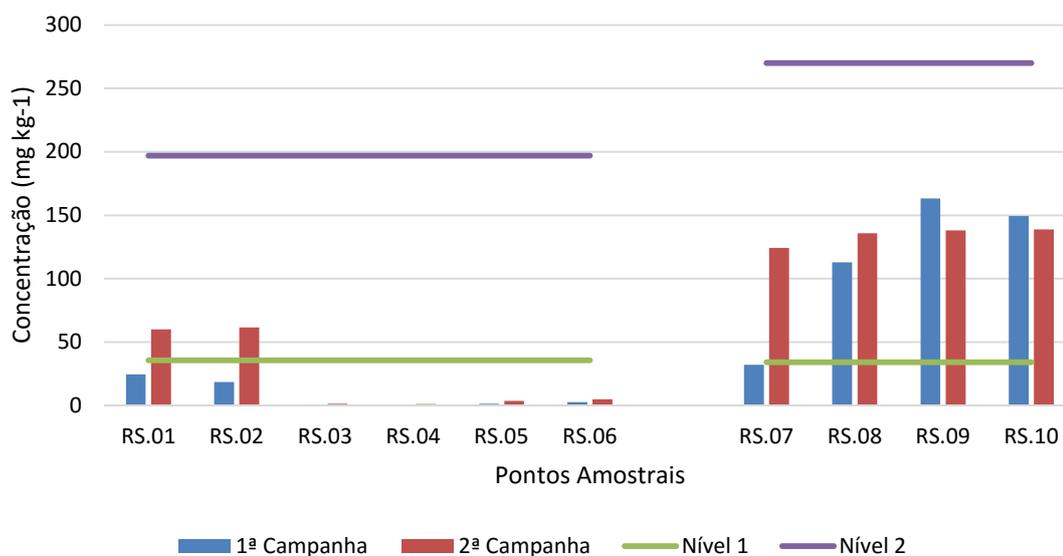
Também foram verificadas altas concentrações de Zn (Gráfico 6) no município de Santo Amaro e suas proximidades (RS.03 a RS.06) e uma redução da concentração deste elemento à medida que se aproximava da região estuarina.

Gráfico 6: Concentração de zinco em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.



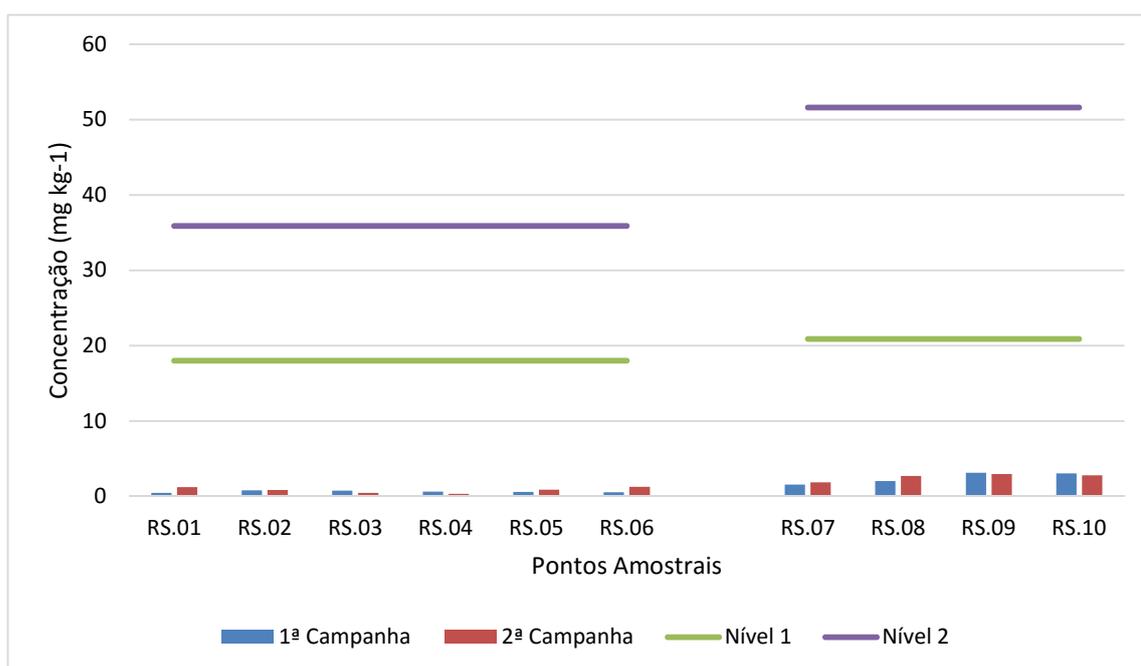
Para o Cu (Gráfico 7), as concentrações consideráveis foram encontradas na região de Feira de Santana (RS.01 e RS.02) e em períodos de estiagem estas concentrações foram superiores ao nível 1 do CONAMA 454/12. Nesta região estão presentes processos de diversas indústrias existentes no Centro Industrial do Subaé. Os pontos RS.07 a RS.10 também apresentaram concentrações elevadas de cobre em ambas campanhas de coleta realizadas.

Gráfico 7: Concentração de cobre em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.



O níquel (Gráfico 8) não apresentou concentrações superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA 454/12 nas amostras de sedimento coletadas nos períodos de estudo.

Gráfico 8: Concentração de níquel em sedimento do rio Subaé x CONAMA 454/12.



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 o maior aporte de água e o aumento da profundidade, o qual reduz ainda mais o contato com a atmosfera.

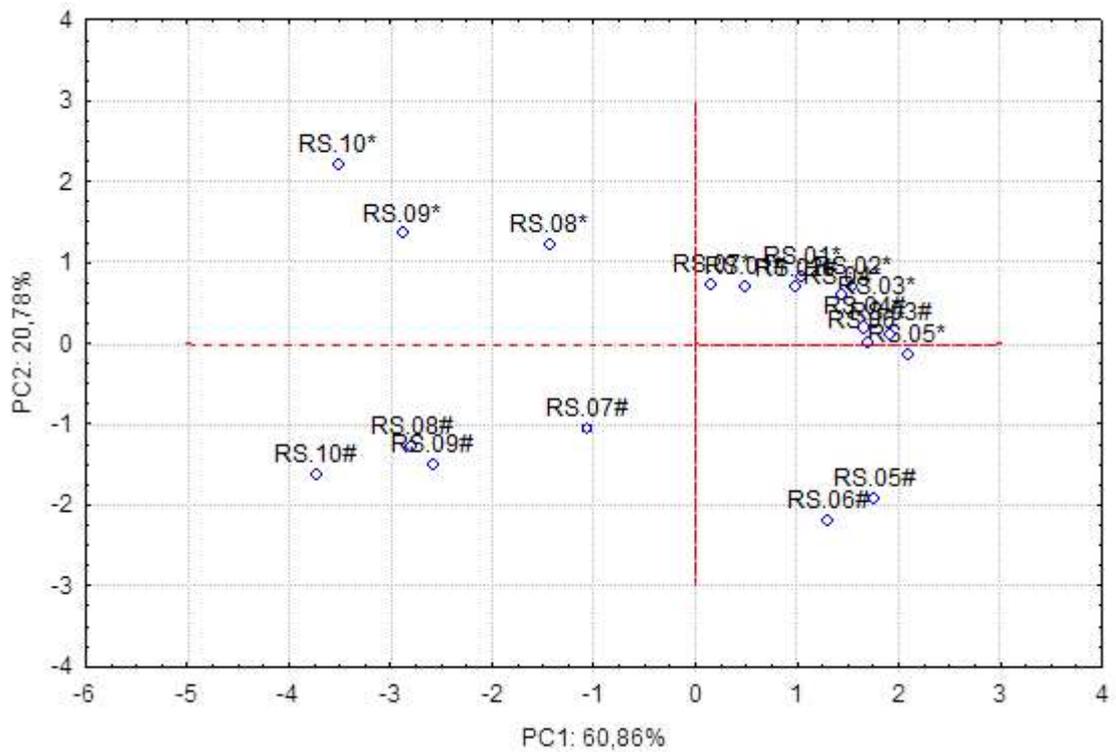
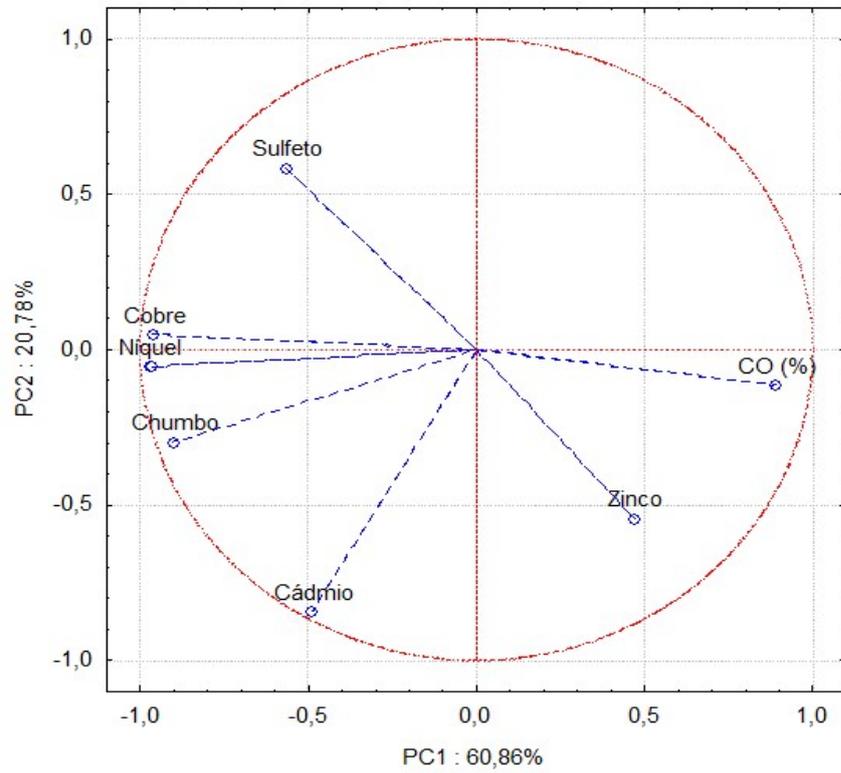
Os gráficos 9 (a,b), denominados gráficos de peso e similaridade, apresentam a correlação existe entre os elementos tóxicos analisados, a matéria orgânica, o sulfeto e as amostras (ANEXOS – Tabela 38) e representam cerca de 80% dos dados. Para fins didáticos, as amostras caracterizadas com um asterisco (*) são oriundas do período chuvoso, enquanto às que aparecem com um sustenido (#) foram coletadas durante a estiagem.

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 encontrado somente como uma lagoa com grande quantidade de dejetos e animais mortos. O ponto RS.02 fora 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 a 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 aos metais à complexação pela matéria orgânica entre os pontos RS.05 a RS.10.

Gráfico 9 (a,b): Análise multivariada de dados (metais, sulfeto e matéria orgânica).



7.7 Avaliação da biodisponibilidade dos metais Pb, Cd, Zn, Cu e Ni na bacia do rio Subaé

Foram utilizadas as relações existentes para AVS e SEM propostas por DiToro et al. (1991) e a relação normalizada pelo fator de carbono orgânico, também proposta por DiToro et al. (2005). Assim, a avaliação da potencial biodisponibilidade de metais tóxicos para a bacia do rio Subaé foi estabelecida através das relações expostas na Tabela 19.

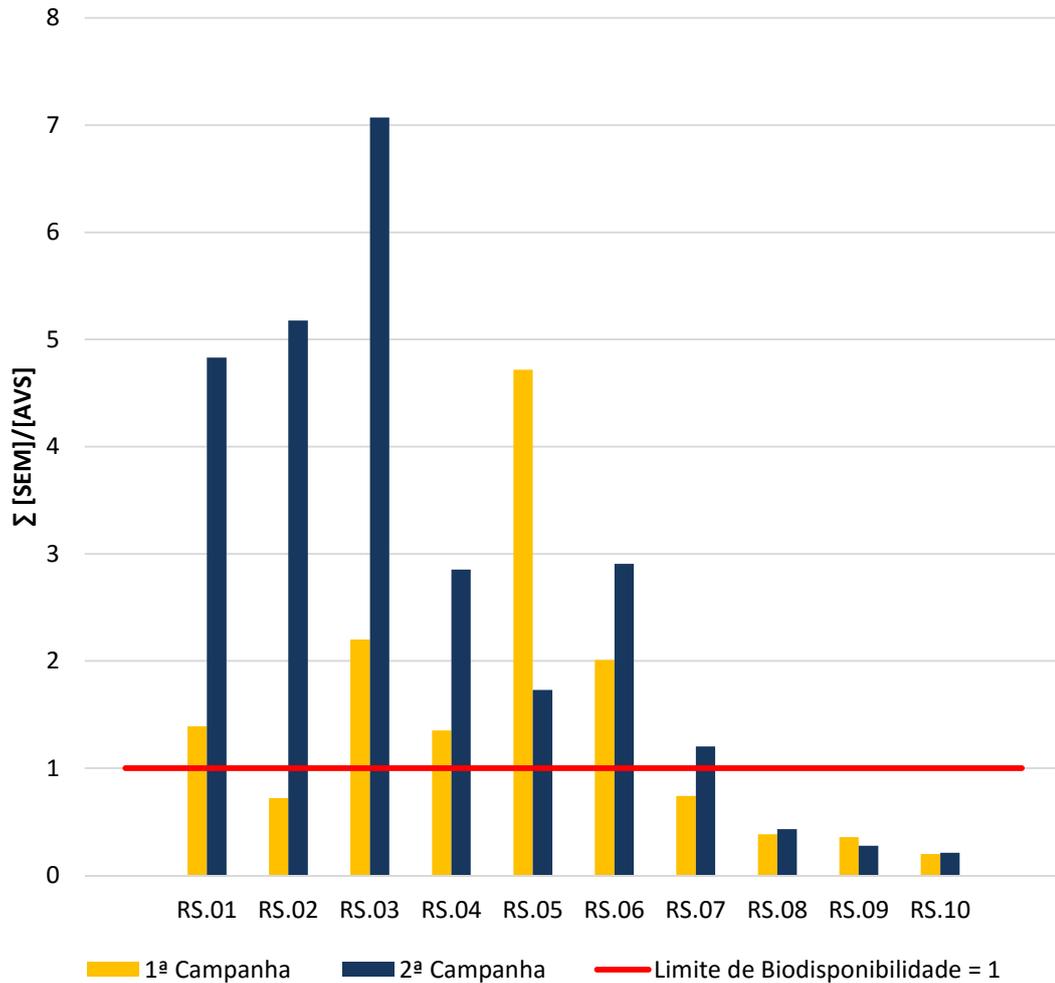
Tabela 19: Relações SEM-AVS para avaliação da biodisponibilidade de metais em ambientes aquáticos.

DiToro et al. (1991)	DiToro et al. (2005)	
$\frac{\sum SEM}{AVS} < 1,0$	$\frac{\sum SEM - AVS}{f_{oc}} < 130 \mu mol g^{-1}$	não há potencial biodisponibilidade
$\frac{\sum SEM}{AVS} \geq 1,0$	$\frac{\sum SEM - AVS}{f_{oc}} \geq 130 \mu mol g^{-1}$	potencial biodisponibilidade

Através do Gráfico 10 e do Gráfico 11, pode-se avaliar a biodisponibilidade de metais tóxicos no ambiente aquático da bacia do rio Subaé através das relações $\sum[SEM]/[AVS]$ e $(\sum[SEM] - [AVS])/f_{oc}$. Pode-se avaliar que as concentrações de metais, em $\mu mol \cdot g^{-1}$ (ANEXOS – Tabelas 34 e 35) em função da concentração de sulfetos, em $\mu mol \cdot g^{-1}$ (ANEXOS – Tabelas 36 e 37) e da matéria orgânica apresentou valores que caracterizam a possibilidade de efeitos biológicos adversos para a biota nas regiões de baixa salinidade (RS.01 a RS.07). Isto porquê, 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 evidencia uma menor complexação dos metais, e que possivelmente, estes metais estejam disponíveis na coluna d'água.

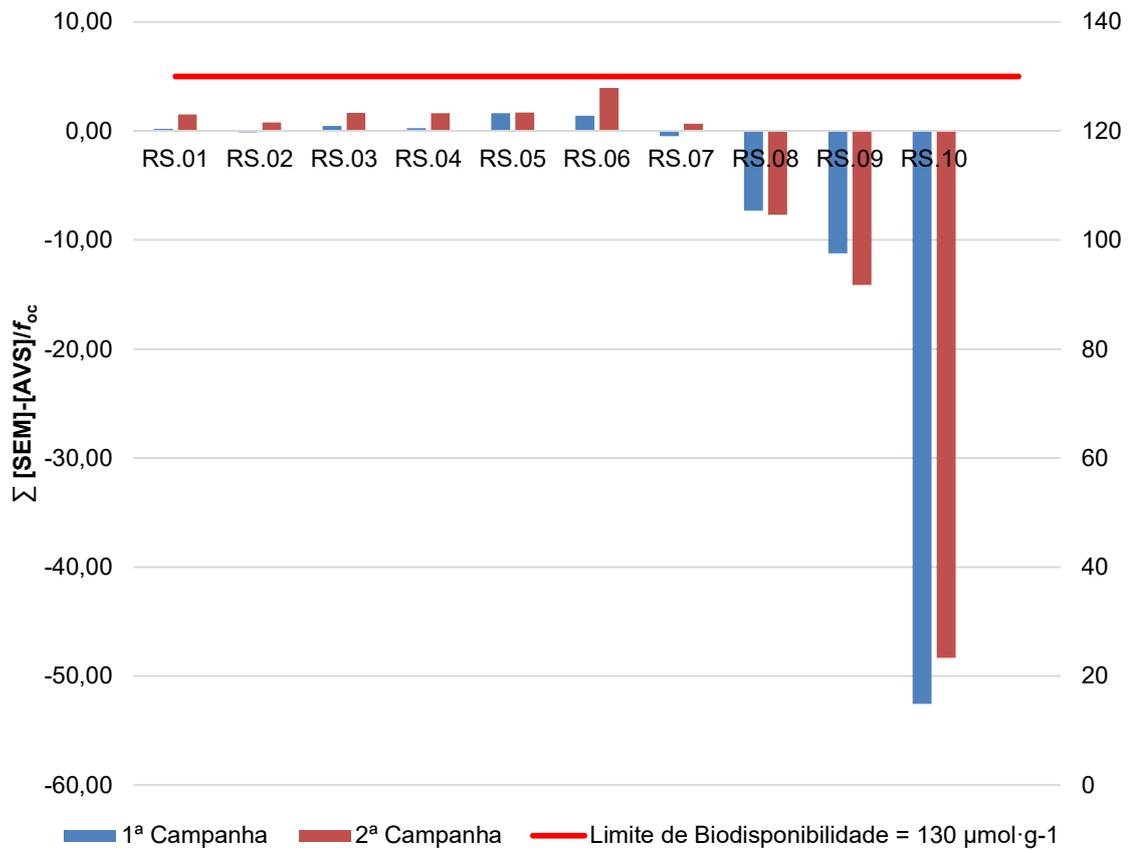
Para a 2ª coleta, ocorrida durante a estiagem na região, verificou-se que em determinados pontos amostrais houve uma redução da concentração de sulfetos, pois no período de estiagem tinha-se baixa profundidade, o que acarreta num contato maior com o oxigênio da atmosfera. Os pontos RS.04 a RS.06 são locais próximos ao local do encapsulamento da escória. Sendo assim, nota-se crescente os efeitos adversos a biota.

Gráfico 10: Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé – $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$.



Utilizando as relações estabelecidas por DiToro et al. (2005), uma nova avaliação da biodisponibilidade foi efetuada na região, agora assumindo a importância da matéria orgânica na complexação dos metais. Sendo assim, 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.

Gráfico 11: Avaliação da biodisponibilidade na bacia hidrográfica do rio Subaé – $(\sum[\text{SEM}]-[\text{AVS}])/f_{oc}$.



8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo permitiu concluir que:

A metodologia SEM-AVS proposta na década de 90 por DiToro et al. possibilitou avaliar a qualidade do sedimento do ambiente aquático e a potencial toxicidade deste sedimento para a biota.

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

O fator de diluição é um aspecto preponderante na mobilidade e disponibilidade de metais no ambiente aquático. Notou-se que em regiões onde o aporte de água era pequeno, havia uma tendência a maior concentração de metais e estes poderiam ou não estar disponíveis a depender da produção de sulfeto no ambiente.

A produção de sulfetos está intimamente relacionada à ambientes mais redutores e salinos. Isto deve-se pela maior concentração de sulfato existente no meio aquático e a possibilidade desse ser convertido à 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, tornando assim os metais/metaloide Pb, Cd, Cu, Zn, Ni e As menos disponíveis no sedimento.

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

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir a que as concentrações de metais, em função da concentração de sulfetos e da matéria orgânica, apresentaram valores que caracterizam a possibilidade de efeitos biológicos adversos para a biota nas regiões de baixa salinidade e baixo volume de água.

Através da comparação com os limites estabelecidos pelo NOAA, o TEL e o PEL, dentre os elementos analisados e em toda a região de estudo, houve um aumento nas concentrações de cobre e zinco para ambas coletas em relação aos períodos de seca e estiagem. Nos demais elementos (Pb, Cd e Ni), nenhum ultrapassou 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.

Numa avaliação quanto a similiaridade das amostras, através dos estudos quimiométricos, foi visualizada não somente a evolução quanto a distribuição dos metais tóxicos como 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 encontrado em efluentes de indústrias de celulose.

Por fim, o método analítico desenvolvido mostrou-se eficiente na determinação da biodisponibilidade de metais tóxicos em amostras de sedimento da bacia hidrográfica do rio Subaé. A excelente precisão e exatidão e limites de quantificação adequado para baixas concentrações de sulfeto extraído pela metodologia AVS-SEM e avaliação da concentração de metais de acordo com os limites em legislação vigente fez 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.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. Black Academic & Professional. Chapman and Hall, 1st ed, 1993.
- ALMEIDA, D.F. Gestão ambiental dos sedimentos de corrente do rio São Francisco na região de Três Marias/Minas Gerais. **Tese**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- ALMEIDA, A.R.P. de. Alterações renais em operários expostos ao chumbo inorgânico. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1984. 69p.
- ALMEIDA, A.R.P.; CARVALHO, F.M.; SPÍNOLA, A.G.; ROCHA, H. Renal dysfunction among Brazilian lead workers. **Am. J. Nephrol.** 7(6): 455 – 458. 1987.
- 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. 84 f.
- ANDRADE LIMA, L.R.P.; BERBARDEZ, L.A. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 189, 692 – 699, 2011.
- ANDRADE, M.F.; MORAES, L.R.S. **A abordagem da comunicação em estudos de avaliação de risco: uma análise crítica do caso de Santo Amaro**. In: I Jornada de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cruz das Almas/BA, 2011.
- ANDRADE, M.F. A contaminação por chumbo em Santo Amaro – BA: a ciência e o mundo da vida no estuário do rio Subaé. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, 2012. 145 f.
- ANJOS, J.A.S.A. Estratégia para remediação de um sítio contaminado por metais pesados – estudo de caso. **Dissertação**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. 157f.
- ANJOS, J.A.S.A.; SANCHES, L.E. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais: o caso Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 10, n. 4, p. 306-09, 2001.
- ANJOS, J.A.S.A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais pesados: o caso de Santo Amaro da Purificação/BA. 328f. **Tese**. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

ASEVEDO, L.P. Mapeamento geoquímico de solos contaminados por metais (Pb, Zn, As e Cu), Santo Amaro da Purificação, Bahia. **Dissertação**. Universidade Federal do Recôncavo, 2012.

AVICCA (Associação das Vítimas da Contaminação por Chumbo, Cádmio e Mercúrio e outros Elementos Químicos); COJEF (Coordenadoria dos Juizados Especiais Federais). **Relatório do Grupo de Trabalho da Justiça Ambiental**. Santo Amaro da Purificação, 2010.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARROS, A.J.S.; LEHFELD, N.A.S. **Fundamentos de metodologia: um guia para a iniciação científica**. 2 ed. São Paulo: Makron Books, 2000.

BELMONTE, E.P. Espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo. **Tese**. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação de Engenharia (Engenharia Nuclear), 2005.

BERETTA, M. ; MERCURI, L. P.; TAVARES, T. M. **Hidrocarbonetos Aromáticos (HPA's) em Amostras de Hortelã Miúdo e Solo, procedentes da Região do Recôncavo Baiano**. *In: XXXVI Congresso Brasileiro de Química - ABQ, 1996, São Paulo*. Resumos do XXXVI Congresso Brasileiro de Química - ABQ, 1996.

BEVILACQUA, J.E.; SILVA, I.S.; LICHTIG, J; MASTINI, J.C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 26 – 33, 2009.

BÖDDEKER, H.; PRANGE, A.; KRAMER, K. Determination of trace elements in river water using total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, v. 48B, n. 2, 207 – 215, 1993.

BOSTELMANN, E. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006. 130 f.

Brandão, A.M.; Tavares, T.M. Distribuição de chumbo, cádmio e zinco em sedimentos no Estuário do Rio Subaé, Bahia. **Ciência e Cultura (suplemento)**, v.30: 406.1978.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. **Pesticidas: R. Ecotoxil. e Meio Ambiente**. Curitiba, v.13. p. 129 – 146. jan/dez. 2003.

BURTON, G.A.J. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v.3, p. 65 – 75, 2002.

CALMANO, W.; AHLF, W.; BAADE, H; FÖRSTNER, U. Transfer of heavy metals from polluted sediments under changing environmental conditions. *In: Heavy Metals in the Hydrological Cycle*. Londres: Selper Ltda, 501 – 506.

CALMANO, W.; AHLF, W.; BENING, J.C. Chemical mobility and bioavailability sediment-bound heavy metals influenced by salinity. **Hydrobiologia**, 235/236, 605 – 610, 1992.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Wat. Sci. Tech.** v.28, n.8 – 9, p. 223 – 235, 1993.

CARVALHO, F. M. Intoxicação por chumbo e cádmio entre pescadores da Região do Rio Subaé e de Guaibim (área controle). **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia. Salvador – Bahia, 1978. 111 f.

CARVALHO, F. M. *et al.* Absorção e intoxicação por chumbo e cádmio em pescadores da região do rio Subaé. **Ciência e Cultura**, v.35, n.3, p. 360 – 366, 1983.

CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M; LIMA, M.E.C; MENDES, J.L.B; QUAGLIA, G.M.C; TAVARES, T.M. Poluição por cádmio e lesão renal em habitantes de Santo Amaro da Purificação, Bahia. *Rev. Baiana de Saúde Pública*, Salvador-BA. v.11 n.2/3 p.116-122, 1984.

CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M.; LIMA, M.E.C.; TAVARES, T.M.; WALDRON, H.A. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Bahia, Brazil. **PAHO Bull.** 30(1):51- 62.1985.

CARVALHO, F. M.; TAVARES, T. M.; SILVANY-NETO, A. M.; LIMA, M.E.C.; ALT, F. Cadmium concentrations in blood of children living near a lead smelter in Bahia, Brazil. **Environ. Res.**, 40:437-49, 1986.

CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETO, A. M.; LIMA, M.E.C.; TAVARES, T. M.; AZARO, M.G.A.; QUAGLIA, G.M.C. Chumbo e cádmio no sangue e estado nutricional de crianças, Bahia, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, 21: 44-50, 1987.

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. **Sci Total Environ**, 84: 119-28, 1989.

CARVALHO, F. M.; NETO, A.M.S.; PERES, M.F.T.; GONÇALVES, H.R.; GUIMARÃES, G.C.; AMORIM, C.J.B.; JR. SILVA, J.A.S.; TAVARES, T. M. Intoxicação pelo chumbo: Zinco protoporfirina no sangue de crianças de Santo Amaro da Purificação e de Salvador, Bahia. **J. Pediatr.**, v. 72, n.5, p. 295-98, 1996.

CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M.; TAVARES, T.M.; COSTA, A.C.A.; CHAVES, C.D.R.; NASCIMENTO, L.D.; REIS, M.A. Persistência de Níveis elevados de chumbo no sangue de crianças de Santo Amaro da Purificação. Edição Seminário Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação, 2001, p. 37.

CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M.; 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.

CARVALHO, F. M.; TAVARES, T.M.; SANT'ANA FILHO, V.C.; LUZ, M.; RIBEIRO, I.F.L.; ROSA, A.C.L.; MOURA, A.P. Solo contaminado por elementos químicos em Santo Amaro da Purificação, Bahia, Brasil. **Mapa cartaz**. Universidade Federal da Bahia, Instituto Nacional de Avaliação de Risco Ambiental, Associação das Vítimas da Contaminação por Chumbo, Cádmio, Mercúrio e outros elementos Químicos. 2010.

CARVALHO, F.M. Histórico da Contaminação por Chumbo e Cádmio em Santo Amaro da Purificação. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2010. **Anotações de palestra**.

CARVALHO, M.F.B. O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos. **Tese de doutorado**. Universidade Federal Fluminense, 2001.

CDC. **Preventing lead poisoning in young children - a statement by the Centers for Disease Control**- Oct 1991: USDHHS-PHS-CDCP; 1991.

CEPED (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento). **Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro, BA**. Camaçari, 1977.

CEPED. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. **Estudos dos efeitos da exposição de pescadores da região do Subaé ao chumbo e cádmio.** Relatório final, 107p. 1979.

CEPED. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. **Avaliação dos metais (Cd, Hg e Pb) na população humana de Santo Amaro e Tainheiros exposta ao consumo de recursos marinhos da região.** Relatório Trimestral. 7p. 1977.

CEPED. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. **Relatório parcial de avaliação dos níveis de metais pesados (Cd, Pb, Zn) em sedimentos e estuário.** Laboratório de Estudos Ambientais. Maio, 14p. 1978.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** São Paulo, 2001.

CHAKRABORTY, P.; RAGHUNADTH BABU, P.V.; SARMA, V.V. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. **Chemical Geology**, 294 – 295, p. 217 – 225, 2012.

CHITOLINA, J.C.; SILVA, F.C.; BARBIERI, V.; PODSCLAN, S.B. Extração sequencial e especiação de metais pesados no decorrer do processo de compostagem de resíduos sólidos domiciliares. **HOLOS Environmental**, v.12, n.1, p. 99 – 100, 2012.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO 454 de 1º de novembro de 2012.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 11.nov.2012.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO 357 de 25 de março de 2004.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 11.nov.2012.

COSTA, A.C.A. Avaliação de Alguns Aspectos do Passivo Ambiental de uma Metalurgia de Chumbo em Santo Amaro, Bahia. **Dissertação.** Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2001. 123 f.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPÍNDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 7, 1820-1830, 2008.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v.29, n.1, p. 40 – 45, 2006.

Centro de Recursos Ambientais (CRA – BA). **Respostas aos quesitos do Ministério Público. Salvador**, 1992. 7 p.

CROMBIE, D.J.; MOODY, G.J. e THOMAS, D.R. Observations on the Calibration of Solid-State Silver Sulphide Membrane Ion-Selective Electrodes. **Anal. Chim. Acta**, v.80, 1 – 8, 1975.

CUNHA, P.S.P.; ARAÚJO, P.S.P. **Laudo pericial de avaliação e quantificação da contaminação ambiental e populacional por chumbo e cádmio no município de Santo Amaro da Purificação – Estado da Bahia**. 2001. 94 p.

CUNHA, A.L.M.C. Desenvolvimento e validação de método fosforimétrico em substrato de celulose para determinação de criseno e pireno. **Tese**. Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro, 2007.

DA LUZ, I.O.; MATOS, A.S.; WINKALER, E. U.; BARRETO, N.S.E. **Metais traços em amostras de água, sedimento e ostras coletadas no rio Subaé, município de São Francisco do Conde, Bahia**. In: XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. 25 a 28 de setembro de 2012. Porto de Galinhas – PE.

DA ROCHA, G.O.; GUARIEIRO, A.L.N.; DE ANDRADE, J.B.; EÇA, G.F.; DE ARAGÃO, N.M.; AGUIAR, R.M.; KORN, M.G.A.; BRITO, G.B.; MOURA, C.W.N.; HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. **Rev. Virtual Quim.**, 2012, 4 (5), 583-610. Data de publicação na Web: 10 de Outubro de 2012

DE JESUS, E.F.O.; SIMABUCO, S.M.; ANJOS, M.J.; *et al.* Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of trace elements in Nerium oleander for pollution monitoring. **Spectrochimica Acta Part B**, v. B55, 1181 – 1187, 2000.

DI MATTEO, M.; DALL' OCCO, P.L. Diagnóstico da qualidade do sedimento na avaliação de impactos antrópicos em bacias hidrográficas. **VII Jornada de Iniciação Científica**. Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2011.

DiTORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J. *et al.* Toxicity of cadmium sediments: the role of acid volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, n.12, p. 1487 – 1502, 1990.

DiTORO, D.M.; MAHONY, J.D.; ALLEN, H.E.; FU, G.; BOOTHMAN, W. **Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment**. United States Environmental Protection Agency Office of Water (USEPA): EPA – 821/R–91–100, 1991.

DOS REIS, R.A. Análise de sedimentos superficiais de fundo da Baía de Sepetiba por fluorescência de raios-X. **Dissertação**. COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

DUQUE, J. G. **Qualidade físico-química e biológica da bacia hidrográfica do Rio Subaé**. In: 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Camboriú – Santa Catarina.

ENVIRONMENT CANADA Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life summary tables, 1999. Disponível em: <<http://ec.gc.ca>>. Acesso em: jan.2012.

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.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; MOZETTO, A.A.; FADINI, P.S. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Química Nova**, v.34, n.9, p. 1618 – 1628, 2011.

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; OLIVEIRA NETO, G. Eletrodos íon-seletivo: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão de conceitos. **Química Nova**, v.24, n.1, p. 120 – 130, 2001.

FIGUEIREDO, A.R.D. Caracterização biogeoquímica da ria de Aveiro e dispersão de mercúrio. **Tese**. Universidade de Aveiro: Departamento de Biologia, 2012.

FÖRTNER, U.; ALHF, W.; CALMANO, W. Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multichamber device: Combined effects of salinity and redox variation. **Marine Chemistry**, 28, 145 – 158, 1989.

FUNASA (Fundação Nacional de Saúde). **Avaliação de risco à saúde por exposição a metais pesados em Santo Amaro da Purificação – BA**. 2003.

Disponível em: <http://www.acpo.org.br/saudeambiental/CGVAM/02_Avaliação_de_Risco/05_Santo%20Amaro_BA/Parte%2001%20Ficha%20t%E9cnica%20e%20EDndice.pdf>.

Acesso em: 23.dez.2012.

FUNDAÇÃO Ecológica Buriti (FEB). **Protocolo rio Subaé**. 2005. Disponível em: <http://www.uefs.br/home/acontece/acontece_nov04_2005b.html>. Acesso em: 10.jan.2013.

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, 249 – 253, 1974.

GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. C. de; QUEIROZ, A. F. de; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezais em São Francisco do Conde e Madre de Deus, BA. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 2, 167-179, 2007.

GARCIA, K.S. Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos. **Tese**. Universidade Federal Fluminense: Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2009. 120 p.

GERHARDSSON, L; CHETTLE, D. R.; ENGLYST, V.*et al.* Kidney Effects in Long Term exposed Lead Smelter Workers. **Br. J. Industry. Med.** 49: 186-192, 1992.

GONÇALVES, R.S.L. Avaliação biogeoquímica de metais pesados em moluscos bivalves de áreas da Baía de Todos os Santos – BA e rios Cocó e Ceará – CE. **Dissertação**. Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará, 2006. 194 p.

GUIMARÃES, V. Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécies biomotoras rio Ribeira do Iguape – SP. **Dissertação**. Universidade de São Paulo, 2007.

HAMMERSCHMIDT, C.R.; BURTON JR, G. A. Measurements of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals are irreproducible among laboratories. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Vol. 29, n. 7, 1453–1456, 2010.

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.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C.; CARVALHO, G. C.; DE ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. HATJE, V.; DE ANDRADE, J. B. (eds.) Edufba: Salvador, 2009, cap. 7.

INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos (documentação de caráter orientativo)**. MOD-SEGEQ-002 - Rev. 00 - Apr. jul.06.

JESUS, R.S. Metais traço em sedimentos e no molusco bivalve *anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791), municípios de Madre de Deus e de Saubara, Bahia. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, 2011.

KOOPMANN, C; PRANGE, A. Multielementar determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, v. 46, n.10, 1395 – 1402, 1991.

LACERDA, L.D.; BASTOS, W.R. Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do rio Madeira (RO). **Geochimica Brasiliensis**, v.23, n.1, 91 – 100, 2009.

LACERDA, L.D.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**. v.22, n.63. São Paulo, 2008.

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, 1479–1481, 1996.

LIMA, D.P. Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio Cassiporé, estado do Amapá, Amazônia, Brasil. **Dissertação**. Universidade Federal do Amapá, 2013. 147 p.

LOUREIRO, S.; SPÍNOLA, A.G.; CARVALHO, F.M.; BARRETO, M. L. Lead poisoning and hookworm infection as multiple factors in anaemia. **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**. v.77, n.3, 321-322, 1983.

MACHADO, S.L.; SAMPAIO, M.P.; CARVALHO, M.F. Contaminação por metais pesados em Santo Amaro da Purificação- BA – modelagem numérica do transporte de poluentes. In: **V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental**. Porto Alegre, 2003.

MACHADO, S. L; RIBEIRO, L. D.; KIPERSTOK, A.; BOTELHO, M. A. B.; CARVALHO, M. DE F. Diagnóstico da Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro–BA. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n.2, p. 140-155, 2004.

MACHADO, W.; SANTELLI, R.E.; CARVALHO, M.F.; MOLISANI, M.M. *et al.* 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.

MACHADO, S.L.; PORTELLA, R.B.; CESANA, E.; RABELO, T.S.; LOPES, D.O.M. Estudo da influência na contaminação do solo por metais pesados derivada das emissões atmosféricas de uma metalúrgica desativada no município de Santo Amaro-BA. **X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES, 2010.

MAGNA, G.A.M.; MACHADO, S.L.; PORTELLA, R.B. **Conteúdo de Cd e Pb em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro – BA**. In: Anais do VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e VI Simpósio Brasileiro de Geossintéticos REGEO/Geossintéticos. Belo Horizonte – MG, Brasil, 21 a 24 de novembro de 2011.

MAGNA, G.A.M. Avaliação da exposição por Pb e Cd presentes em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro: caso do passivo ambiental da COBRAC. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, 2011. 176 p.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

MARTINIANO, L. C. Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução. **Tese**. Universidade Federal da Paraíba: Programa de Pós-graduação em Química, 2009.105 p.

MELO, A.M.C. Disfunção renal e exposição ambiental a chumbo e cádmio. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, 1993. 39 p.

MENEZES-FILHO, J.A.; SILVA, V.L. Avaliação da exposição ocupacional ao chumbo em 1992 e monitorização biológica. **Projeto Santo Amaro: aglutinando ideias, construindo soluções (diagnóstico)**. Rio de Janeiro: CETEM, 2012.

MIGUEL, E.M. Determinação de chumbo em querosene e em óleo lubrificante por voltametria de redissoluçãoanódica usando eletrodo de filme de bismuto e amostra preparada em meio microemulsionado. **Dissertação**. Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro, 2008.

NEVES, D.M.C. **Análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos no sedimento do sistema estuarino dos rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim**. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

NIEMEYER, J.C.; EGLER, S.; SILVA, E.M. Avaliações ecológicas e ecotoxicológicas relacionadas ao caso da Plumbum em Santo Amaro (BA). **Projeto Santo Amaro:**

aglutinando ideias, construindo soluções (diagnóstico). Rio de Janeiro: CETEM, 2012.

NIENCHESKI, L. F.; MILANI, M. R.; MILANI, I. Metais Traço: Água. *In*: Baptista Neto J. A.; Wallner-Kersanach M.; Patchineelam S.M. (Org.). **Poluição Marinha.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008, v. 1, p. 179-196.

NIZOLI, E.C. Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos – Cubatão (SP). *Dissertação.* São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2007.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration, **Screening Quick Reference Tables.** Seattle USA, 12 p., 1999.

OHLMEILER, O.A. **Fundamentos de análise instrumental.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

OLIVEIRA, E. R. **Parecer técnico sobre a ampliação da Companhia Brasileira de Chumbo, em Santo Amaro – BA.** Salvador, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento/Secretaria de Planejamento, Ciências e Tecnologia, 1977. 88 p.

OLIVEIRA, O.M.C.; CRUZ, M.J.M.; QUEIROZ, A.F.S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu – Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.** v.13, n.2, p.1 – 8, 2009.

OLIVEIRA, L.B. Formas de interação e teores de metais em material particulado atmosférico da cidade de Santo Amaro/BA. **Dissertação.** Universidade do Estado da Bahia, 2010. 104p.

ONOFRE, C.R.E.; CELINO, J.J.; NANO, R.M.W.; QUEIROZ, A.F.S. Biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra,** v.7, n.2, p. 65 – 82, 2007.

PADIAL, P. Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP). **Dissertação.** Universidade de São Paulo, 2008.

PALCHETTI, I.; LASCHI, S.; MASCINI, M. Miniaturised stripping-based carbon modified sensor for in field analysis of heavy metals. **Anal. Chim. Acta.** v.530, 61 – 67, 2005.

- PAOLIELLO, M.M. *et al.* Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. **Environ Res.** v. 88, n. 2, p. 120-128, 2002.
- PEREIRA, M.O. Análise de metais pesados em sedimento de fundo do rio Paraíba do Sul por fluorescência de raios-X por reflexão total com radiação síncroton. **Dissertação.** COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- PETERSEN, M. N. M. B. Chumbo e Cádmio em alimentos de origem vegetal do município de Santo Amaro-BA. **Dissertação.** Universidade Federal da Bahia, Salvador, 138 p. 1982.
- POLETO, C. Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano. **Tese.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- PONTES, E. M. Monitoração de chumbo em amostras ambientais e estudos de retenção de cádmio, chumbo, cobre e zinco nos solos luvissolo crômico e neossolo regolítico. **Dissertação.** Universidade do Estado da Bahia, Salvador, 2009. 85p.
- PORTO, M. F. A; PORTO, R. L. L. Gestão de bacias hidrográficas. **Estudos Avançados**, v. 63, n. 22, p. 43-60, 2008.
- RABELO, T.S. **Estudo da contaminação remanescente de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro – BA.** Dissertação. Universidade Federal da Bahia, 2010.
- RAMOS, M.A.V. *et al.* **Avaliação dos teores de metais traço em *Calinectes exasperatus* (Crustácea: Decapoda) capturados na Baía de Todos os Santos, Brasil.** *In:* XXIX Congresso Brasileiro de Zoologia. Salvador, BA, Brasil. 5 a 9 de março de 2012.
- REIMANN, C.; CARITAT, P. Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. **Geological Magazine**, v.137, n.5, p. 596,1998.
- REIS, J.O.N. Determinação polarográfica de Pb²⁺ e Cd²⁺ em águas do rio Subaé – Santo Amaro – Bahia. **Tese para concurso de professor assistente do Departamento de Química Geral do Instituto de Química da UFBA.** Salvador, 1975. 81 p.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, 771 – 780, 2004.

- RIBEIRO, A.P. Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Tese**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.
- RIBEIRO, F.A.L.; FERREIRA, M.M.C.; MORANO, S.C.; SILVA, L.R.; SCHNEIDER, R.P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, 164 – 171, 2008.
- SANNA, G.; PILO, M.; PIU, P. C.; TAPPARO, A.; SEEBER, R.; Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 415, 165 – 173, 2000.
- SANTOS, L.F.P. Avaliação dos Teores de Cádmio e Chumbo em Pescado Proveniente de São Francisco do Conde, Bahia. **Dissertação**. Universidade Federal da Bahia, 2011.
- SARAIVA, V.K.; NASCIMENTO, M.R.L.; PALMIERI, H.E.L.; JACOMINO, V.M.F. Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do rio São Francisco. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, 1995 – 2002, 2009.
- SCHNITZLER, D.C.; GRASSI, M.T.; QUINAIA, S.P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimentos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, 1315 – 1320, 2009.
- SILVA, R.F.G. Gestão de áreas contaminadas e conflitos ambientais: o caso da Cidade dos Meninos. **Dissertação**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- SILVA, A.F. Construção de eletrodos Ag/Ag₂S de configuração convencional, com membrana sinterizada e não sinterizada, para determinação potenciométrica de sulfeto em fluxo. **Dissertação**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.
- SILVANY-NETO, A.M.; Urbanização e Poluição Industrial: Determinação social da intoxicação por chumbo em crianças de Santo Amaro, Bahia. Universidade Federal da Bahia, 1982. 93p.
- SILVANY-NETO, A.M.; CARVALHO, F.M.; CHAVES, M.E.C.; BRANDÃO, A.M.; TAVARES, T.M. Repeated surveillance of lead poisoning among children. **Sci.Tot.Env.** 78:179 – 186, 1989.
- SILVANY-NETO, A.M. Silvany-Neto, A.M.; Carvalho, F.M.; Tavares, T.M.; Guimarães, G.C.; Amorim, C.J.B.; Peres, M.F.T.; Lopes, R.S.; Rocha, C.M. and Raña, M.C. Lead

poisoning among children of Santo Amaro, Bahia, Brazil in 1980, 1985, and 1992. **Bull Pan Am Health Organ.** v.30, n.1, p. 51 – 62, 1996.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUSA, J.K.C. Avaliação de impactos ambientais causados por metais-traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís – Maranhão. **Tese.** Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SOUZA, W.F.T.; ABDEL-REHIM, H.A.A.; OLIVEIRA, J.A.P.; MELO, E.B.; PEREIRA, A. Análise de metais dissolvidos precipitados em filmes finos por fluorescência de raios-X: efeitos do porta amostra sobre a intensidade do sinal do analito e do *background*. **47º Congresso Brasileiro de Química.** Natal: 2007.

SPÍNOLA, A.G. Variáveis epidemiológicas no controle do saturnismo. **Tese apresentada à Faculdade de Medicina da UFBA para concorrer ao cargo de professor assistente do Dept. de Medicina Preventiva.** Universidade Federal da Bahia, Salvador. 1975. 76f.

TAVARES, T. M. **Análise ambiental em relatório técnico integrado.** Salvador: EDUFBA, 1978.

TAVARES, T. M.; BRANDÃO, A.M.; CHAVES, M.E.C.; NETO, A.M.S.; CARVALHO, F.M. Lead in Hair of children exposed to gross environmental pollution. **Intern J. Environ. Anal. Chem.** v. 36, 221-30, 1989.

TAVARES, T.M. Avaliação de efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia. **Tese de doutorado.** Universidade de São Paulo, 1990.

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.

USEPA - United States Environmental Protection Agency (EPA). 1996. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. *U.S. Environmental Protection Agency.* EPA-3050B.

VIANA, A.S. Avaliação do potencial de acumulação de metais pesados pelo fruto da mamona (*Ricinus communis*, LINNAEUS 1764) no processo de fitorremediação do solo contaminado da cidade de Santo Amaro da Purificação, Bahia. Monografia. Faculdade de Tecnologia e Ciências de Salvador, 2008. 46 p.

WALKER, C.H. *et al.* **Principle of Ecotoxicology**. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006, 315 p.

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.

WASSERMAN, J.C.; WASSERMAN, M.A. Comportamento de Metais em Sedimentos. *In*: Baptista Neto J. A.; Wallner-Kersanach M.; Patchineelam S.M. (Org.). **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008, v. 1, p. 197-236.

WEINER, E.R. **Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide**. 2 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007.

ZENTNER, L.E.; RONDO, P.H. Lead contamination among pregnant Brazilian women living near a lead smelter. **Int J Gynaecol Obstet**. v. 87, n. 2, p.147-8. 2004.

ANEXOS

Tabela 20: Adições de padrão para curva de calibração de EIS.

LOG S ⁻	E (mV)
1,30	689
1,00	701
0,82	708
0,70	714
0,60	718
0,52	721
0,46	724
0,40	726
0,35	728
0,30	730
0,26	731
0,22	733
0,19	734
0,15	736
0,12	737
0,10	738
0,07	739
0,05	740
0,02	741
0,00	742

Tabela 21: Teste de recuperação com adição de sulfeto no sedimento, em triplicata.

0,5 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Teste 1	0,40	Média	DRP	Desvio	Int. Conf.	Recuperação
	Teste 2	0,43	0,42	9,52	0,0208	0,052	84,67
Teste 3	0,44						
2,5 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Teste 1	2,37	Média	DRP	Desvio	Int. Conf.	Recuperação
	Teste 2	2,39	2,39	1,26	0,0153	0,059	95,47
Teste 3	2,40						
5,0 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Teste 1	4,95	Média	DRP	Desvio	Int. Conf.	Recuperação
	Teste 2	4,99	4,98	1,23	0,0306	0,752	99,67
Teste 3	5,01						

Tabela 22: Reprodutibilidade da análise de sulfeto em soluções padrão, em triplicata.

Reprodutibilidade										
S ²⁻ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	14/out	15/out	16/out	17/out	18/out	Média	DRP (%)	Desvio Padrão	R	Int. Conf.
0,5	0,59	0,54	0,57	0,51	0,51	0,544	6,58	0,035777	0,100	0,0444
1,5	1,49	1,52	1,49	1,47	1,47	1,488	1,38	0,020494	0,057	0,0254
2,5	2,45	2,41	2,3	2,37	2,41	2,388	2,38	0,056745	0,159	0,0704
3,5	3,51	3,51	3,47	3,46	3,46	3,482	0,74	0,025884	0,072	0,0321
5,0	5,11	5,1	4,95	4,99	4,96	5,022	1,54	0,077266	0,216	0,0959

Tabela 23: Repetitividade da análise de sulfeto em soluções padrão, em triplicata.

S ²⁻ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Manhã ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Tarde ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Média	DRP (%)	Desvio Padrão	r	Int. Conf.
	1	2	3	1	2	3					
0,5	0,59	0,59	0,58	0,56	0,56	0,57	0,575	1,7	0,01378	0,039	0,014
1,5	1,49	1,5	1,49	1,49	1,48	1,48	1,48833	0,7	0,00753	0,021	0,008
2,5	2,45	2,49	2,48	2,48	2,49	2,48	2,47833	0,0	0,01472	0,041	0,015
3,5	3,51	3,5	3,51	3,49	3,49	3,49	3,49833	0,6	0,00983	0,028	0,010
5,0	5,11	5,1	5,11	5,03	5,04	5,07	5,07667	0,8	0,03559	0,100	0,037

Tabela 24: Concentração de sulfetos ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) \times Variação Tempo (min.)

		Conc. S ²⁻	Média	Desvio	Int. Conf.	DRP (%)
60 min.	Teste 1	61,8	62,07	0,252	0,625	0,806
	Teste 2	62,3				
	Teste 3	62,1				
30 min.	Teste 1	59,4	59,67	0,252	0,625	0,838
	Teste 2	59,9				
	Teste 3	59,7				

Tabela 25: Georreferenciamento dos pontos e dados físico-químicos – 1ª Campanha.

Código	Local	Latitude	Longitude	pH	E _h (mV)	Salinid. (ppt)	Temp. (°C)
RS.01	Rio Subaé (Limoeiro - Feira de Santana)	12° 29' 10,6'' S	38° 47' 26,6'' W	7,84	-12,4	0,00	30,32
RS.02	Rio Subaé (Oliveira dos Campinhos)	12° 30' 59,2'' S	38° 44' 28,1'' W	7,55	-10,7	0,00	25,92
RS.03	Rio Pitinga (jus. da Penha Emb.)	12° 31' 47,2'' S	38° 44' 1,4'' W	7,34	-11,3	0,00	25,6
RS.04	Rio Subaé (200 m da Plumbum)	12° 32' 20,6'' S	38° 43' 44,9'' W	7,78	-10,9	0,00	26,54
RS.05	Rio Serji-Mirim	12° 32' 16,6'' S	38° 43' 44,9'' W	7,89	-8,90	0,00	29,17
RS.06	Rio Subaé (Posto Subaé)	12° 32' 20,6'' S	38° 43' 36,3'' W	7,54	-8,73	0,00	26,33
RS.07	Rio Subaé (Acupe)	12° 32' 26,6'' S	38° 42' 46,5'' W	7,62	-13,6	0,93	24,72
RS.08	Rio Subaé (São Brás)	12° 39' 39,3'' S	38° 44' 35,0'' W	7,26	-16,5	17,02	28,98
RS.09	Rio Subaé (São Francisco do Conde)	12° 36' 31,0'' S	38° 43' 34,7'' W	7,65	-13,4	29,23	29,89
RS.10	Rio Subaé (Baía de Todos os Santos)	12° 36' 45,9'' S	38° 41' 58,9'' W	7,74	-14,8	28,96	30,83

Tabela 26: Georreferenciamento dos pontos e dados físico-químicos – 2ª Campanha.

Código	Local	Latitude	Longitude	pH	E _h (mV)	Salinid. (ppt)	Temp. (°C)
RS.01	Rio Subaé (Limoeiro - Feira de Santana)	12° 29' 10,6'' S	38° 47' 26,6'' W	7,79	-22,4	0,00	30,41
RS.02	Rio Subaé (Oliveira dos Campinhos)	12° 30' 59,2'' S	38° 44' 28,1'' W	7,61	-30,7	0,00	26,05
RS.03	Rio Pitinga (jus. da Penha Emb.)	12° 31' 47,2'' S	38° 44' 1,4'' W	7,36	-31,3	0,00	26,00
RS.04	Rio Subaé (200 m da Plumbum)	12° 32' 20,6'' S	38° 43' 44,9'' W	7,75	-37,9	0,00	26,21
RS.05	Rio Serji-Mirim	12° 32' 16,6'' S	38° 43' 44,9'' W	7,83	-45,9	1,12	29,54
RS.06	Rio Subaé (Posto Subaé)	12° 32' 20,6'' S	38° 43' 36,3'' W	7,55	-45,7	1,10	27,1
RS.07	Rio Subaé (Acupe)	12° 32' 26,6'' S	38° 42' 46,5'' W	7,63	-63,6	0,93	26,9
RS.08	Rio Subaé (São Brás)	12° 39' 39,3'' S	38° 44' 35,0'' W	7,53	-86,5	17,22	29,7
RS.09	Rio Subaé (São Francisco do Conde)	12° 36' 31,0'' S	38° 43' 34,7'' W	7,74	-83,4	29,12	29,6
RS.10	Rio Subaé (Baía de Todos os Santos)	12° 36' 45,9'' S	38° 41' 58,9'' W	7,82	-84,8	28,73	30,1

Tabela 27: Determinação da umidade no sedimento do rio Subaé, em triplicata (1ª Campanha).

Ponto	Béqueres (g)	Massa Úmida (g)	Béquer + sed. (g)	Seco 1 (g)	U1 (%)	Seco 2 (g)	U2 (%)	UT (%)	Média UT (%)	Volume água (mL)	Desvio	Int. Conf.
RS.01	48,5221	5,4587	53,9808	52,8864	20,05	52,8712	0,3495	20,3982	19,41	1,0593	0,9052	2,2488
	48,8531	5,4539	54,3070	53,2758	18,91	53,2626	0,2994	19,2069				
	47,0206	5,4601	52,4807	51,4789	18,35	51,4667	0,2744	18,6220				
RS.02	47,0911	5,6981	52,7892	51,6874	19,34	51,6711	0,3559	19,6922	19,91	1,1345	0,3463	0,8603
	41,6838	5,6986	47,3824	46,2435	19,99	46,2288	0,3234	20,3090				
	41,2695	5,6983	46,9678	45,8776	19,13	45,8503	0,5960	19,7280				
RS.03	47,0206	5,3459	52,3665	51,1785	22,22	51,1525	0,6293	22,8519	23,28	1,2445	0,5999	1,4905
	47,0911	5,3477	52,4388	51,2209	22,77	51,211	0,2403	23,0146				
	41,6838	5,3462	47,0300	45,7846	23,30	45,7574	0,6677	23,9628				
RS.04	48,5221	5,2968	53,8189	52,5876	23,25	52,5697	0,4422	23,6883	23,47	1,2429	0,4960	1,2322
	48,8531	5,2963	54,1494	52,9567	22,52	52,9412	0,3791	22,8986				
	41,2695	5,2965	46,5660	45,3219	23,49	45,3088	0,3243	23,8134				
RS.05	47,0206	5,3798	52,4004	51,1452	23,33	51,1294	0,3845	23,7163	24,74	1,3310	0,8884	2,2071
	47,0911	5,3802	52,4713	51,1378	24,79	51,1169	0,5192	25,3045				
	41,6838	5,3794	47,0632	45,734	24,71	45,7142	0,4913	25,2003				
RS.06	41,2695	5,4491	46,7186	45,2309	27,30	45,0304	5,3312	32,6329	28,82	1,5708	3,3011	8,2010
	47,0206	5,4511	52,4717	51,0238	26,56	51,0116	0,3057	26,8673				
	47,0911	5,4503	52,5414	51,0969	26,50	51,0785	0,4615	26,9646				
RS.07	41,6838	5,5983	47,2821	45,7485	27,39	45,7269	0,5342	27,9283	28,02	1,5683	0,3331	0,8276
	48,5221	5,5978	54,1199	52,5869	27,39	52,5467	0,9989	28,3846				
	48,8531	5,5974	54,4505	52,9259	27,24	52,9057	0,4984	27,7361				
RS.08	47,0206	5,9145	52,9351	51,7879	19,40	51,7776	0,2165	19,6129	19,59	1,1587	0,0878	0,2182
	47,0911	5,9133	53,0044	51,8768	19,07	51,8565	0,4260	19,4949				
	41,6838	5,9152	47,5990	46,4485	19,45	46,4382	0,2166	19,6665				
RS.09	48,5221	5,5867	54,1088	52,4056	30,49	52,2616	3,8508	34,3375	35,80	2,0266	3,0695	7,6256
	48,8531	5,5461	54,3992	52,6958	30,71	52,3909	8,6184	39,3318				
	41,2695	5,8481	47,1176	45,3976	29,41	45,2262	4,3319	33,7432				
RS.10	47,0206	5,9648	52,9854	51,3299	27,75	50,9924	8,4974	36,2519	38,18	2,0914	2,1454	5,3300
	47,0911	5,2183	52,3094	50,6092	32,58	50,3513	7,9106	40,4920				
	48,5221	5,2491	53,7712	52,1588	30,72	51,9182	7,0846	37,8022				

Tabela 28: Determinação da umidade no sedimento do rio Subaé, em triplicata (2ª Campanha).

Ponto	Béqueres (g)	Massa Umida (g)	Béquer + sed. (g)	Seco 1 (g)	U1 (%)	Seco 2 (g)	U2 (%)	UT (%)	Média UT (%)	Volume água (mL)	Desvio	Int. Conf.
RS.01	48,5322	5,9685	54,5007	52,4756	33,93	52,2346	6,5093	40,4391	25,00	1,4922	14,4529	35,9059
	48,7581	5,9682	54,7263	53,4983	20,58	53,3961	2,2035	22,7793				
	47,1032	5,9678	53,0710	52,7854	4,79	52,4134	7,0054	11,7911				
RS.02	47,1156	5,3958	52,5114	51,5864	17,14	51,4288	3,6539	20,7969	20,25	1,1132	1,7711	4,4001
	41,4382	5,3962	46,8344	45,9811	15,81	45,7289	5,8778	21,6908				
	41,3027	5,6965	46,9992	46,1867	14,26	45,9983	4,0123	18,2754				
RS.03	47,1355	5,2386	52,3741	51,2284	21,87	51,1239	2,6201	24,4904	23,63	1,2385	6,4011	15,9024
	47,1238	5,2481	52,3719	51,0964	24,30	50,8982	5,2512	29,5552				
	46,4385	5,2377	51,6762	50,9878	13,14	50,8256	3,6972	16,8404				
RS.04	48,5451	5,8720	54,4171	53,7646	11,11	53,5862	3,5389	14,6510	22,30	1,3094	6,9963	17,3811
	48,6589	5,8726	54,5315	53,5291	17,07	53,2193	6,7933	23,8624				
	41,2857	5,8723	47,1580	45,9812	20,04	45,6198	8,3385	28,3784				
RS.05	47,1238	5,3578	52,4816	51,4823	18,65	51,0976	9,6809	28,3322	21,29	1,1438	6,6831	16,6032
	47,3472	5,3783	52,7255	51,9637	14,16	51,6879	6,3538	20,5181				
	41,4382	5,3773	46,8155	46,1345	12,66	46,0258	2,3694	15,0338				
RS.06	48,5322	5,4919	54,0241	52,9267	19,98	52,6609	6,4379	26,4200	29,44	1,6168	4,4068	10,9479
	48,7581	5,4928	54,2509	53,5221	13,27	52,6879	21,2275	34,4958				
	47,1032	5,4912	52,5944	51,1108	27,02	51,0955	0,3832	27,4010				
RS.07	47,1156	5,6371	52,7527	51,5632	21,10	51,4648	2,2625	23,3638	22,92	1,2918	3,6486	9,0643
	41,4382	5,6299	47,0681	45,9826	19,28	45,6832	7,0530	26,3340				
	41,3027	5,6385	46,9412	46,0841	15,20	45,9057	3,8757	19,0766				
RS.08	48,5451	5,8873	54,4324	53,6842	12,71	53,5872	1,9238	14,6325	18,31	1,0782	4,8636	12,0829
	48,6589	5,8891	54,5480	53,4938	17,90	53,2234	5,9240	23,8248				
	41,2857	5,8896	47,1753	46,2871	15,08	46,2184	1,3927	16,4736				
RS.09	48,5451	5,4272	53,9723	53,2864	12,64	53,0378	5,5334	18,1716	19,21	1,0426	2,4637	6,1206
	48,6589	5,4277	54,0866	53,3562	13,46	52,9857	8,5629	22,0198				
	41,2857	5,4298	46,7155	46,0921	11,48	45,8222	5,9495	17,4306				
RS.10	47,1238	5,9992	53,1230	52,9941	2,15	52,8431	2,6402	4,7888	18,08	1,0803	11,5107	28,5966
	47,3472	5,9457	53,2929	52,1872	18,60	51,8964	6,3923	24,9890				
	41,4382	5,9836	47,4218	46,3935	17,19	46,0578	7,2669	24,4522				

Tabela 29: Determinação do Carbono Orgânico (CO) em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (1ª Campanha).

Amostra	massa sed. Seco (g)	Vol. Tit. (mL)	Vol.Pad. (mL)	CO(%)	Média (CO, %)	Desvio	Int. Conf.
RS.01_1	0,1831	2,3	4,0	0,70	0,68	0,062	0,092
RS.01_2	0,1833	2,2		0,74			
RS.01_3	0,1829	2,5		0,62			
RS.02_1	0,1554	1,8		1,06	1,16	0,099	0,148
RS.02_2	0,1547	1,4		1,26			
RS.02_3	0,155	1,6		1,16			
RS.03_1	0,1769	1,3		1,14	1,13	0,026	0,038
RS.03_2	0,1771	1,3		1,14			
RS.03_3	0,1773	1,4		1,10			
RS.04_1	0,1876	1,9		0,84	0,85	0,101	0,150
RS.04_2	0,1875	1,6		0,96			
RS.04_3	0,1877	2,1		0,76			
RS.05_1	0,1357	1,7		1,27	1,29	0,036	0,054
RS.05_2	0,1358	1,7		1,27			
RS.05_3	0,135	1,6		1,33			
RS.06_1	0,1389	2,2		0,97	1,01	0,064	0,095
RS.06_2	0,1386	2,0		1,08			
RS.06_3	0,1389	2,2		0,97			
RS.07_1	0,1644	2,6		0,64	0,62	0,028	0,041
RS.07_2	0,1649	2,7		0,59			
RS.07_3	0,1641	2,6		0,64			
RS.08_1	0,1299	3,2		0,46	0,48	0,032	0,048
RS.08_2	0,1295	3,2		0,46			
RS.08_3	0,1303	3,1		0,52			
RS.09_1	0,1409	2,9		0,59	0,53	0,054	0,081
RS.09_2	0,1411	3,0		0,53			
RS.09_3	0,1416	3,1		0,48			
RS.10_1	0,1189	3,6		0,25	0,23	0,037	0,055
RS.10_2	0,1191	3,7		0,19			
RS.10_3	0,1187	3,6		0,25			

Tabela 30: Determinação do carbono orgânico (CO) em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (2ª Campanha).

Amostra	massa sed. Seco (g)	Vol. Tit. (mL)	Vol.Pad. (mL)	CO(%)	Média (CO, %)	Desvio	Int. Conf.
RS.01_1	0,1932	2,1	4,0	0,74	0,72	0,022	0,032
RS.01_2	0,1935	2,1		0,74			
RS.01_3	0,193	2,2		0,70			
RS.02_1	0,1628	1,9		0,97	0,98	0,026	0,039
RS.02_2	0,1626	1,8		1,01			
RS.02_3	0,1622	1,9		0,97			
RS.03_1	0,1789	1,6		1,01	1,01	0,001	0,002
RS.03_2	0,1791	1,6		1,01			
RS.03_3	0,1786	1,6		1,01			
RS.04_1	0,1932	2,0		0,78	0,76	0,023	0,034
RS.04_2	0,193	2,1		0,74			
RS.04_3	0,1927	2,0		0,78			
RS.05_1	0,1563	1,5		1,20	1,23	0,057	0,085
RS.05_2	0,1561	1,5		1,20			
RS.05_3	0,1559	1,3		1,30			
RS.06_1	0,1571	2,0		0,95	0,99	0,054	0,080
RS.06_2	0,1572	2,0		0,95			
RS.06_3	0,1575	1,8		1,05			
RS.07_1	0,1498	2,3		0,85	0,80	0,049	0,072
RS.07_2	0,1492	2,5		0,75			
RS.07_3	0,1493	2,4		0,80			
RS.08_1	0,1321	3,6		0,23	0,25	0,087	0,129
RS.08_2	0,1321	3,4		0,34			
RS.08_3	0,1324	3,7		0,17			
RS.09_1	0,1424	2,8		0,63	0,60	0,061	0,091
RS.09_2	0,1422	2,8		0,63			
RS.09_3	0,1424	3,0		0,53			
RS.10_1	0,1582	3,9		0,05	0,11	0,055	0,082
RS.10_2	0,158	3,7		0,14			
RS.10_3	0,1579	3,7		0,14			

Tabela 31: Concentração de metais em água do rio Subaé, em triplicata. (1ª Campanha)

Concentração de metais em amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						
<i>Amostra</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>
<i>RS.01_1</i>	2,21	<0,03	12,56	51,3	1,18	<1,00
<i>RS.01_2</i>	2,21	<0,03	12,61	49,7	1,21	<1,00
<i>RS.01_3</i>	2,17	<0,03	12,58	49,7	1,26	<1,00
<i>RS.02_1</i>	2,13	<0,03	12,78	22,6	1,18	1,01
<i>RS.02_2</i>	2,16	<0,03	12,69	22,3	1,22	<1,00
<i>RS.02_3</i>	2,14	<0,03	12,73	22,6	1,24	<1,00
<i>RS.03_1</i>	2,03	<0,03	1,14	121,4	67,9	<1,00
<i>RS.03_2</i>	2,06	<0,03	1,14	121,9	67,4	<1,00
<i>RS.03_3</i>	2,02	<0,03	1,13	121,7	67,6	<1,00
<i>RS.04_1</i>	14,1	<0,03	1,54	879,5	0,94	<1,00
<i>RS.04_2</i>	14,4	<0,03	1,54	879,3	0,95	<1,00
<i>RS.04_3</i>	14,2	<0,03	1,53	879,5	0,95	<1,00
<i>RS.05_1</i>	9,6	<0,03	3,48	523,9	1,22	<1,00
<i>RS.05_2</i>	9,8	<0,03	3,45	523,9	1,22	<1,00
<i>RS.05_3</i>	9,8	<0,03	3,47	523,6	1,19	<1,00
<i>RS.06_1</i>	7,45	<0,03	1,37	378,9	0,58	<1,00
<i>RS.06_2</i>	7,47	<0,03	1,33	378,3	0,57	<1,00
<i>RS.06_3</i>	7,45	<0,03	1,35	378,5	0,58	<1,00
<i>RS.07_1</i>	5,31	<0,03	7,2	212,8	6,49	<1,00
<i>RS.07_2</i>	5,3	<0,03	7,2	212,3	6,47	<1,00
<i>RS.07_3</i>	5,3	<0,03	7,21	212,4	6,46	<1,00
<i>RS.08_1</i>	3,67	<0,03	2,28	169,3	5,87	<1,00
<i>RS.08_2</i>	3,65	<0,03	2,24	169,2	5,87	<1,00
<i>RS.08_3</i>	3,68	<0,03	2,27	169,0	5,86	<1,00
<i>RS.09_1</i>	3,98	<0,03	3,52	153	5,48	<1,00
<i>RS.09_2</i>	3,96	<0,03	3,57	153,7	5,43	<1,00
<i>RS.09_3</i>	3,96	<0,03	3,58	153,2	5,49	<1,00
<i>RS.10_1</i>	4,01	<0,03	3,5	165,9	5,3	<1,00
<i>RS.10_2</i>	3,95	<0,03	3,56	165,5	5,22	<1,00
<i>RS.10_3</i>	3,89	<0,03	3,54	165,7	5,27	<1,00

Tabela 32: Concentração de metais em água do rio Subaé, em triplicata. (2ª Campanha)

Concentração de metais em amostras de água ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						
<i>Amostra</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>
<i>RS.01_1</i>	2,12	1,37	12,28	53,9	1,25	<1,00
<i>RS.01_2</i>	2,13	1,36	12,29	53,8	1,24	<1,00
<i>RS.01_3</i>	2,12	1,37	12,29	53,8	1,25	<1,00
<i>RS.02_1</i>	2,1	1,1	124,3	26,3	1,2	<1,00
<i>RS.02_2</i>	2,11	1,09	124,5	26,4	1,2	<1,00
<i>RS.02_3</i>	2,1	1,1	124,3	26,3	1,24	<1,00
<i>RS.03_1</i>	1,97	1,16	1,21	126,9	68,3	<1,00
<i>RS.03_2</i>	1,95	1,17	1,22	126,7	68,4	<1,00
<i>RS.03_3</i>	1,97	1,16	1,21	126,6	68,7	<1,00
<i>RS.04_1</i>	13,6	3,57	1,5	882,3	1,08	<1,00
<i>RS.04_2</i>	13,6	3,59	1,52	882,8	1,09	<1,00
<i>RS.04_3</i>	13,9	3,55	1,5	882,5	1,08	<1,00
<i>RS.05_1</i>	9,8	3,64	3,37	523,2	1,28	<1,00
<i>RS.05_2</i>	9,5	3,64	3,39	523,2	1,29	<1,00
<i>RS.05_3</i>	9,7	3,66	3,39	523,2	1,26	<1,00
<i>RS.06_1</i>	7,28	3,29	1,43	381,1	1,23	<1,00
<i>RS.06_2</i>	7,28	3,29	1,44	381,2	1,2	<1,00
<i>RS.06_3</i>	7,29	3,29	1,43	381,3	1,27	<1,00
<i>RS.07_1</i>	5,22	2,83	6,38	218,9	7,58	<1,00
<i>RS.07_2</i>	5,2	2,83	6,38	218,8	7,59	<1,00
<i>RS.07_3</i>	5,22	2,81	6,39	218,8	7,63	<1,00
<i>RS.08_1</i>	3,57	3,47	2,26	172	6,93	<1,00
<i>RS.08_2</i>	3,57	3,49	2,25	172,1	6,91	<1,00
<i>RS.08_3</i>	3,59	3,49	2,26	169,8	6,88	<1,00
<i>RS.09_1</i>	3,86	1,97	3,62	154,9	6,31	<1,00
<i>RS.09_2</i>	3,84	1,98	3,63	154,9	6,3	<1,00
<i>RS.09_3</i>	3,86	1,99	3,62	154,9	6,3	<1,00
<i>RS.10_1</i>	4,1	1,89	3,87	165,7	6,02	<1,00
<i>RS.10_2</i>	4,12	1,92	3,88	165,7	6,07	<1,00
<i>RS.10_3</i>	4,1	1,92	3,87	165,5	6,05	<1,00

Tabela 33: Ensaios preliminares utilizando metodologias para o sedimento do Porto de Salvador, em triplicata.

Metodologia		Pb	Cd	Zn	Ni	Cu
HNO₃ + H₂O₂	Teste 1	18,45	<0,03	69,8	19,02	82,78
	Teste 2	18,43	<0,03	69,9	19,06	82,8
	Teste 3	18,42	<0,03	69,9	19,03	82,77
	Média	18,43	-	69,87	19,04	82,78
	Desvio	0,02	-	0,06	0,02	0,02
	Int. Conf.	0,04	-	0,14	0,05	0,04
HCl 6M	Teste 1	18,29	<0,03	26,61	13,78	56,15
	Teste 2	18,27	<0,03	26,63	13,76	56,13
	Teste 3	18,29	<0,03	26,61	13,7	56,1
	Média	18,28	-	26,62	13,75	56,13
	Desvio	0,01	-	0,01	0,04	0,03
	Int. Conf.	0,03	-	0,03	0,10	0,06

Tabela 34: Concentração de metais em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (peso seco). (1ª Campanha).

<i>Amostra</i>	EXTRAÇÃO SEDIMENTO HCl 6M (μgL^{-1})					ANALITO EM BASE SECA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>
<i>RS.01_1</i>	1,5	178,2	54,3	3,6	1,0	0,22	25,95	7,91	0,52	0,15
<i>RS.01_2</i>	1,6	178,2	54,3	3,5	1,0	0,22	23,95	7,30	0,47	0,13
<i>RS.01_3</i>	1,6	178,0	54,5	3,5	1,0	0,22	23,99	7,34	0,47	0,13
<i>RS.02_1</i>	1,9	156,2	43,2	6,7	1,0	0,23	18,96	5,24	0,81	0,12
<i>RS.02_2</i>	1,6	156,3	43,0	6,9	1,0	0,17	16,63	4,57	0,73	0,11
<i>RS.02_3</i>	2,0	156,3	43,2	6,9	1,0	0,25	19,65	5,43	0,87	0,13
<i>RS.03_1</i>	2,2	5,8	465,3	5,7	1,0	0,27	0,72	58,06	0,71	0,12
<i>RS.03_2</i>	2,2	5,8	465,3	5,6	1,0	0,33	0,87	69,77	0,84	0,15
<i>RS.03_3</i>	2,3	5,8	465,7	5,7	1,0	0,29	0,74	59,18	0,72	0,13
<i>RS.04_1</i>	4,9	3,1	438,9	5,3	1,2	0,60	0,38	53,66	0,65	0,010
<i>RS.04_2</i>	5,0	2,9	438,7	5,4	1,1	0,60	0,35	52,71	0,65	0,009
<i>RS.04_3</i>	4,6	3,0	438,7	5,4	0,99	0,58	0,38	55,19	0,68	0,008
<i>RS.05_1</i>	62,4	11,8	1373,8	4,9	1,3	7,75	1,46	170,55	0,61	0,003
<i>RS.05_2</i>	62,4	11,6	1373,5	5,1	1,0	8,47	1,57	186,43	0,69	0,002
<i>RS.05_3</i>	62,7	11,8	1373,7	4,8	1,2	7,18	1,35	157,37	0,55	0,003
<i>RS.06_1</i>	58,9	19,6	1348,5	4,4	1,1	8,10	2,70	185,54	0,61	0,003
<i>RS.06_2</i>	58,7	19,6	1348,3	4,5	1,1	7,85	2,62	180,21	0,60	0,003
<i>RS.06_3</i>	58,7	19,3	1348,3	4,4	1,0	7,22	2,37	165,87	0,54	0,003
<i>RS.07_1</i>	69,8	247,2	121,4	12,1	4,2	9,41	33,33	16,37	1,63	0,124
<i>RS.07_2</i>	71,2	247,0	121,7	11,8	4,3	8,69	30,13	14,85	1,44	0,141
<i>RS.07_3</i>	71,3	247,0	120,9	12,0	4,6	9,53	33,03	16,17	1,60	0,136
<i>RS.08_1</i>	159,3	892,0	144,7	16,4	6,8	16,81	94,13	15,27	1,73	0,172
<i>RS.08_2</i>	159,3	892,0	144,3	16,5	6,8	20,82	116,60	18,86	2,16	0,139
<i>RS.08_3</i>	159,0	893,1	144,3	16,0	6,7	22,74	127,75	20,64	2,29	0,126
<i>RS.09_1</i>	199,5	906,5	183,6	17,6	8,3	34,73	157,80	31,96	3,06	0,151
<i>RS.09_2</i>	199,7	906,4	183,6	17,5	8,0	38,52	174,82	35,41	3,38	0,153
<i>RS.09_3</i>	201,3	906,5	183,9	17,3	8,3	34,93	157,29	31,91	3,00	0,148
<i>RS.10_1</i>	200,5	882,1	179,9	18,1	8,9	35,37	155,61	31,74	3,19	0,173
<i>RS.10_2</i>	200,7	882,3	179,3	18,1	8,9	34,10	149,91	30,46	3,08	0,206
<i>RS.10_3</i>	201,1	882,3	179,8	18,3	8,9	32,51	142,64	29,07	2,96	0,198

Tabela 35: Concentração de metais em sedimentos do rio Subaé, em triplicata (peso seco). (2ª Campanha).

<i>Amostra</i>	AMOSTRAS EXTRAÇÃO SEDIMENTO HCl 6M ($\mu\text{g L}^{-1}$)						ANALITO EM BASE SECA ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>As</i>
<i>RS.01_1</i>	4,5	0,017	426,0	169,7	8,3	6,6	0,81	0,003	76,68	30,55	1,49	1,19
<i>RS.01_2</i>	4,8	0,017	379,0	150,8	9,2	9,8	0,66	0,002	51,90	20,65	1,26	1,34
<i>RS.01_3</i>	4,3	0,018	422,0	153,2	8,5	8,7	0,52	0,002	51,34	18,64	1,03	1,06
<i>RS.02_1</i>	5,8	0,017	508,0	75,3	6,1	5,6	0,78	0,002	67,88	10,06	0,82	0,75
<i>RS.02_2</i>	8,2	0,039	412,0	108,1	6,9	6,2	1,11	0,005	55,76	14,63	0,93	0,84
<i>RS.02_3</i>	6,9	0,039	471,0	92,8	6,0	5,8	0,89	0,005	60,97	12,01	0,78	0,75
<i>RS.03_1</i>	1,6	0,044	7,2	994,6	3,2	6,1	0,22	0,006	1,01	139,54	0,45	0,86
<i>RS.03_2</i>	4,9	0,043	11,0	1025,3	3,6	4,4	0,74	0,006	1,65	154,13	0,54	0,67
<i>RS.03_3</i>	4,0	0,043	8,9	1005,1	3,8	4,9	0,51	0,005	1,13	127,97	0,48	0,62
<i>RS.04_1</i>	1,6	0,430	6,5	992,7	2,4	5,6	0,20	0,054	0,81	123,81	0,30	0,70
<i>RS.04_2</i>	6,9	0,480	9,2	1014,3	2,9	2,4	0,96	0,067	1,29	141,88	0,40	0,33
<i>RS.04_3</i>	5,0	0,480	7,5	999,2	2,7	3,8	0,74	0,071	1,12	148,38	0,39	0,56
<i>RS.05_1</i>	82,3	0,310	24,9	2402,0	6,6	1,0	12,22	0,046	3,70	356,52	0,98	0,15
<i>RS.05_2</i>	89,7	0,320	27,1	2432,0	6,9	1,0	12,00	0,043	3,63	325,36	0,93	0,13
<i>RS.05_3</i>	86,2	0,350	26,8	2429,0	6,9	1,0	10,78	0,044	3,35	303,91	0,86	0,13
<i>RS.06_1</i>	85,2	0,310	33,6	2540,0	10,5	1,0	12,24	0,045	4,83	364,77	1,51	0,14
<i>RS.06_2</i>	89,7	0,310	31,5	2534,0	6,9	1,0	14,48	0,050	5,08	408,98	1,11	0,16
<i>RS.06_3</i>	87,5	0,280	32,8	2538,0	8,3	1,0	12,75	0,041	4,78	369,73	1,21	0,15
<i>RS.07_1</i>	115,7	0,110	924,0	167,7	14,0	6,6	15,93	0,015	127,19	23,08	1,93	0,91
<i>RS.07_2</i>	111,8	0,100	880,0	162,0	13,6	2,6	16,02	0,014	126,13	23,22	1,95	0,37
<i>RS.07_3</i>	117,2	0,140	914,8	161,3	13,4	4,6	15,31	0,018	119,48	21,07	1,75	0,60
<i>RS.08_1</i>	279,7	0,180	1045,9	198,2	21,9	8,9	34,57	0,022	129,27	24,50	2,71	1,10
<i>RS.08_2</i>	284,2	0,190	1051,6	195,4	20,6	9,2	39,38	0,026	145,70	27,07	2,85	1,27
<i>RS.08_3</i>	281,0	0,220	1049,2	197,3	20,9	10,1	35,50	0,028	132,56	24,93	2,64	1,28
<i>RS.09_1</i>	299,1	0,240	1055,8	201,0	22,3	11,6	38,72	0,031	136,69	26,02	2,89	1,50
<i>RS.09_2</i>	302,8	0,250	1053,0	199,7	23,4	10,9	41,12	0,034	143,00	27,12	3,18	1,48
<i>RS.09_3</i>	300,3	0,280	1048,9	200,0	21,9	11,8	38,50	0,036	134,46	25,64	2,81	1,51
<i>RS.10_1</i>	496,4	0,090	1053,0	196,3	20,6	10,3	55,10	0,010	116,89	21,79	2,29	1,14
<i>RS.10_2</i>	499,7	0,110	1072,6	199,6	22,9	11,7	70,42	0,016	151,16	28,13	3,23	1,65
<i>RS.10_3</i>	489,9	0,080	1060,9	201,4	20,7	11,2	68,58	0,011	148,51	28,19	2,90	1,57

Tabela 36: Determinação da concentração de sulfetos nas extrações AVS-SEM, em triplicata (1ª Campanha)

Amostra	S ² (µg×L ⁻¹)	Massa de sedimento (g)	Volume do extrato (L)	S ² (base Úmida) (µg·g ⁻¹)	UT (%)	S ² (base seca) (µg·g ⁻¹)	S ² (base seca) (µmol·g ⁻¹)
RS.01_1	230,90	2,1567	0,10	10,71	20,3982	13,45	0,17
RS.01_2	222,10	2,3022	0,10	9,65	19,2069	11,94	0,15
RS.01_3	227,00	2,2798	0,10	9,96	18,6220	12,24	0,16
RS.02_1	391,20	2,5647	0,10	15,25	19,6922	18,99	0,24
RS.02_2	372,80	2,9487	0,10	12,64	20,3090	15,86	0,20
RS.02_3	386,00	2,4769	0,10	15,58	19,7280	19,41	0,25
RS.03_1	283,30	2,5968	0,10	10,91	22,8519	14,14	0,18
RS.03_2	283,00	2,1658	0,10	13,07	23,0146	16,97	0,22
RS.03_3	283,50	2,5871	0,10	10,96	23,9628	14,41	0,18
RS.04_1	400,00	2,6798	0,10	14,93	23,6883	19,56	0,25
RS.04_2	497,00	2,6987	0,10	18,42	22,8986	23,89	0,31
RS.04_3	403,00	2,6083	0,10	15,45	23,8134	20,28	0,26
RS.05_1	389,60	2,6398	0,10	14,76	23,7163	19,35	0,25
RS.05_2	389,64	2,4658	0,10	15,80	25,3045	21,15	0,27
RS.05_3	389,68	2,9175	0,10	13,36	25,2003	17,86	0,23
RS.06_1	902,51	2,6972	0,10	33,46	32,6329	49,67	0,64
RS.06_2	902,02	2,5576	0,10	35,27	26,8673	48,23	0,62
RS.06_3	902,46	2,7825	0,10	32,43	26,9646	44,41	0,57
RS.07_1	723,67	2,5729	0,10	28,13	27,9283	39,03	0,50
RS.07_2	723,88	2,8617	0,10	25,30	28,3846	35,32	0,45
RS.07_3	723,46	2,5873	0,10	27,96	27,7361	38,69	0,50
RS.08_1	3833,99	2,9472	0,10	130,09	19,6129	161,83	2,07
RS.08_2	3837,99	2,3756	0,10	161,56	19,4949	200,68	2,57
RS.08_3	3838,02	2,1756	0,10	176,41	19,6665	219,60	2,81
RS.09_1	4383,32	2,1872	0,10	200,41	34,3375	305,21	3,91
RS.09_2	4383,32	2,1365	0,10	205,16	39,3318	338,17	4,33
RS.09_3	4383,34	2,1746	0,10	201,57	33,7432	304,23	3,90
RS.10_1	7643,36	2,2230	0,10	343,83	36,2519	539,36	6,91
RS.10_2	7643,27	2,4726	0,10	309,12	40,4920	519,46	6,66
RS.10_3	7643,36	2,4862	0,10	307,43	37,8022	494,28	6,33

Tabela 37: Determinação da concentração de sulfetos nas extrações AVS-SEM, em triplicata (2ª Campanha)

Amostra	S ⁻² (µg×L ⁻¹)	Massa de sedimento (g)	Volume do extrato (L)	S ⁻² (base Úmida) (µg·g ⁻¹)	UT (%)	S ⁻² (base seca) (µg·g ⁻¹)	S ⁻² (base seca) (µmol·g ⁻¹)
RS.01_1	163,10	2,3318	0,10	6,99	40,4391	11,74	0,15
RS.01_2	143,90	2,3642	0,10	6,09	22,7793	7,88	0,10
RS.01_3	161,10	2,3298	0,10	6,91	11,7911	7,84	0,10
RS.02_1	143,00	2,3622	0,10	6,05	20,7969	7,64	0,10
RS.02_2	138,00	2,3587	0,10	5,85	21,6908	7,47	0,10
RS.02_3	145,00	2,3631	0,10	6,14	18,2754	7,51	0,10
RS.03_1	175,00	2,3598	0,10	7,42	24,4904	9,82	0,13
RS.03_2	189,00	2,3607	0,10	8,01	29,5552	11,37	0,15
RS.03_3	203,00	2,3612	0,10	8,60	16,8404	10,34	0,13
RS.04_1	458,00	2,3486	0,10	19,50	14,6510	22,85	0,29
RS.04_2	448,00	2,3474	0,10	19,08	23,8624	25,07	0,32
RS.04_3	483,00	2,3506	0,10	20,55	28,3784	28,69	0,37
RS.05_1	1896,35	2,3502	0,10	80,69	28,3322	112,59	1,44
RS.05_2	1892,04	2,3511	0,10	80,47	20,5181	101,25	1,30
RS.05_3	1895,12	2,3517	0,10	80,59	15,0338	94,84	1,22
RS.06_1	1185,30	2,3659	0,10	50,10	26,4200	68,09	0,87
RS.06_2	1183,60	2,3647	0,10	50,05	34,4958	76,41	0,98
RS.06_3	1184,60	2,3638	0,10	50,11	27,4010	69,03	0,88
RS.07_1	1269,89	2,3698	0,10	53,59	23,3638	69,92	0,90
RS.07_2	1270,87	2,3677	0,10	53,68	26,3340	72,86	0,93
RS.07_3	1265,35	2,3653	0,10	53,50	19,0766	66,11	0,85
RS.08_1	4266,80	2,3694	0,10	180,08	14,6325	210,95	2,70
RS.08_2	4266,80	2,3687	0,10	180,13	23,8248	236,47	3,03
RS.08_3	4269,80	2,3690	0,10	180,24	16,4736	215,78	2,77
RS.09_1	6740,10	2,3598	0,10	285,62	18,1716	349,05	4,47
RS.09_2	6737,10	2,3607	0,10	285,39	22,0198	365,97	4,69
RS.09_3	6739,79	2,3619	0,10	285,35	17,4306	345,59	4,43
RS.10_1	9245,00	2,3654	0,10	390,84	4,7888	410,50	5,26
RS.10_2	9246,00	2,3649	0,10	390,97	24,9890	521,21	6,68
RS.10_3	9244,00	2,3640	0,10	391,03	24,4522	517,60	6,63

Tabela 38: Biodisponibilidade para elementos tóxicos na bacia hidrográfica do rio Subaé.

Estação	Sulfeto (mg kg ⁻¹)	Cádmio (mg kg ⁻¹)	Chumbo (mg kg ⁻¹)	Zinco (mg kg ⁻¹)	Cobre (mg kg ⁻¹)	Níquel (mg kg ⁻¹)	CO (%)	[SEM] (μmol g ⁻¹)	[AVS] (μmol g ⁻¹)	[SEM]-[AVS]	[SEM]/[AVS]
RS.01*	12,54	<0,03	0,22	7,52	24,63	0,49	0,68	0,51	0,37	0,14	1,39
RS.02*	18,09	<0,03	0,22	5,08	18,41	0,80	1,16	0,38	0,53	-0,15	0,72
RS.03*	15,18	<0,03	0,30	62,34	0,78	0,76	1,13	0,98	0,45	0,53	2,20
RS.04*	21,24	<0,03	0,59	53,85	0,37	0,66	0,85	0,84	0,62	0,22	1,35
RS.05*	19,45	<0,03	7,80	171,45	1,46	0,62	1,29	2,69	0,57	2,12	4,72
RS.06*	47,43	<0,03	7,72	177,20	2,56	0,58	1,01	2,80	1,39	1,41	2,01
RS.07*	37,68	<0,03	9,21	15,79	32,16	1,56	0,62	0,82	1,11	-0,29	0,74
RS.08*	194,04	<0,03	20,13	18,26	112,83	2,06	0,48	2,19	5,69	-3,51	0,38
RS.09*	315,87	<0,03	36,06	33,09	163,30	3,15	0,53	3,30	9,27	-5,96	0,36
RS.10*	517,70	<0,03	33,99	30,42	149,39	3,08	0,23	3,03	15,19	-12,16	0,20
RS.01#	9,15	0,13	0,96	23,28	59,97	1,26	0,72	1,30	0,27	1,03	4,83
RS.02#	7,54	0,07	0,93	12,24	61,54	0,84	0,98	1,15	0,22	0,92	5,18
RS.03#	7,65	0,09	0,49	140,55	1,26	0,49	1,01	2,18	0,31	1,87	7,07
RS.04#	7,54	0,14	0,63	138,02	1,07	0,37	0,76	2,14	0,75	1,39	2,85
RS.05#	8,27	8,14	11,67	328,60	3,56	0,92	1,23	5,22	3,02	2,21	1,73
RS.06#	9,56	8,83	13,15	381,16	4,90	1,28	0,99	6,07	2,09	3,98	2,91
RS.07#	10,51	12,26	15,75	22,46	124,27	1,88	0,80	2,46	2,04	0,41	1,20
RS.08#	14,85	12,66	36,48	25,50	135,84	2,73	0,25	2,80	6,49	-3,69	0,43
RS.09#	19,42	13,41	39,45	26,26	138,05	2,96	0,60	2,87	10,37	-7,51	0,28
RS.10#	25,53	12,98	64,70	26,04	138,85	2,80	0,11	2,99	14,18	-11,18	0,21

Legenda: *(asterisco): chuvoso / # (sustenido): estiagem